



**HAL**  
open science

# Conception de polyoxométallates amphiphiles pour la catalyse d'oxydation en microémulsion

Vincent Jallet

► **To cite this version:**

Vincent Jallet. Conception de polyoxométallates amphiphiles pour la catalyse d'oxydation en microémulsion. Chimie organique. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2014. Français. NNT : 2014PA066275 . tel-01090259

**HAL Id: tel-01090259**

**<https://theses.hal.science/tel-01090259>**

Submitted on 3 Dec 2014

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie

École doctorale de Chimie Moléculaire de Paris Centre - ED 406

*Institut Parisien de Chimie Moléculaire / Équipe E-POM*

## **Conception de polyoxométallates amphiphiles pour la catalyse d'oxydation en microémulsion**

Par M. Vincent JALLET

Thèse de doctorat de Chimie moléculaire

Dirigée par le professeur Anna Proust

Présentée et soutenue publiquement le 15 octobre 2014

Devant un jury composé de :

Pr. Werner KUNZ	Université de Regensburg	Rapporteur
Pr. Rinaldo POLI	ENSIACET Toulouse	Rapporteur
Pr. Véronique NARDELLO-RATAJ	Université de Lille 1	Examinatrice
Pr. Emmanuel CADOT	Université de Versailles	Examineur
Pr. Franck LAUNAY	Université Paris 6	Examineur
Pr. Anna PROUST	Université Paris 6	Directrice de thèse
Dr. Geoffroy GUILLEMOT	Université Paris 6	Co-encadrant



## Remerciements

Je souhaiterais tout d'abord remercier Anna Proust d'avoir accepté de diriger ma thèse tout au long de ces trois années et d'avoir toujours su faire preuve d'une exigence et d'une perspicacité soutenues. Je remercie également Geoffroy Guillemot de m'avoir encadré (parfois de près) durant ces trois ans. J'aimerais les remercier d'avoir essayé de me supporter au quotidien.

Je voudrais ensuite remercier les professeurs Werner Kunz et Rinaldo Poli d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce manuscrit. Et également les professeurs Véronique Nardello-Rataj, Emmanuel Cadot et Franck Launay d'en être les examinateurs. J'espère que ce manuscrit remplira leurs exigences de sérieux et de qualité.

Mes remerciements vont également aux membres passés et présents de l'équipe E-POM pour leur gentillesse et leur disponibilité. Ainsi, en plus d'Anna et de Geoffroy, je remercie Florence (pour les expériences d'AFM), Séverine (pour prendre soin du laboratoire et pour la préparation de précurseurs), Richard (pour sa bonne humeur et son aide), Guillaume (pour ses aides nombreuses), Sébastien, Ludovic, Pierre, René, Valérie, Bernard et les doctorants de l'équipe : mon petit Corentin, Marcelo, Qirong, Pierre et Elodie. Et je remercie également les stagiaires que j'ai eu la joie et le bonheur d'encadrer : Thibault Fogeron, Nora Karaoun et Aïda Mascret. Parmi les anciens membres du laboratoire, j'ai une pensée particulièrement pour Benjamin en raison de sa gentillesse et de certains fous rires mémorables. Je salue également les autres membres de l'IPCM et particulièrement les inorganiciens du 4<sup>ème</sup> étage. J'ai été très touché que tous les membres du laboratoire aient tant fait honneur à mes humbles préparations culinaires.

Ce projet de recherche n'aurait pas pu voir le jour sans des collaborations avec différentes équipes. Notamment, je salue l'engagement de Véronique Nardello-Rataj qui a porté ce projet ANR (à bout de bras) pendant près de quatre ans. Et je la remercie, ainsi que son doctorant Adrien Mouret, pour leur aide lors des études de réactions de catalyse et de formation des microémulsions au cours de plusieurs séjours de recherche que j'ai effectué à Lille. Après, je remercie l'équipe de l'ICSM pour son aide dans l'acquisition et le traitement des données de physico-chimie, et notamment : Pierre Bauduin, Jonathan Lai, Luc Girard et Olivier Diat.

L'aide de nombreuses personnes au sein de l'IPCM ou d'ailleurs a également été très profitable pour effectuer des analyses. J'aimerais tout particulièrement remercier Elsa Caytan pour son dévouement et son aide répétés durant les analyses de RMN, et notamment pour le développement de nouvelles séquences RMN. Je remercie également Geoffrey Gontard d'accepter de changer si souvent et sans râler les sondes RMN, même le vendredi en fin d'après-midi. Lise-Marie Chamoreau a permis de réaliser la structure DRX de ce manuscrit et je l'en remercie. Les expériences de spectrométrie de masse ont été effectuées par Jean Boulicault et Sandra Alvès de l'IPCM. Que grâce leur soit rendue ! Mes remerciements vont également à Omar pour le soin qu'il porte à la chromatographie gazeuse. Je souhaite également remercier Delphine Talbot du laboratoire Phénix pour les analyses d'absorption atomique qui ont été cruciales dans la caractérisation des composés. Mes remerciements vont aussi à Marie-Françoise Bricot de l'ICSN pour les analyses élémentaires. Je voudrais remercier Stéphanie Poupat pour toutes les réparations effectuées sur la verrerie et, *last but not the least*, l'infirmerie de l'UPMC que j'ai beaucoup côtoyé et dont les infirmières n'ont plus besoin de me demander mon nom...

Mes remerciements vont également à Marc Petit et Julie Oble de mon comité de suivi à qui j'ai présenté mes résultats et qui m'ont suggéré des idées pertinentes.

J'aimerais également adresser mes remerciements aux membres des anciens laboratoires dans lesquels j'ai travaillé, et notamment Matthieu (la tornade), Ludo et Élo, et Anny et Hiro pour leur gentillesse et leur disponibilité.

Enfin, je voudrais finir en remerciant les personnes qui m'ont soutenu et m'ont influencé durant ces trois années et avant. Je pense notamment à Nathalie B. (pour la clarté de ses explications), Pascal G., Raymond D. (pour son engagement et sa bonté vigoureuse !) ma famille (et notamment ma grand-mère), mes amis (dont Émilie, Fatou (Big up !), Anna, Sonia, Mimi-ちゃん, Maria, ...) et toutes les personnes qui me sont proches et auxquelles je tiens.

## Table des matières

<i>Remerciements</i> .....	3
<i>Table des matières</i> .....	5
<i>Liste des abréviations</i> .....	11
<b>Introduction générale</b> .....	<b>13</b>
<b>Chapitre introductif</b> .....	<b>17</b>
<i>A. Les Polyoxométallates, des oxydes moléculaires fonctionnalisables</i> .....	<i>19</i>
<i>I. Introduction générale aux polyoxométallates</i> .....	<i>19</i>
<i>1°) Historique</i> .....	<i>20</i>
<i>2°) Isomérisation</i> .....	<i>21</i>
<i>3°) POMs lacunaires</i> .....	<i>21</i>
<i>4°) Caractérisation des POMs</i> .....	<i>22</i>
<i>5°) Propriétés des POMs</i> .....	<i>23</i>
<i>II. Mise en forme des polyoxométallates</i> .....	<i>23</i>
<i>1°) Dispersion au sein de polymères conducteurs</i> .....	<i>23</i>
<i>2°) Dépôts couche-par-couche (Layer-by-Layer : LbL)</i> .....	<i>24</i>
<i>3°) Couches de Langmuir-Blodgett</i> .....	<i>24</i>
<i>4°) Surfactant Encapsulated Clusters (Assemblages encapsulés dans des tensioactifs)</i> .....	<i>25</i>
<i>III. Fonctionnalisation des polyoxométallates</i> .....	<i>26</i>
<i>1°) Principes de la fonctionnalisation des POMs</i> .....	<i>26</i>
<i>2°) Les principales fonctions greffables sur les polyoxométallates de type Linqvist et Anderson</i> .....	<i>26</i>
<i>3°) Les principales fonctions greffables sur les polyoxométallates de type Keggin et Dawson</i> .....	<i>27</i>
<i>4°) Post-fonctionnalisation des POMs hybrides</i> .....	<i>31</i>
<i>5°) Applications des POMs fonctionnalisés</i> .....	<i>32</i>
<i>B. Les tensioactifs et les émulsions</i> .....	<i>35</i>
<i>I. Les tensioactifs : des molécules amphiphiles capables d'abaisser les tensions surfaciques et interfaciales</i> .....	<i>35</i>

1°) Généralités relatives aux tensioactifs.....	35
2°) Structure et classement des tensioactifs .....	36
3°) Applications industrielles des tensioactifs.....	39
4°) Recherche académique d'applications innovantes des tensioactifs.....	40
II. Agrégation des tensioactifs dans l'eau : formation spontanée d'assemblages.....	43
1°) Agrégation des tensioactifs.....	45
2°) Structure des agrégats.....	46
III. Les émulsions .....	48
1°) Macroémulsions .....	49
2°) Miniémulsions .....	49
3°) Microémulsions.....	50
IV. Les tensioactifs à base de POMs hybrides .....	57
1°) Tensioactifs classiques .....	57
2°) Tensioactifs bicaténaires de type organique-inorganique-organique.....	60
3°) Tensioactifs bolaformes.....	61
4°) Assemblages polymériques.....	62
C. La catalyse d'oxydation par les polyoxométallates.....	65
I. Généralités concernant la catalyse d'oxydation .....	65
1°) Les principaux oxydants en catalyse d'oxydation .....	65
2°) Les métaux et l'eau oxygénée.....	66
3°) Les milieux réactionnels .....	67
II. La catalyse d'oxydation par les espèces peroxométalliques.....	68
1°) Mécanisme de réaction entre un métal d <sup>0</sup> et le peroxyde d'hydrogène .....	68
2°) Les peroxomolybdates.....	69
3°) Les peroxotungstates.....	69
III. La catalyse d'oxydation par les polyoxométallates.....	72
1°) Réactivité des POMs lacunaires.....	72
2°) Réactivité des POMs substitués avec des métaux de transition.....	73
4°) Réactivité en émulsion des POMs associés à des contre-ions amphiphiles.....	75
5°) Réactivité des POMs fonctionnalisés.....	77
Conclusion du chapitre introductif.....	79

## Chapitre 2 : Synthèse et caractérisation des polyoxométallates amphiphiles ... 81

<i>Introduction</i> .....	83
<i>I. Fonctionnalisation des POMs lacunaires par les organosilanes</i> .....	84
1°) <i>Rappels bibliographiques</i> .....	84
2°) <i>Synthèse des composés organosilylés à base de <math>[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{8-}</math></i> .....	86
3°) <i>Synthèse des composés organosilylés à base de <math>[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}</math></i> .....	88
<i>II. Fonctionnalisation des POMs lacunaires par les acides alkylphosphoniques</i> .....	90
1°) <i>Rappels bibliographiques</i> .....	90
2°) <i>Synthèse avec agents de transfert de phase</i> .....	91
3°) <i>Synthèse sans agent de transfert de phase</i> .....	104
4°) <i>Contrôle de la solubilité des POMs amphiphiles par modulation des contre-ions</i> .....	109
<i>Conclusion du chapitre 2</i> .....	115

## Chapitre 3 : Étude de l'activité catalytique des polyoxométallates amphiphiles en phase homogène..... 117

<i>Introduction</i> .....	119
<i>I. Réactivité des POMs lacunaires</i> .....	120
<i>Introduction</i> .....	120
1°) <i>Étude bibliographique de la réactivité du catalyseur <math>[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{8-}</math></i> .....	120
2°) <i>Activité catalytique de <math>(\text{TBA})_4[\gamma\text{-H}_4\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}]</math> dans l'acétonitrile en présence d'eau</i> .....	124
3°) <i>Activité catalytique de <math>(\text{TBA})_4[\gamma\text{-H}_4\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}]</math> au sein de solvants organiques variés</i> .....	125
<i>II. Activité catalytique des POMs fonctionnalisés dans l'acétonitrile</i> .....	126
1°) <i>Étude bibliographique de la réactivité des POMs fonctionnalisés</i> .....	127
2°) <i>Réactivité des POMs amphiphiles phosphotungstiques</i> .....	128
3°) <i>Réactivité des POMs amphiphiles silicotungstiques</i> .....	130
<i>Discussion-conclusion</i> .....	138
<i>III. Réactivité des POMs amphiphiles dans les solvants "verts"</i> .....	140
1°) <i>Réactivité des POMs silicotungstiques phosphonylés dans différents solvants</i> .....	140
2°) <i>Réactivité dans les alcools</i> .....	141
3°) <i>Réactivité dans deux solvants verts : le MTBE et l'AcOtBu</i> .....	143
<i>Conclusion du chapitre 3</i> .....	148

## **Chapitre 4 : Agrégation des polyoxométallates amphiphiles en solution aqueuse et formation de films de Langmuir ..... 149**

<i>Introduction</i> .....	151
<i>I. Agrégation des tensioactifs à base de POMs dans les solutions aqueuses</i> .....	151
1°) <i>Rappels sur les agrégats formés en solution aqueuse</i> .....	151
2°) <i>Rappel de l'importance des contre-ions sur la solubilité des POMs</i> .....	153
3°) <i>Formation de micelles par les POMs amphiphiles</i> .....	154
4°) <i>Formation de vésicules par les POMs amphiphiles</i> .....	155
5°) <i>La stabilité des POMs hybrides</i> .....	158
<i>II. Comportement des POMs amphiphiles <math>Na_6[\alpha\text{-A-SiW}_9O_{34}(C_nH_{2n+1}PO)_2]</math> en solution aqueuse.</i>	158
1°) <i>Formation d'assemblages en solution aqueuse par <math>Na_6[\alpha\text{-A-SiW}_9O_{34}(C_nH_{2n+1}PO)_2]</math></i> .....	159
2°) <i>Vieillessement d'une solution aqueuse de <math>Na_6[\alpha\text{-A-SiW}_9O_{34}(C_8H_{17}PO)_2]</math></i> .....	162
3°) <i>Influence du pH sur la stabilité de <math>Na_6[\alpha\text{-A-SiW}_9O_{34}(C_8H_{17}PO)_2]</math> en solution aqueuse</i> .....	165
<i>III. Comportement des POMs amphiphiles <math>K_3H[\gamma\text{-SiW}_{10}O_{36}(C_nH_{2n+1}PO)_2]</math> en solution aqueuse...</i>	168
1°) <i>Formation d'assemblages en solution aqueuse par <math>K_3H[\gamma\text{-SiW}_{10}O_{36}(C_nH_{2n+1}PO)_2]</math></i> .....	168
2°) <i>Vieillessement de solutions aqueuses de <math>K_3H[\gamma\text{-SiW}_{10}O_{36}(C_nH_{2n+1}PO)_2]</math></i> .....	174
3°) <i>Influence du pH sur la stabilité des composés <math>K_3H[\gamma\text{-SiW}_{10}O_{36}(C_nH_{2n+1}PO)_2]</math></i> .....	174
<i>IV. Dépôt de films de Langmuir sur une surface d'eau</i> .....	178
1°) <i>Les couches de Langmuir dans la littérature</i> .....	180
2°) <i>Les isothermes de compression obtenus à l'aide des POMs amphiphiles <math>SiW_{10}\text{-PC}_n</math></i> .....	182
3°) <i>Analyse par Brewster Angle Microscopy (BAM)</i> .....	185
4°) <i>Analyse des dépôts par AFM</i> .....	186
<i>Conclusion du chapitre 4</i> .....	187

## **Chapitre 5 : Organisation des polyoxométallates amphiphiles à l'interface eau/huile : obtention d'émulsions et de microémulsions..... 189**

<i>Introduction</i> .....	191
<i>I. Stabilisation d'émulsions avec les POMs amphiphiles</i> .....	192
1°) <i>Recherche des conditions de stabilisation des émulsions</i> .....	192
2°) <i>Stabilité des émulsions</i> .....	195
3°) <i>Entraînement micellaire d'un colorant organique</i> .....	195

II. Stabilisation de microémulsions avec les POMs amphiphiles.....	196
1°) Recherche des conditions de stabilisation des microémulsions.....	196
2°) Caractérisation et stabilité des microémulsions.....	199
IV. Réactivité des POMs amphiphiles en microémulsion .....	207
Conclusion du chapitre 5.....	208
<b>Conclusion générale et perspectives .....</b>	<b>209</b>
<b>Bibliographie .....</b>	<b>213</b>
<b>Annexes.....</b>	<b>221</b>
<i>Annexe A. Méthodes d'analyse.....</i>	<i>221</i>
1°) RMN.....	221
2°) Infra-rouge.....	221
3°) Spectrométrie de masse.....	221
4°) Absorption atomique.....	221
5°) Analyses élémentaires.....	221
6°) Conductivité.....	222
7°) Chromatographie gazeuse .....	222
8°) SAXS.....	222
9°) Langmuir-Blodgett.....	222
<i>Annexe B. Caractérisation des agrégats en solution aqueuse et des microémulsions</i> .....	<i>224</i>
I. Présentations des techniques de caractérisation.....	224
1°) Techniques de diffusion.....	224
2°) Techniques de visualisation.....	228
3°) Techniques standard de physicochimie.....	229
4°) Analyse chimique en solution par RMN .....	231
II. Étude par SAXS des POMs lacunaires en solution aqueuse - mise au point d'une méthode d'étalonnage.....	233
1°) Mise au point d'une méthode d'étalonnage optimale.....	234
2°) Ajout de sel.....	236

<i>Annexe C. Partie expérimentale</i> .....	238
1°) Synthèse de $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{PO})_2]^{4-}$ (1-( $\text{C}_n$ ) <sub>2</sub> ).....	238
2°) Synthèse de $[\alpha\text{-A-SiW}_9\text{O}_{34}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{PO})_2]^{6-}$ (2-( $\text{C}_n$ ) <sub>2</sub> ).....	241
3°) Synthèse de $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{Si})_2\text{O}]^{3-}$ .....	243
4°) Synthèse de $[\alpha\text{-A-PW}_9\text{O}_{34}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{PO})_2]^{5-}$ .....	243
<i>Annexe D. Étude RMN DOSY <sup>1</sup>H sur les dérivés <math>X_4[\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}(\text{OPC}_n\text{H}_{2n+1})_2]</math> (X= TMA, Na, K ; n= 8, 10, 12)</i> .....	243
<i>Annexe E. Publication</i> .....	248

## Liste des abréviations

ACN : acétonitrile  
AcOtBu : Acétate de tertbutyl  
BAM : Brewster Angle Microscopy  
CAC : concentration d'agrégation critique  
CMC : concentration micellaire critique  
DLS : Dynamic Light Scattering (diffusion dynamique de la lumière)  
DMF : N,N-diméthylformamide  
DMSO : diméthylsulfoxyde  
DOSY : Diffusion Ordered Spectroscopy  
DRX : Diffraction des Rayons X  
ESI : électrospray  
HCl : acide chlorhydrique  
HLB : hydrophile-lipophile balance  
IR : Infra-rouge  
KOH : hydroxyde de potassium  
KCl : chlorure de potassium  
MS : Mass Spectrometry (spectrométrie de masse)  
MTBE : Méthyl TertButyl Ether  
NaOH : hydroxyde de sodium  
NaCl : chlorure de sodium  
NMR : *Nuclear Magnetic Resonance*  
p : paramètre d'empilement  
PIT : *phase inversion temperature*  
pH : potentiel hydrogène  
POM : polyoxométallate  
q : vecteur d'onde ( $\text{nm}^{-1}$ )  
RMN : Résonance Magnétique Nucléaire  
SWAXS : *Small (and Wide-) Angle X-ray Scattering* : diffusion des rayons X aux petits (et moyens) angles  
SLS : Static Light Scattering : diffusion statique de la lumière  
SOMO : *single occupied molecular orbital*  
TBA : tétrabutyl ammonium  
TMA : tétraméthylammonium  
TMSP : *transition metal substituted polyoxometalate* : polyoxométallate substitué par des métaux de transition  
TOF : Turn-over frequency  
TON : Turn-over number  
UV : ultra-violet



# Introduction générale



Le développement d'une chimie la plus "verte" possible est l'un des principaux défis industriels du 21<sup>ème</sup> siècle qui conditionnera la poursuite du modèle de société actuel. À défaut d'une adaptation de la production industrielle aux exigences environnementales, sociétales et législatives, l'industrie chimique n'est pas soutenable pour les générations futures. Aujourd'hui, de très nombreuses réactions peuvent être réalisées par les chimistes, et notamment les réactions d'oxydation qui sont à la base de très nombreux procédés industriels. Notamment, les domaines des plastiques, des fibres synthétiques, des médicaments et de la chimie fine nécessitent de transformer des molécules à faible degré d'oxydation issues du pétrole (alcanes, alcènes) en des molécules plus oxydées telles que les cétones, les alcools et les époxydes. Les réactions d'oxydation sont généralement basées sur des processus comportant des métaux toxiques ou des oxydants organiques utilisés en quantités stoechiométriques qui sont peu respectueux de l'environnement. C'est par exemple le cas du chrome qui est encore utilisé pour réaliser des réactions d'oxydation (réactif de Jones, réactif de Collins, ...). Ainsi, la société pousse à effectuer des recherches pour trouver de nouveaux moyens d'oxyder des molécules organiques sans impacter l'environnement de façon excessive. L'une des voies explorées par les chercheurs consiste à diminuer les quantités de métaux utilisées en passant des procédés stoechiométriques aux procédés catalytiques. Au-delà de la préservation de l'environnement, la catalyse est également bénéfique en termes de sécurité et de coûts : elle représente un enjeu industriel fort et nécessite donc une innovation sans cesse renouvelée. Afin de réaliser une réaction d'oxydation, il est nécessaire d'utiliser un oxydant ; les deux oxydants les plus pertinents en termes de chimie verte sont l'oxygène moléculaire  $O_2$  et le peroxyde d'hydrogène  $H_2O_2$  qui représentent l'avantage de transférer une partie importante de leur masse à la molécule oxydée.

Ce travail de recherche doctorale a été financé par l'ANR via le projet *Catasurf* qui vise à développer des tensioactifs catalytiques (*catalytic surfactants*) à base de molybdate  $MoO_4^{2-}$  ou de polyoxométallates associés de façons électrostatique ou covalente à des longues chaînes organiques afin de former des tensioactifs et de permettre la stabilisation de nouveaux systèmes réactionnels de catalyse d'oxydation basés sur les milieux réactionnels innovants que sont les microémulsions, éventuellement en conditions microfluidiques. Ce projet ANR est porté par le professeur Véronique Rataj de l'université Lille 1. Ce projet de recherche doctorale a pour objectif le développement de molécules hybrides amphiphiles composées de polyoxométallates fonctionnalisés de façon covalente avec des chaînes hydrocarbonées.

Le consortium ANR développé entre plusieurs laboratoires a rassemblé les connaissances et les outils nécessaires pour mener à bien une telle étude. L'équipe Édifices Polymétalliques (E-POM) de l'Institut Parisien de Chimie Moléculaire a développé depuis longtemps des compétences reconnues au niveau international dans la synthèse et la fonctionnalisation des polyoxométallates par des groupements électrophiles. Certaines techniques de caractérisation de ces molécules hybrides ont été développées au laboratoire et sont de fait bien maîtrisées. L'élaboration de matériaux et de systèmes innovants à base de polyoxométallates est une préoccupation grandissante de l'équipe E-POM. Le développement de molécules amphiphiles est un domaine nouveau pour le laboratoire qui implique l'étude de l'agrégation en phase aqueuse par des techniques de pointe de diffusion des rayons X et des neutrons qui furent mises à disposition par le laboratoire Ions et Interfaces Actives de l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule (ICSM). La capacité de ces molécules amphiphiles à stabiliser des microémulsions a été étudiée en collaboration avec le laboratoire Chimie Moléculaire et Formulation de l'université Lille 1. Ces

collaborations ont vécu par l'intermédiaire de réunions régulières, de discussions nourries et fructueuses, et grâce à plusieurs séjours de recherche menés aussi bien à Lille qu'à Marcoule.

Le premier chapitre de ce manuscrit de thèse est un chapitre introductif permettant de donner les connaissances de base pour la compréhension des différents domaines abordés dans ce travail de recherche doctorale. La première partie de ce chapitre met en avant la contribution de l'équipe E-POM pour le développement des techniques de fonctionnalisation des polyoxométallates et donne un aperçu des possibilités offertes par ces assemblages inorganiques. La deuxième partie présente le champ des tensioactifs et leur agrégation dans l'eau et dans des mélanges de solvants. La troisième partie traite de la catalyse d'oxydation de substrats organiques catalysée par des métaux  $d^0$  présents dans les complexes organométalliques et les polyoxométallates.

Le deuxième chapitre du manuscrit décrit les synthèses effectuées dans le cadre de ce travail de recherche doctorale. La contribution de l'équipe E-POM dans la fonctionnalisation des polyoxométallates est détaillée dans des parties bibliographiques. Dans la mesure où la détermination de la nature et du nombre des contre-ions est fondamentale pour l'étude des propriétés des tensioactifs, une partie significative de ce chapitre porte sur ces études. La caractérisation des polyoxométallates hybrides par des techniques spectroscopiques est également un élément fondamental de ce chapitre.

Le troisième chapitre du manuscrit développe l'étude des propriétés catalytiques de ces polyoxométallates amphiphiles. La catalyse d'oxydation de substrats organiques est probablement le champ d'applications le plus développé de la chimie des polyoxométallates. Cependant, les polyoxométallates hybrides n'ont à ce jour fait l'objet que de très peu d'études catalytiques. Ce chapitre apporte une contribution au champ de la catalyse d'oxydation par les polyoxométallates. En outre, l'étude de plusieurs structures permet de discuter quant à l'emplacement des sites actifs sur les catalyseurs à base de polyoxométallates. L'utilisation de solvants "verts" a été étudiée et des réactivités particulières ont été observées.

Le quatrième chapitre décrit l'agrégation de ces molécules amphiphiles à base de polyoxométallates. Ce champ disciplinaire est relativement nouveau et l'étude des agrégats formés en solution aqueuse est stimulante. Ainsi, les agrégats obtenus ont été relativement peu étudiés jusqu'à présent, et ce chapitre en présente une étude poussée. Les études physico-chimiques ont également porté sur l'étude de la stabilité de ces polyoxométallates amphiphiles qui n'était que faiblement documentée.

Le cinquième et dernier chapitre de ce manuscrit présente l'élaboration d'émulsions et de microémulsions à l'aide de ces polyoxométallates amphiphiles. Si plusieurs émulsions stabilisées par des polyoxométallates amphiphiles ont déjà été décrites, il n'existe pas à ce jour d'exemple de microémulsion dans la littérature. Les microémulsions étant des milieux réactionnels très performants, la recherche de microémulsion est très pertinente en raison des applications industrielles potentielles. L'utilisation de ces microémulsions pour la catalyse d'oxydation de substrats organiques est développée à la fin de ce chapitre.

## Chapitre introductif

*Les polyoxométallates, des oxydes moléculaires  
fonctionnalisables*

*Les tensioactifs et les émulsions*

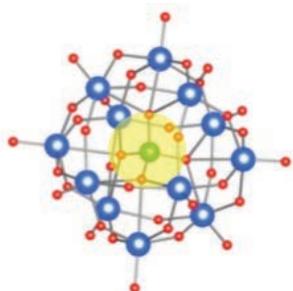
*La catalyse d'oxydation par les polyoxométallates*



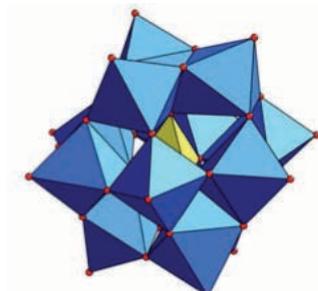
## A. Les Polyoxométallates, des oxydes moléculaires fonctionnalisables

### I. Introduction générale aux polyoxométallates

Les polyoxométallates (POMs) sont des assemblages moléculaires constitués de plusieurs atomes de métaux de transition des colonnes V et VI à haut degré d'oxydation situés au centre d'octaèdres de ligands oxo ( $O^{2-}$ ). Il existe une grande diversité de structures disponibles classées au sein de plusieurs familles. Les types structuraux les plus étudiés sont les types Linqvist, Anderson, Keggin et Dawson. Les POMs peuvent être dessinés en représentation 'boules et bâtons' ou en représentation polyédrique. Pour une meilleure visualisation, la représentation polyédrique est généralement privilégiée. Certains de ces POMs sont constitués uniquement de cations métalliques et d'atomes d'oxygène et sont qualifiés d'isopolyoxométallates ; c'est notamment le cas des hexamétallates à structure de Linqvist. D'autres structures, plus complexes, sont organisées autour d'un tétraèdre central  $XO_4$  contenant un élément métallique ( $Co^{III}$ ,  $Cu^I$ , ...) ou plus généralement non-métallique ( $P^V$ ,  $Si^{IV}$ , ...) ; ces structures sont qualifiées d'hétéropolyoxométallates et sont principalement représentées par les types Anderson, Keggin et Dawson.<sup>[1]</sup>



Représentation  
boules et bâtons



Représentation  
polyédrique

Figure 1 : Représentations boules et bâtons et polyédrique d'un POM à structure de Keggin, de formule  $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$

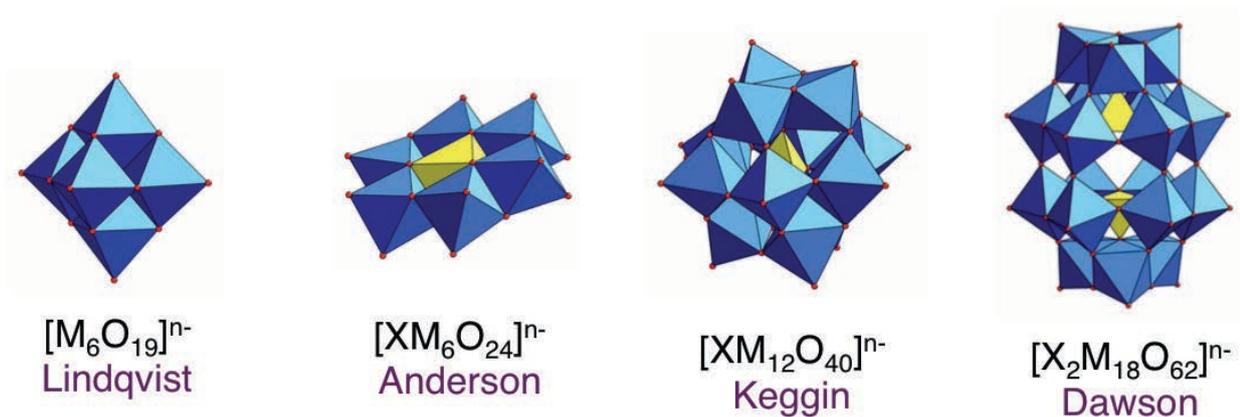


Figure 2 : Représentations polyédriques des quatre principales familles de POMs.

Dans les POMs, les orbitales d des cations métalliques sont vides, ce qui permet l'établissement de liaisons  $\pi$  avec les atomes d'oxygène terminaux à la surface et une polarisation de la liaison vers le cation métallique. La densité électronique des atomes d'oxygène impliqués dans des liaisons multiples avec les cations métalliques ( $M=O$ ) est alors faible. D'où la formation de molécules discrètes finies plutôt que de matériaux infinis. Les POMs sont des oxydes moléculaires se comportant comme des molécules car leurs synthèses sont bien décrites et conduisent à la formation de molécules discrètes identiques (au contraire des nanoparticules qui présentent toujours une certaine polydispersité). Néanmoins, les POMs présentent des caractéristiques semblables à celles des matériaux, notamment en raison de l'existence d'orbitales moléculaires développées sur tout ou partie du squelette polyoxoanionique rappelant les bandes de valence et de conduction telles qu'elles existent dans les matériaux solides. Il existe également des structures de POMs constituées de plusieurs centaines d'atomes métalliques : il s'agit de la famille des képlérates. Ainsi, les POMs peuvent être qualifiés de "lien manquant" entre les approches *top-down* et *bottom-up*.<sup>[2]</sup>

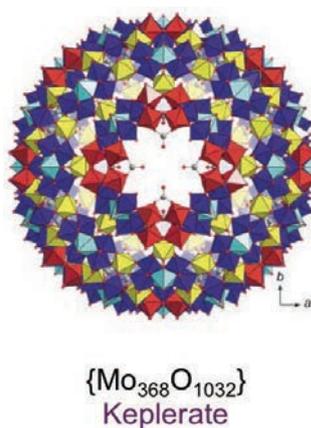


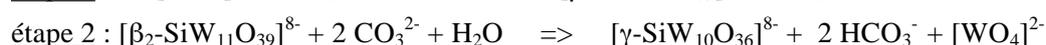
Figure 3 : Représentation polyédrique du képlérate de formule  $[H_xMo_{368}O_{1032}(H_2O)_{240}(SO_4)_{48}]^{48-}$ .<sup>[3]</sup>

## 1°) Historique

La chimie des POMs est ancienne mais la compréhension de leurs structures a été relativement tardive. La première description de la synthèse d'un POM date de 1826, quand Berzélius découvrit le composé  $(NH_4)_3[PMo_{12}O_{40}]$  en mélangeant du molybdate d'ammonium à un excès d'acide

phosphorique.<sup>[4]</sup> Néanmoins, il a fallu attendre 1864 pour connaître précisément la composition chimique de cette molécule. Quant à la structure exacte de ce composé, de nombreux scientifiques dont Werner et Pauling se sont essayés sans succès à sa détermination. Il a fallu attendre la résolution de la structure cristallographique par Keggin en 1933 pour connaître l'agencement des différents atomes dans la molécule. Tous les POMs synthétisés par la suite le furent de façon empirique jusqu'à ce que Souchay, entre autres, rationalise les différents équilibres d'hydrolyse et de condensation mis en jeu dans les synthèses, notamment par l'usage de l'électrochimie et de la pH-métrie.<sup>[5]</sup>

Exemple : réactions de la synthèse de  $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{8-}$  <sup>[6]</sup>



## 2°) Isomérisation

La plupart des familles de POMs présentent plusieurs isomères structuraux. Dans la famille des POMs à structure de Keggin, quatre triades d'octaèdres sont formées de l'association de trois octaèdres par mise en commun d'arêtes. Dans l'isomère  $\alpha$ , les triades partagent des sommets. Le passage d'un isomère à l'autre se fait par rotation formelle d'un angle de  $60^\circ$  le long d'un axe  $C_3$ . Plusieurs triades peuvent être soumises à rotation, ce qui conduit à l'existence de plusieurs isomères qui sont nommés selon les premières lettres de l'alphabet grec :  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\epsilon$ . L'isomère  $\delta$  n'a pas pu être à ce jour isolé.

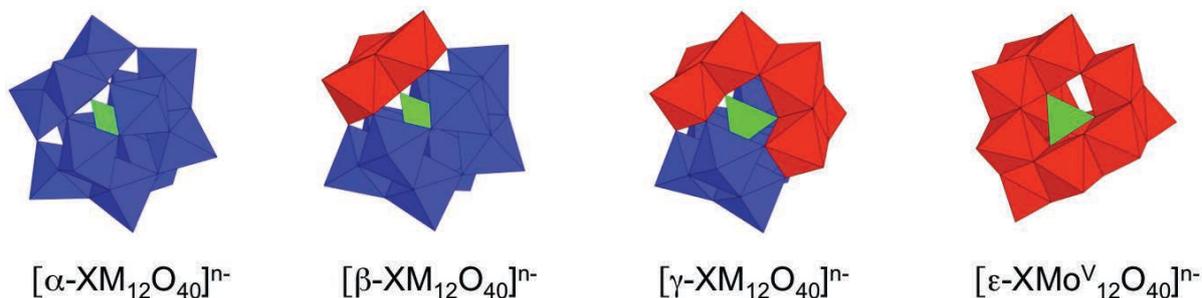


Figure 4 : Représentation polyédrique des quatre isomères structuraux de la famille de Keggin.

## 3°) POMs lacunaires

En milieu acide, les POMs formés sont généralement des espèces complètes mais il est possible de leur enlever formellement un ou plusieurs groupements oxométalliques par élévation du pH ou par synthèse directe à un pH plus élevé. Ainsi, les ligands oxo de la lacune sont beaucoup plus nucléophiles que les autres ligands oxo du POM, ce qui augmente drastiquement leur réactivité et permet d'y greffer des fonctions électrophiles.

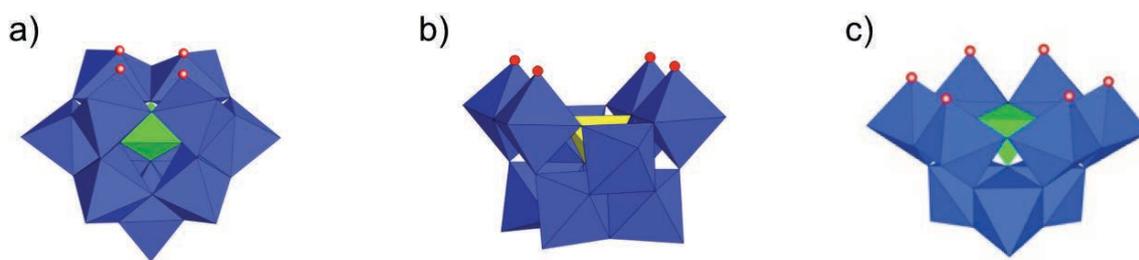


Figure 5 : Représentation polyédrique de trois POMs lacunaires : a) monolacunaire  $[\alpha\text{-XM}_{11}\text{O}_{39}]^{m-}$ , b) bilacunaire  $[\gamma\text{-XM}_{10}\text{O}_{36}]^{n-}$ , c) trilacunaire  $[\alpha\text{-A-XM}_9\text{O}_{34}]^{p-}$ .

Les isomères A sont formés par le retrait ou la substitution de trois octaèdres liés par des sommets appartenant à des triades différentes. Les isomères B sont formés en retirant ou en substituant trois octaèdres liés par des arêtes appartenant à la même triade. Dans l'exemple décrit ci-dessous, la réactivité des deux isomères n'est pas nécessairement identique, notamment en raison de la présence d'un atome d'oxygène du phosphate central non-stabilisé par des groupements oxotungstiques.

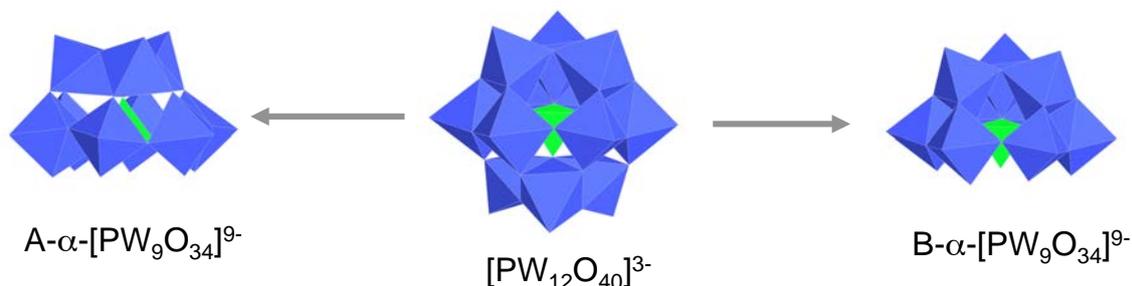


Figure 6 : Représentations de  $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  et des deux isomères A et B de la forme  $\alpha$  trilacunaire.

#### 4°) Caractérisation des POMs

La technique historique pour la caractérisation des POMs est l'électrochimie, et notamment la polarographie. D'autres outils comme l'analyse élémentaire, l'ultracentrifugation, la mesure du pH et de la solubilité sont également utilisés. Depuis les années 1970, de nombreuses techniques performantes se sont ajoutées à la palette déjà fournie des outils disponibles. Il s'agit notamment de l'usage de la spectroscopie d'absorption Infrarouge développé par Rocchiccioli-Deltcheff qui permet d'une part d'identifier le POM par son empreinte entre  $250$  et  $1200\text{ cm}^{-1}$ , et d'autre part de comprendre la structure moléculaire par modification raisonnée des éléments chimiques constituant le POM.<sup>[7]</sup> Néanmoins, en raison de la superposition des bandes caractéristiques de vibration des POMs, il peut être délicat de détecter la présence d'impuretés. La spectroscopie RMN est également un outil très puissant puisqu'elle permet de renseigner sur la symétrie des molécules étudiées grâce au nombre de pics obtenus et donne donc des informations structurales.<sup>[8]</sup> De plus, les spectres RMN renseignent également sur la pureté des composés. Aujourd'hui, la plupart des atomes constitutifs des POMs peuvent être étudiés par RMN (Si, P, O, V, W, ...).<sup>[9]</sup> La principale limite de cette technique est la faible réceptivité et/ou abondance naturelle de certains isotopes (par exemple, 14% pour le  $^{183}\text{W}$ ). Ainsi, l'obtention d'un signal exploitable peut nécessiter de grandes quantités de matière qui ne sont pas toujours compatibles avec les conditions expérimentales. Ensuite, la diffraction des rayons X sur monocristal est une technique très puissante pour la résolution des structures cristallographiques. Néanmoins, il est par définition nécessaire de réussir à faire cristalliser les molécules avant de pouvoir les étudier. De surcroît, il existe toujours un doute quant à

savoir si les espèces qui cristallisent sont bien représentatives de l'échantillon. Enfin, la spectrométrie de masse est une technique qui est performante lorsque le pic moléculaire est observé. Les conditions doivent être mises au point pour éviter une éventuelle dégradation des molécules.

## 5°) Propriétés des POMs

Les POMs possèdent de nombreuses propriétés qui leurs sont propres et autorisent une grande variété d'applications.<sup>[10]</sup> Ils ont d'abord une forte stabilité thermique et envers l'oxydation, ce qui permet de les utiliser dans des environnements rudes, comme par exemple en catalyse. Ensuite, ils présentent des propriétés rédox remarquables qui permettent de les utiliser comme réservoirs d'électrons grâce à la présence de métaux à haut degré d'oxydation (généralement d<sup>0</sup>). Puis, les POMs ont la capacité à se comporter comme des ligands inorganiques lorsqu'ils sont lacunaires, permettant l'élaboration d'assemblages complexes. Après, leurs solubilités sont contrôlées par la nature et le nombre des contre-ions, ce qui permet de les utiliser dans l'eau et les solvants organiques. Enfin, les hétéropolyacides possèdent une acidité de Brønsted supérieure à celle des acides minéraux classiques.

Généralement, les POMs sont synthétisés en sel acide ou alcalin, limitant ainsi leur solubilisation à l'eau. L'ajout de contre-ions de type tétraalkylammonium permet de les solubiliser dans des milieux organiques polaires et donc de diversifier leurs applications. La mise en forme des POMs permet également de les disperser dans des polymères ou des gels, rendant ainsi possible la formation de matériaux dotés des propriétés des POMs. La fonctionnalisation des POMs à l'aide de fonctions électrophiles autorise l'incorporation d'une variété de propriétés supplémentaires limitées par l'imagination, et permet donc la création de matériaux particulièrement innovants.

## II. Mise en forme des polyoxométallates

Les POMs sont des molécules polyanioniques dotées de plusieurs contre-cations associés électrostatiquement. La nature de ces contre-ions, comme la composition chimique ou la charge globale, a une influence fondamentale sur la solubilité des POMs. Généralement, les POMs synthétisés possèdent comme contre-ions des protons ou des cations alcalins ; ils sont alors solubles dans l'eau mais leur manipulation dans d'autres milieux est plus difficile. Par échange raisonné de ces contre-ions, leurs solubilités peuvent être modulées dans des solvants variés, ce qui peut même conduire à l'obtention de molécules amphiphiles. Ainsi, la mise en forme des POMs procède *via* des interactions électrostatiques, des liaisons hydrogène voire des forces de van der Waals. Ainsi, les POMs peuvent être dispersés dans des substrats ou déposés sur des supports pour des applications en catalyse ou comme matériaux moléculaires.

### 1°) Dispersion au sein de polymères conducteurs

Les POMs peuvent être incorporés au sein de polymères organiques conducteurs afin de les disperser. Deux approches ont été envisagées. La première consiste à étaler un polymère sur un support

par *spin coating* puis à plonger le support dans une solution contenant des POMs et de laisser les POMs diffuser dans la matrice polymérique. La seconde approche consiste à effectuer une électropolymérisation dans une solution contenant des POMs et des monomères polymérisables. Généralement, les propriétés des POMs ne sont pas trop modifiées lorsqu'ils sont incorporés dans des matrices polymériques, ce qui permet de les utiliser pour leurs propriétés électroniques au sein de matériaux.

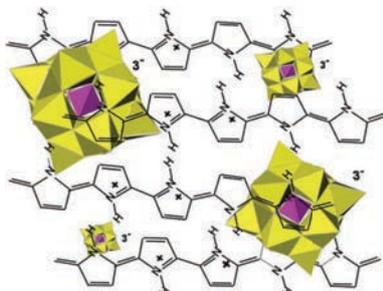


Figure 7 : Représentation schématique d'un polymère hybride polypyrrole -  $[PMO_{12}O_{40}]^{3-}$ .<sup>[11]</sup>

## 2°) Dépôts couche-par-couche (*Layer-by-Layer* : LbL)

Les POMs peuvent être incorporés au sein de matériaux multicouches simplement en trempant un support alternativement dans une solution contenant des espèces cationiques puis une solution contenant des POMs anioniques en effectuant des lavages entre chaque trempage. Le nombre de couches obtenues dépend du nombre d'opérations de trempage réalisées. C'est une technique très facile à mettre en oeuvre et qui peut être aisément industrialisable. De plus, cette technique peut s'appliquer à de nombreux substrats et dépôts (organiques et inorganiques). Cependant, il est impératif que les couches soient fixées électrostatiquement de façon irréversible afin d'éviter le lessivage.

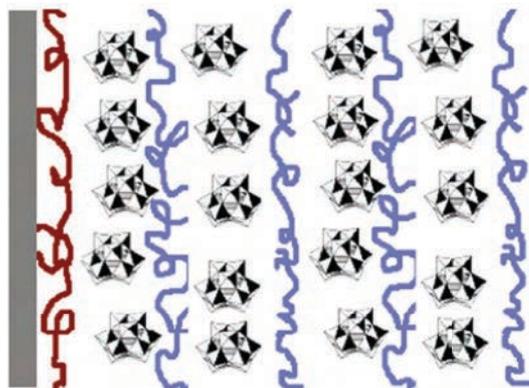


Figure 8 : Représentation schématique d'un dépôt couche-par-couche d'un POM et d'un polymère cationique.<sup>[12]</sup>

## 3°) Couches de Langmuir-Blodgett

En échangeant les contre-ions des POMs par des contre-ions ammonium amphiphiles, il est possible de rendre le composé amphiphile, ce qui permet ensuite de le déposer sur une couche d'eau ou un support. Dans ce système, le POM joue le rôle de tête polaire, alors que l'ammonium amphiphile d'une part se fixe électrostatiquement au POM par sa partie chargée positivement, et d'autre part joue le rôle de partie hydrophobe grâce à ses longues chaînes hydrocarbonées. De telles molécules sont insolubles dans

l'eau, donc une fois dissoutes dans un solvant approprié, une goutte de solution peut être déposée sur un film d'eau. Les molécules restent à la surface de la couche d'eau après évaporation du solvant organique et s'assemblent de façon spontanée : les POMs se placent dans l'eau et les chaînes hydrophobes dans l'air. En comprimant le film de POMs amphiphiles grâce à des parois mobiles, il est possible de former une monocouche à la surface de l'eau.<sup>[13,14]</sup> En faisant tremper un support hydrophile dans l'eau et en le remontant lentement, on peut y déposer des monocouches voire des multicouches en réitérant le processus.

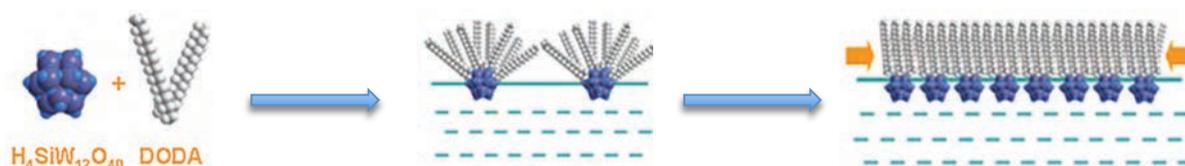


Figure 9 : Représentation schématique d'un POM complet avec des contre-ions amphiphiles (gauche) ; positionnement des assemblages amphiphiles à base de POMs à la surface de l'eau (milieu) ; formation d'un film d'assemblages amphiphiles à base de POMs sous compression (droite).<sup>[15]</sup> Remarque : DODA = diméthyl dioctadécyl ammonium.

#### 4°) *Surfactant Encapsulated Clusters* (Assemblages encapsulés dans des tensioactifs)

Les POMs peuvent être encapsulés au sein de tensioactifs pour former des matériaux supramoléculaires. Wu a encapsulé un POM complet dans des tensioactifs amphiphiles comportant des groupements ammonium avec deux chaînes organiques longues dotées de groupements acide carboxylique à l'extrémité.<sup>[16]</sup> Lorsque ce système est mis dans l'eau, il s'agrège spontanément en encapsulant le POM à l'intérieur des tensioactifs, les groupements acide carboxylique restant à la surface de l'assemblage, au contact de l'eau. Ces agrégats ont ensuite été dispersés dans une matrice de silice par polymérisation sol-gel. Le matériau poreux ainsi formé peut oxyder des substrats organiques par l'eau oxygénée de façon performante. Les vitesses élevées des réactions catalytiques sont attribuées à l'environnement hydrophobe entourant les POMs qui attire les substrats organiques et repousse les produits oxydés.

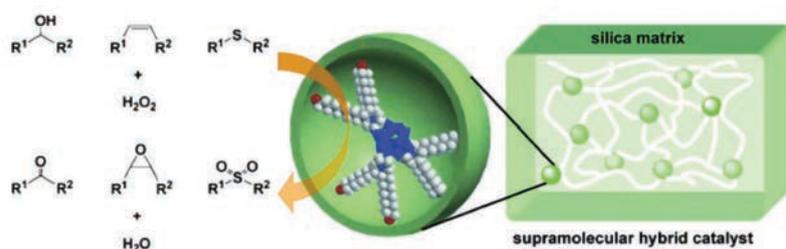


Figure 10 : Représentation schématique d'un POM encapsulé dans des tensioactifs, dispersé au sein d'une silice afin d'y réaliser des réactions de catalyse.<sup>[16]</sup>

### **III. Fonctionnalisation des polyoxométallates**

La fonctionnalisation covalente (ou iono-covalente) des POMs implique la formation de liaisons chimiques entre la structure polyoxométallique et un groupement électrophile dérivé des blocs p, d ou f.<sup>[17,18]</sup> Généralement, la fonctionnalisation se réalise en faisant réagir les atomes d'oxygène nucléophiles d'un POM lacunaire avec les groupements électrophiles. Il est également possible de faire réagir un POM complet avec des cations métalliques. Certaines synthèses sont effectuées en utilisant les précurseurs des POMs.

#### **1°) Principes de la fonctionnalisation des POMs**

La fonctionnalisation des POMs est généralement réalisée en utilisant des POMs lacunaires. En effet, les POMs complets sont des espèces relativement isotropes dont les ligands oxo terminaux sont faiblement réactifs, empêchant ainsi d'y greffer de façon covalente une fonction électrophile. Néanmoins, par abstraction formelle d'un ou plusieurs groupement(s) oxométallique(s), les espèces lacunaires formées possèdent des atomes d'oxygène bordant la lacune beaucoup plus nucléophiles que les autres ligands oxo. Ainsi, il est possible de greffer une fonction électrophile de façon covalente en se plaçant dans les conditions appropriées. Généralement, les synthèses sont réalisées dans des solvants organiques polaires comme l'acétonitrile ou le DMF, en présence d'un agent de transfert de phase qui permet la solubilisation de la molécule hybride dans le solvant réactionnel. Les molécules les plus couramment utilisées comme agents de transfert de phase sont des tétraalkylammonium, généralement le tétrabutylammonium. Les principales fonctions permettant de fonctionnaliser des POMs lacunaires sont les chlorosilanes, les acides phosphoniques, et les cations métalliques. Par ailleurs, les POMs peuvent être fonctionnalisés par synthèse directe avec des groupements alkoxydes ou des dérivés azotés. La nature de la fonctionnalisation est guidée par la structure du POM utilisé.

La fonctionnalisation covalente des POMs possède plusieurs avantages. D'abord, il existe un contrôle fin de l'interaction entre la partie inorganique et la partie organique de la molécule hybride, ce qui permet de choisir la directionnalité et le nombre de fonctions organiques et peut aider dans la conception rationnelle d'assemblages moléculaires. Dans le cas des POMs déposés sur support solide, la fonctionnalisation covalente peut également aider à disperser de façon régulière les POMs sur le substrat. Enfin, la stabilité des assemblages ainsi formé est beaucoup plus élevée, ce qui allonge d'autant leur durée de vie. Cette dernière propriété est fondamentale pour les applications industrielles. Néanmoins, si la fonctionnalisation covalente présente de nombreux avantages, elle est relativement récente et demeure donc un champ de recherche dynamique.<sup>[18,19]</sup>

#### **2°) Les principales fonctions greffables sur les polyoxométallates de type Linqvist et Anderson**

La fonctionnalisation des POMs de la famille de Linqvist est relativement peu développée. Un exemple remarquable est le greffage de un à six groupements organoimido sur le POM.<sup>[20]</sup> Cette fonctionnalisation est surtout développée sur l'hexamolybdate et le lien est créé entre un atome de molybdène et un atome d'azote en tirant profit de la réactivité des liaisons Mo=O. La fonctionnalisation

des POMs de type Linqvist par des groupements diazenido, nitrosyle, ou cyclopentadiényle est également possible.<sup>[17,21,22]</sup>

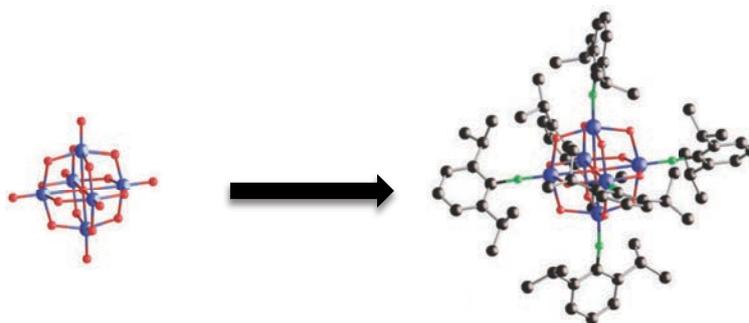


Figure 11 : Synthèse de  $[Mo_6O_{13}(NAr)_6H]^{2-}$  par fonctionnalisation de  $[Mo_6O_{19}]^{2-}$  par six groupements arylimido.<sup>[20]</sup> Images adaptées de <sup>[17]</sup>.

Concernant les POMs de type Anderson, la fonctionnalisation se fait généralement par incorporation de fonctions trisalkoxo de formule  $R-C(CH_2OH)_3$  lors de la synthèse du POM. L'intérêt de cette fonctionnalisation est de pouvoir greffer par la suite des groupements organiques par post-fonctionnalisation (décrite plus loin). Il est possible d'introduire une chaîne d'un côté et/ou de l'autre lors de la synthèse du POM. En outre, les chaînes greffées peuvent être différentes l'une de l'autre.<sup>[23]</sup>

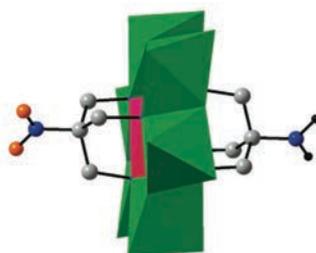


Figure 12 : Représentation de  $[MnMo_6O_{18}((CH_2)_3C-NH_2)((CH_2)_3C-NO_2)]^{2-}$ .<sup>[23]</sup>

### 3°) Les principales fonctions greffables sur les polyoxométallates de type Keggin et Dawson

Dans le cas de la fonctionnalisation des POMs lacunaires de type Keggin ou Dawson, le nombre de groupements oxométalliques manquant a une influence forte sur la nature des fonctions greffables et sur leur nombre. En raison de leur parenté, les lacunes formées dans ces deux familles de POMs sont relativement semblables en taille et en réactivité. Les POMs monolacunaires présentent une lacune de petite taille de forme carrée légèrement déformée délimitée par quatre atomes d'oxygène. Les POMs bilacunaires possèdent une lacune de taille plus importante de forme rectangulaire avec également quatre atomes d'oxygène. Enfin, les POMs trilacunaires ont une lacune de taille importante de forme hexagonale déformée avec six atomes d'oxygène. Le type d'isomère (A ou B) a une influence sur la réactivité des POMs lacunaires. Enfin, il est notable que les POMs constitués de tungstène sont plus stables que ceux à base de molybdène qui se trouvent dans un état métastable et se réarrangent rapidement en solution aqueuse<sup>[24]</sup> : la fonctionnalisation des POMs lacunaires est donc particulièrement développée sur les polyoxotungstates.<sup>[18]</sup>

### a) Cations métalliques

- **Incorporation de cations métalliques dans un POM lacunaire**



Figure 13 : Représentation schématique de la fonctionnalisation d'un POM lacunaire par un cation métallique.

Il existe deux approches pour greffer un cation métallique sur un POM lacunaire. La première consiste à incorporer un cation métallique au sein de la lacune d'un POM lacunaire, des molécules d'eau complétant la sphère de coordination du métal, puis à faire réagir ce POM avec un ligand organique. Cependant, cette approche nécessite que le composé intermédiaire soit stable et que les ligands aqua soient échangeables, ce qui la rend peu applicable. La deuxième approche consiste à faire réagir ensemble un POM lacunaire (ou ses précurseurs) et un cation métallique portant un ligand organique. C'est l'approche la plus utilisée pour incorporer un cation métallique dans la lacune d'un POM. De nombreux cations métalliques comme le  $\text{Co}^{\text{II}}$ , le  $\text{Ru}^{\text{II}}$ , le  $\text{Rh}^{\text{II}}$  ou le  $\text{Ti}^{\text{IV}}$  par exemple peuvent être incorporés dans la lacune.<sup>[25]</sup>

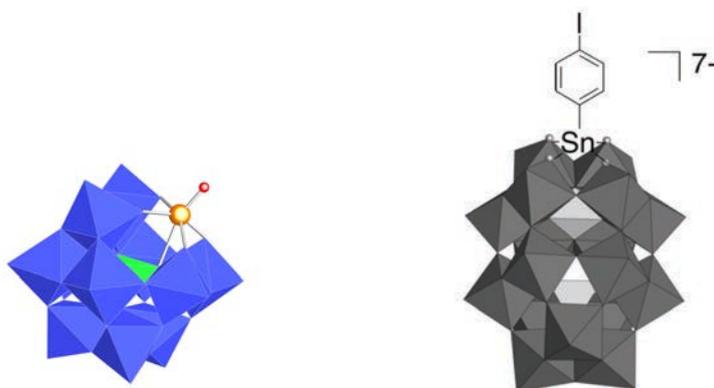


Figure 14 : Représentation des POMs substitués par des dérivés métalliques. Gauche :  $[\alpha\text{-Fe}(\text{H}_2\text{O})\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{5-}$ .<sup>[26]</sup>  
Droite :  $[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\{\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{I})\}]^{7-}$ .<sup>[27]</sup>

La fonctionnalisation des POMs lacunaires par des dérivés organostanylés est très développée pour plusieurs raisons. D'abord, la liaison Sn-C est très stable, notamment à l'hydrolyse. Ensuite, le  $\text{Sn}^{\text{IV}}$  est proche en taille du  $\text{W}^{\text{VI}}$ , ce qui permet de l'incorporer aisément dans une lacune. Ainsi, le nombre de cations étain incorporés dans un POM lacunaire est identique au nombre de groupements oxotungstiques manquants. Puis, les précurseurs stanylés sont très variés, ce qui permet d'obtenir une grande diversité de molécules hybrides à base d'étain. Par ailleurs, le nombre de coordination de l'étain varie entre quatre et sept, ce qui est utile pour l'incorporer dans des lacunes de topologies différentes. Enfin, il est possible d'effectuer de la RMN du  $^{119}\text{Sn}$ , et également de voir la présence de satellites dus au  $^{119}\text{Sn}$  sur le spectre RMN d'autres éléments comme le  $^1\text{H}$  ; il est donc relativement aisé de caractériser ces molécules. Cependant, l'étain étant un élément chimique légèrement nocif, il est peu probable que des POMs

hybrides stanylés puissent être utilisés à une échelle industrielle. Le germanium étant situé dans la même colonne que l'étain, sa réactivité est similaire.<sup>[28]</sup>

Enfin, il est également possible d'inclure plusieurs cations métalliques entre deux ou plusieurs POMs monomériques, ce conduit à la formation de molécules qualifiées de "sandwich".

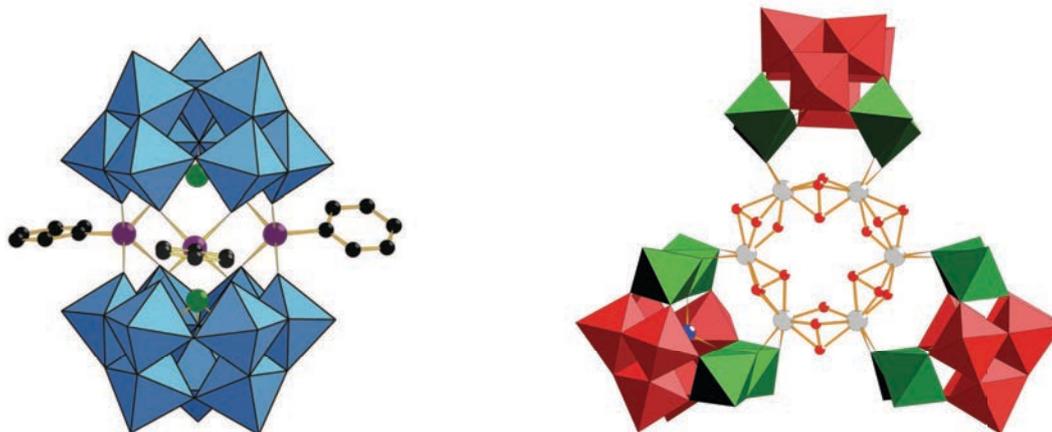


Figure 15 : Représentations de POMs sandwich. Gauche :  $[(C_6H_5Sn)_3Na_3(\alpha-SbW_9O_{33})_2]^{6-}$  <sup>[29]</sup> (image extraite de <sup>[18]</sup>). Droite :  $[M_6(O_2)_6(OH)_6(\gamma-SiW_{10}O_{36})_3]^{18-}$  (M = Zr ou Hf).<sup>[30]</sup>

- **Greffage de métaux de transition sur un POM complet**

Un cation métallique peut également se greffer à la surface d'un POM complet sur des atomes d'oxygène terminaux ou pontants. Le lien ainsi créé est relativement faible. Le greffage du cation métallique sur le POM n'opérant que par un ou deux atomes d'oxygène, cela libère de nombreuses positions autour du cation métallique pour y complexer des ligands. Ainsi, grâce à la polydirectionnalité des ligands organiques qui peuvent être ajoutés sur le cation métallique, des assemblages complexes peuvent être élaborés : des chaînes 1D jusqu'aux réseaux 2D voire 3D. Cette fonctionnalisation permet notamment de constituer des POMOF (*Metal Organic Framework* à base de POMs).

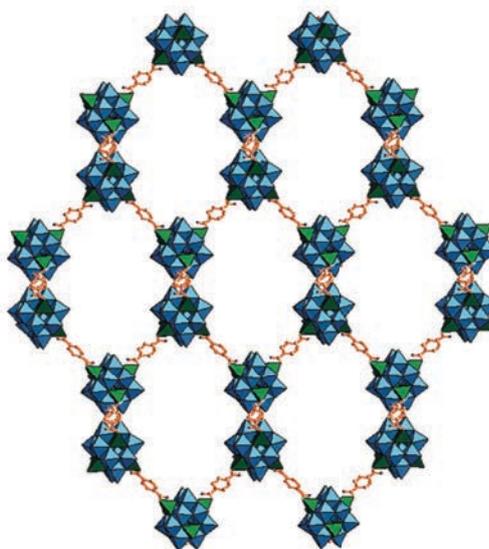


Figure 16 : Structure schématique d'un POMOF.<sup>[31]</sup>

## b) Greffage de fonctions organiques électrophiles

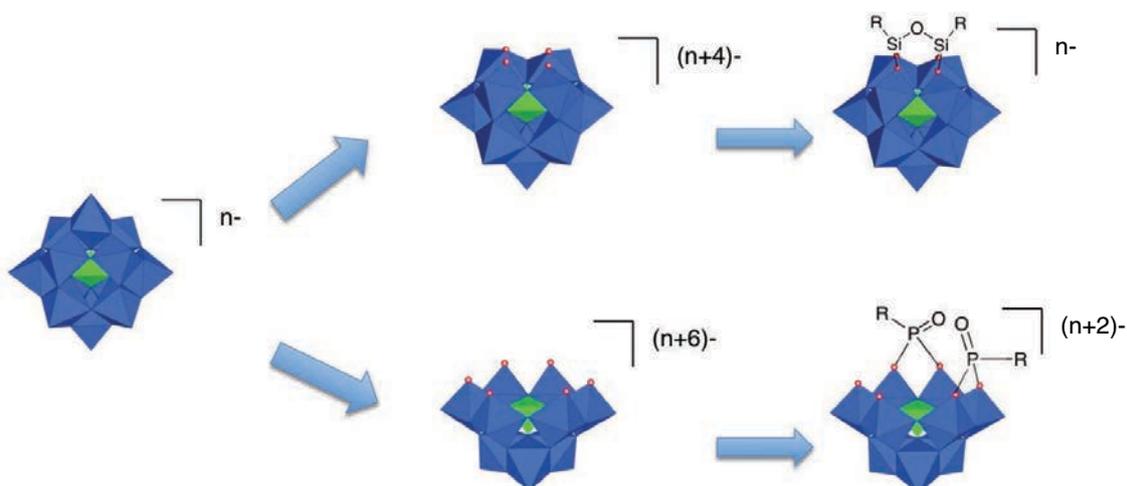


Figure 17 : Représentation schématique de la fonctionnalisation de POMs lacunaires par des fonctions organosilylées et organophosphonylées.

### • Greffage de fonctions phosphonylées

La fonctionnalisation des POMs par les composés organophosphonylées a été réalisée en 1975 par Pope en faisant réagir du molybdate de sodium avec des acides alkylphosphoniques.<sup>[32]</sup> Cependant, il a fallu attendre le travail de Hill en 1992 pour voir l'apparition de la première fonctionnalisation d'un POM lacunaire tungstique par une fonction phosphonylée.<sup>[33]</sup> Depuis, cette fonctionnalisation a été développée sur la plupart des POMs lacunaires (mono, bi ou trilacunaires), que l'hétéroélément soit du silicium, de l'arsenic ou du phosphore. Quels que soient les POMs lacunaires utilisés, il n'est possible de greffer que deux groupements phosphonates. Ainsi, le POM trilacunaire  $[\text{PW}_9\text{O}_{34}]^{9-}$  comportant six atomes d'oxygène sur la lacune, il reste deux atomes d'oxygène nucléophiles non-fonctionnalisés, probablement en raison d'une baisse de réactivité due aux deux fonctions préalablement greffées. Par ailleurs, des dérivés organothiophosphonylées de POMs lacunaires ont pu être synthétisés.<sup>[34,35]</sup> En 2009, Bonchio a greffé des acides aminés chiraux sur un POM lacunaire en utilisant une fonction phosphonylée comme lien.<sup>[36]</sup> L'utilisation de dérivés biphosphonylés permet également de former des dimères.<sup>[37]</sup>

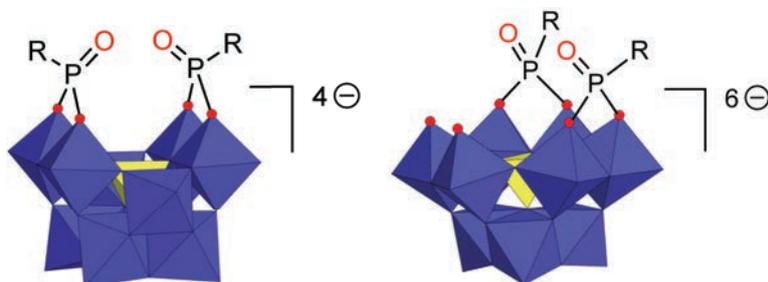


Figure 18 : Représentation polyédrique des POMs hybrides  $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}(\text{RPO})_2]^{4-}$  (gauche) et  $[\alpha\text{-AsW}_9\text{O}_{34}(\text{RPO})_2]^{6-}$  (droite).

### • Greffage de fonctions silylées

La fonctionnalisation des POMs lacunaires par les organosilanes a été découverte en 1979 par Knoth,<sup>[38]</sup> et elle s'est fortement développée depuis quinze ans. La fonctionnalisation a lieu en faisant

réagir un POM lacunaire à structure de Keggin ou de Dawson avec un groupement organosilylé. Il existe deux stratégies pour réaliser cette fonctionnalisation. La première consiste à dissoudre dans un solvant organique polaire le POM lacunaire grâce à un agent solubilisant comme le bromure de tétrabutylammonium (TBABr) puis à faire réagir un organotrichlorosilane R-SiCl<sub>3</sub>. La seconde stratégie consiste à dissoudre le POM lacunaire dans un mélange eau-acétonitrile par exemple, et à le faire réagir avec un organotrialkoxysilane R-Si(OR)<sub>3</sub> en présence d'acide chlorhydrique et de TBABr. Selon le POM lacunaire et les conditions de synthèse utilisés, il est possible de greffer deux,<sup>[39,40]</sup> trois,<sup>[41]</sup> quatre<sup>[39]</sup> voire six<sup>[42]</sup> groupements silanes sur un POM lacunaire.

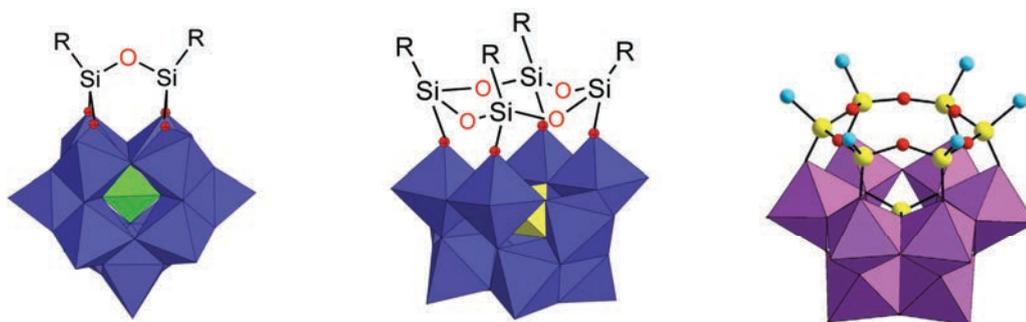


Figure 19 : Représentations schématiques de trois POMs hybrides fonctionnalisés par des groupements organosilylés. Gauche :  $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$  bifonctionnalisé.<sup>[43]</sup> Milieu :  $[\gamma-SiW_{10}O_{36}]^{8-}$  tétrafonctionnalisé.<sup>[39]</sup> Droite :  $[\alpha-A-SiW_9O_{34}]^{10-}$  hexafonctionnalisé.<sup>[42]</sup>

Pour conclure, selon la forme de la lacune et la nature du POM impliqué, il est possible de greffer de une à six fonctions électrophiles sur les POMs lacunaires de type Keggin ou Dawson. La monofonctionnalisation a lieu principalement par l'utilisation de l'étain ou du germanium qui se placent au sein d'une monolacune. La bifonctionnalisation peut se réaliser sur des POMs mono- ou bilacunaires à l'aide des groupements silylés et phosphonylés. Les tri-, tétra- et hexafonctionnalisations peuvent être menées sur des POMs bilacunaires ou trilacunaires à l'aide de la fonction silane. Ce bref aperçu montre la grande diversité de la fonctionnalisation covalente des POMs lacunaire.

#### 4°) Post-fonctionnalisation des POMs hybrides

Récemment, le concept de post-fonctionnalisation s'est implanté dans les esprits des chimistes de synthèse pour trois raisons principales. Premièrement, la fonctionnalisation covalente nécessite un ajustement fin entre la réactivité d'un POM lacunaire et celle d'une fonction organique ; ainsi, trouver une nouvelle fonctionnalisation est un travail fastidieux qui ne peut pas être mené à chaque fois qu'une propriété nouvelle nécessite d'être greffée sur un POM. Deuxièmement, il est parfois difficile de synthétiser directement le motif organométallique approprié. Troisièmement, disposer d'une plate-forme modifiable par la suite peut s'avérer utile. Dans ce cas, une synthèse en deux étapes est réalisée en effectuant une pré-fonctionnalisation qui permet de greffer sur un POM lacunaire une fonction d'ancrage (phosphonate, silane, étain, ...) portant en outre un groupement réactif (alcène, iodoaryle, diazonium, ...). Après, une deuxième fonction peut être greffée sur la première à l'aide d'un couplage pallado catalysé,<sup>[44]</sup> d'une cycloaddition de Huisgen,<sup>[45]</sup> ou encore d'un diazonium.<sup>[28]</sup> Cette post-fonctionnalisation a notamment été utilisée pour greffer des chromophores à base de Ru<sup>II</sup> ou d'Ir<sup>III</sup> sur des polyanions à structure de Keggin ou de Dawson.<sup>[44,46,47]</sup>

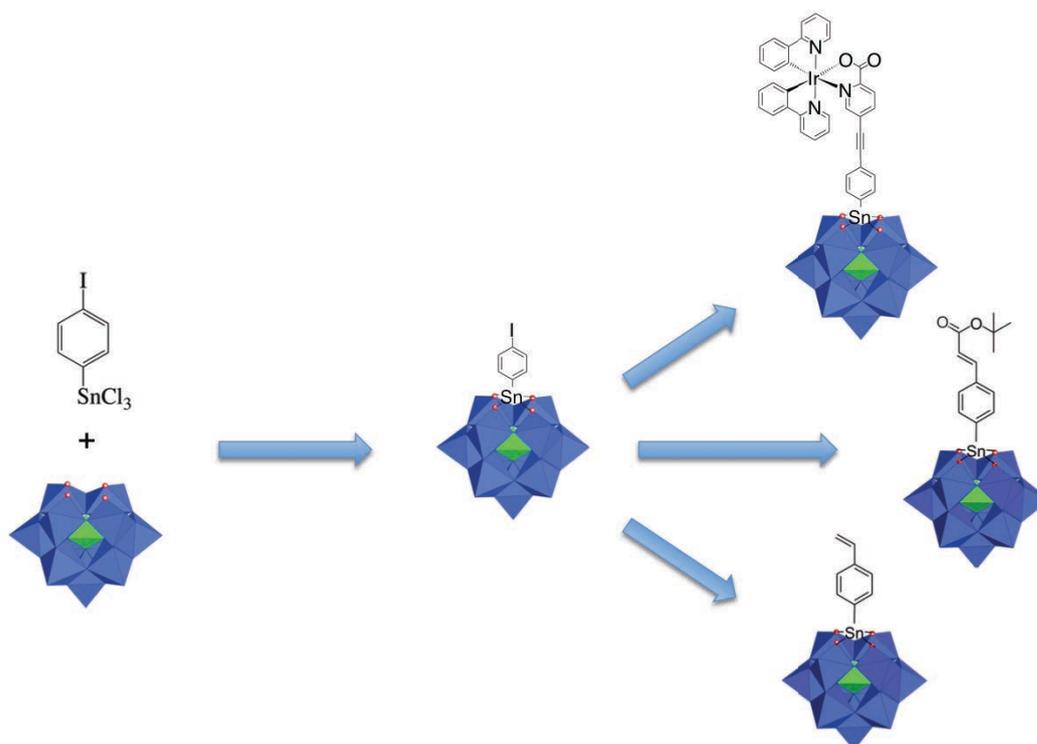


Figure 20 : Schéma de principe de la fonctionnalisation d'un POM monolacunaire par une fonction stanylée iodoaryle suivie de plusieurs post-fonctionnalisations.<sup>[27,47]</sup>

## 5°) Applications des POMs fonctionnalisés

Les POMs fonctionnalisés de façon covalente par des groupements organiques présentent de nombreux avantages. D'abord, le lien covalent entre le POM et la (ou les) fonction(s) étant rigide, la directionnalité des assemblages formés est contrôlée. De plus, les matériaux issus d'un greffage covalent sont plus robustes et possèdent une durée de vie supérieure, ce qui permet une industrialisation plus aisée. Après, le lien organique peut être utilisé pour transférer de l'information entre le POM et un groupement présent au bout de la fonction, par exemple une information électronique.

### a) La catalyse supportée sur surface

La catalyse par les polyoxométallates est l'un des domaines d'application des POMs le plus dynamique et le plus porteur. Cependant, la catalyse est généralement effectuée en phase homogène par dissolution dans des solvants organiques polaires, ou par transfert de phase. Les résultats sont très intéressants et ont même trouvé des applications industrielles en catalyse d'oxydation,<sup>[48]</sup> mais le risque de contaminer les produits de la réaction ne peut jamais être écarté en catalyse homogène. C'est pourquoi la catalyse hétérogène et la catalyse supportée de catalyseurs moléculaires sont des domaines de recherche porteurs. Ainsi, des POMs ont déjà été greffés au sein de supports mésoporeux comme par exemples des silices. L'exemple publié en 2013 par Villanneau<sup>[49]</sup> décrit un POM trilacunaire sur lequel sont greffés via des fonctions phosphonylées des groupements acide carboxylique qui permettent un couplage peptidique avec les fonctions amine d'une silice mésoporeuse fonctionnalisée. Un tel système devrait permettre une catalyse d'oxydation efficace.

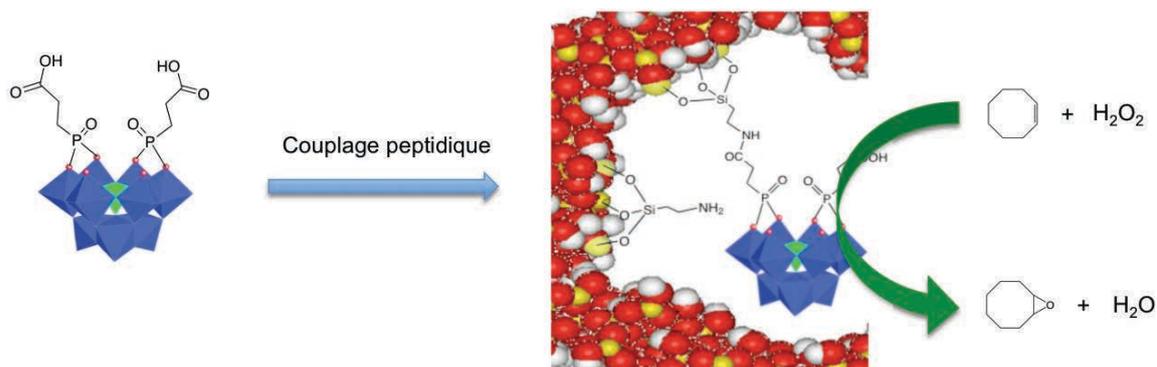


Figure 21 : Représentation schématique de l'incorporation d'un POM trilacunaire fonctionnalisé au sein d'une silice mésoporeuse SBA-15.<sup>[49]</sup>

### b) Électronique moléculaire

En raison des propriétés électroniques particulières des POMs, et notamment leur capacité à servir de réservoir d'électrons, l'électronique moléculaire est un domaine d'application naturel. En modulant le POM, le lien organique et le substrat utilisés, il est possible de contrôler le transfert d'électrons et le temps de rétention de charge entre le POM et la surface. Le greffage covalent de POMs sur surface a déjà été effectué sur différents substrats, comme par exemple : l'électrogreffage d'alcynes sur des surfaces de silicium,<sup>[50]</sup> le greffage sur carbone vitreux grâce à la fonction diazonium,<sup>[28]</sup> ou encore par l'utilisation de thiols sur une surface d'or.<sup>[51]</sup>

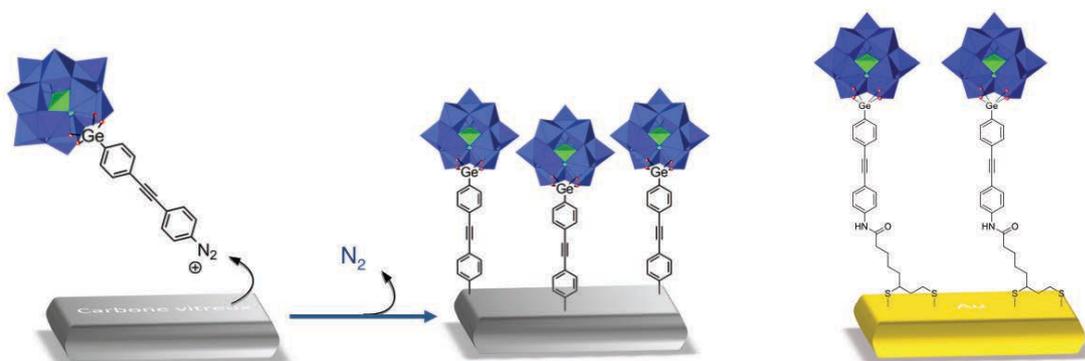


Figure 22 : Greffage de POMs hybrides sur des surfaces. Gauche : greffage électro-assisté d'un diazonium sur du carbone vitreux.<sup>[28]</sup> Droite : greffage de thiols sur une surface d'or,<sup>[51]</sup> image : C. Rinfray, Thèse de doctorat, UPMC, 2014.

### c) Photosynthèse artificielle

En raison de leur capacité à capter des électrons, les POMs sont étudiés pour effectuer de la photosynthèse artificielle, notamment l'étape de réduction des protons en dihydrogène. En effet, en greffant de façon covalente des chromophores sur un POM à l'aide de liens organiques conducteurs, il est possible de réaliser un transfert de charge du chromophore excité vers le POM. Ensuite, le POM peut transférer les deux électrons nécessaires à la réduction des protons et ainsi catalyser la production d'hydrogène. L'utilisation d'un donneur sacrificiel tel que la triéthylamine a permis d'effectuer la production photocatalytique d'hydrogène.<sup>[52]</sup>

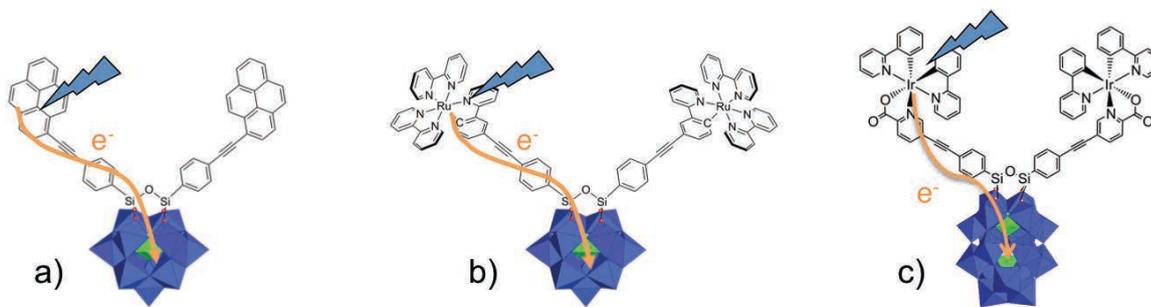


Figure 23 : Trois exemples de composés hybrides POM-chromophore : a) Keggin silylé portant des pyrènes,<sup>[46]</sup> b) Keggin silylé portant des complexes à base de Ruthénium,<sup>[46]</sup> c) Dawson silylé portant des complexes à base d'Iridium.<sup>[47]</sup>

Les exemples sélectionnés ci-dessus ne sont qu'une infime partie des applications possibles pour les POMs fonctionnalisés de façon covalente et une revue récente décrit les applications des POMs fonctionnalisés.<sup>[19]</sup> Les deux aspects des POMs les plus importants dans le cadre de cette thèse - les tensioactifs à base de POMs et la catalyse par les POMs - sont développés dans les parties B et C de ce chapitre.

## **B. Les tensioactifs et les émulsions**

La matière molle est un champ disciplinaire très actif depuis les années 1970, notamment grâce à l'impulsion donnée entre autres par Pierre-Gilles de Gennes au laboratoire de physique des solides à l'Université d'Orsay puis au Collège de France.<sup>[53]</sup> La matière molle est l'étude des systèmes mésoscopiques qui ont comme caractéristique commune d'être très sensibles à des stimuli extérieurs de très faible intensité. Les principaux systèmes sont les colloïdes, les protéines, les gels, les cristaux liquides et les tensioactifs. Dans ces systèmes, les interactions entre molécules étant non-covalentes (électrostatique, liaison H, van de Waals), les énergies d'interaction peuvent être proches de l'énergie thermique à température ambiante. C'est pourquoi une très faible stimulation suffit à réorganiser complètement un tel système. Les stimulations applicables sont très variées : lumière, température, pression, salinité, concentration, champ électrique, champ magnétique, travail, ... En raison de l'échelle mésoscopique de tels systèmes (entre 1 et 100 nanomètres), les effets de surface deviennent fondamentaux par rapport aux effets de volume, ce qui peut induire de nouvelles propriétés spécifiques au monde nanométrique, comme par exemple l'effet tunnel.

### **I. Les tensioactifs : des molécules amphiphiles capables d'abaisser les tensions surfaciques et interfaciales**

#### **1°) Généralités relatives aux tensioactifs**

Les tensioactifs sont des molécules ayant une influence sur les tensions surfaciques et interfaciales. En anglais, le terme consacré est *surfactant*, pour *surface active agent*. Ce sont des molécules amphiphiles qui comportent une partie hydrophile (généralement la tête) et une partie hydrophobe (généralement la queue).

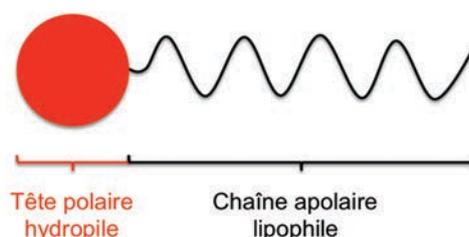


Figure 24 : Représentation schématique d'un tensioactif classique.

En raison de leurs chaînes hydrophobes, la solubilité dans l'eau des tensioactifs est relativement faible et une certaine fraction des molécules peut migrer spontanément à l'interface eau/air afin de diminuer les répulsions hydrophobes entre les chaînes et l'eau. Ce faisant, la tension de surface de l'eau (72,6 mN/m à 25°C) diminue, couramment jusqu'à des valeurs comprises entre 20 et 30 mN/m au-delà d'une certaine concentration qualifiée de CMC (concentration micellaire critique), ou CAC (concentration d'agrégation critique), selon la nature des agrégats formés en solution aqueuse. Cette CMC est atteinte lorsque toute la surface de la solution aqueuse a été saturée par des tensioactifs et qu'il devient donc plus

favorable énergétiquement de rejeter l'eau à l'extérieur d'agrégats. Les agrégats les plus courants sont les micelles et les vésicules. Généralement les vésicules sont composées d'une bicouche de tensioactifs renfermant de l'eau, alors que les micelles sont des agrégats composés d'une seule couche de tensioactifs ne comportant que les chaînes organiques dans leur coeur (sans air). Après, si la concentration est fortement relevée (environ 40% en masse pour les tensioactifs organiques), il y a formation de cristaux liquides. Les cristaux liquides sont des liquides qui présentent certaines caractéristiques des solides cristallisés. Par exemple, il est possible de changer l'orientation de certains cristaux liquides sous l'action d'une très faible tension électrique ; c'est cette propriété qui est utilisée pour l'affichage à cristaux liquides. Par ailleurs, les solutions de tensioactifs sont également en mesure de stabiliser des bulles lorsqu'une forte agitation leur est appliquée.<sup>[53]</sup>

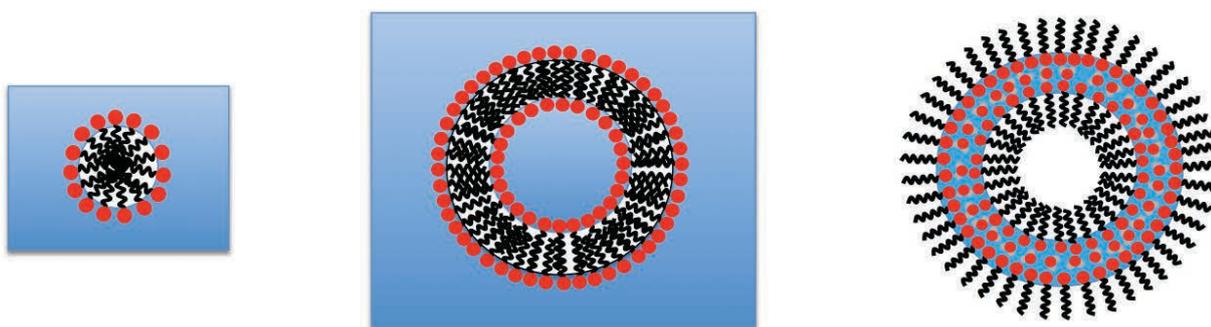


Figure 25 : Représentation schématique d'une micelle (gauche), d'une vésicule (milieu) et d'une bulle (droite). Domaines bleus : eau. Domaine blanc dans la bulle : air. Remarque : les objets ont été représentés à des tailles similaires afin de bien visualiser les structures internes, mais généralement les micelles ont des diamètres de quelques nanomètres, les vésicules de quelques centaines de nanomètres et les bulles peuvent atteindre des diamètres de l'ordre du mètre.

Les tensioactifs sont également capables de stabiliser le mélange de deux solvants non-miscibles par abaissement des tensions interfaciales. En effet, en absence de tensioactif, un mélange de deux solvants (l'un d'eux étant généralement de l'eau) se démixe en quelques secondes. Les tensioactifs sont déterminants dans la stabilisation d'une mayonnaise par exemple.

Cependant, toutes les molécules amphiphiles (qui possèdent une partie hydrophobe et une partie hydrophile) ne sont pas des tensioactifs. Par exemple, les alcools linéaires (1-butanol, 1-octanol, ...) ne sont pas des vrais tensioactifs. Certes ces molécules sont amphiphiles, mais elles ne sont capables ni de former des monocouches orientées à la surface de solutions aqueuses, ni s'agréger en solution aqueuse, ni de stabiliser des milieux organisés. Néanmoins, ces molécules peuvent être utilisées en association avec des tensioactifs pour améliorer leurs propriétés. Les alcools linéaires courts (principalement le 1-butanol) sont couramment utilisés pour aider à la stabilisation de microémulsions par des tensioactifs monocaténaires en abaissant les tensions interfaciales. Les alcools linéaires longs peuvent, quant à eux, se placer à la surface d'une micelle et contribuer *via* leur chaîne alkyle à conférer de la fluidité au coeur.

## 2°) Structure et classement des tensioactifs

Il est possible de faire varier un grand nombre de paramètres afin de moduler les tensioactifs et donc leurs propriétés physicochimiques. D'abord, les natures chimiques de la tête et de la queue peuvent

être très largement modifiées. Généralement, les tensioactifs sont des molécules comportant une tête organique ou inorganique simple, mais il est également possible de concevoir des tensioactifs comportant une tête inorganique plus complexe.<sup>[54]</sup> Ensuite, l'hydrophilie et l'hydrophobie de la tête et de la queue peuvent être modulées. Si la plupart des tensioactifs possèdent une tête polaire et une chaîne apolaire, il est également possible de créer des tensioactifs dont la tête est apolaire et la chaîne polaire.<sup>[54]</sup> Après, il y a habituellement une tête polaire et une ou deux chaînes apolaires dans un tensioactif, mais il est possible de concevoir des tensioactifs comportant plusieurs têtes et plusieurs chaînes. Puis, les charges des tensioactifs peuvent être négatives, positives, neutres ou zwitterioniques, ce qui a une grande influence sur les applications possibles. Il est également possible d'avoir des espèces polychargées. De plus, pour les molécules chargées, les contre-ions jouent un rôle déterminant : par exemple pour les savons, si le contre-ion du carboxylate amphiphile est un cation sodium, le savon est solide, alors que s'il s'agit d'un cation potassium, le savon est mou voire liquide. Par ailleurs, la longueur des chaînes change fortement les propriétés de solubilité et d'assemblage. En effet, plus les chaînes sont longues, et moins les molécules sont solubles ; de surcroît, des chaînes longues induisent une plus grande stabilisation des assemblages formés. Enfin, la nature du lien entre la partie hydrophile et la partie hydrophobe peut également jouer un rôle prépondérant, notamment en donnant plus ou moins de liberté de mouvement aux chaînes.

#### *a) Les grandes familles de tensioactifs*

Les tensioactifs peuvent être rangés au sein de quatre grandes familles en fonction de leur charge. Premièrement, la famille la plus développée en terme de structures et d'applications est la famille des tensioactifs anioniques. Les principales fonctions organiques présentes dans cette famille sont les sulfonates, les sulfates, les carboxylates et les phosphates. Deuxièmement, la famille des tensioactifs cationiques est représentée très largement par les ammonium et dans une moindre mesure par les phosphonium. Troisièmement, les tensioactifs zwitterioniques sont des molécules globalement neutres qui comportent une (ou plusieurs) charge(s) négative(s) et positive(s) sur la même molécule. Quatrièmement, des tensioactifs neutres sont également disponibles. Les polyoxyéthylènes et les polypeptides sont les classes de molécules les plus significatives de cette famille.

#### *b) Les différents types de chaînes*

La nature de la chaîne joue également un rôle important. La chaîne la plus courante est constituée de groupements hydrocarbonés :  $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{—}$ . Il est également possible d'avoir des insaturations au sein de la chaîne hydrocarbonée. Afin d'obtenir une chaîne plus rigide, des groupements fluorocarbonés peuvent être employés :  $\text{CF}_3\text{-(CF}_2\text{)}_n\text{—}$ . L'utilisation de silicones  $\text{RO-(Si(R)(R)O)}_n\text{—}$  ou de chaînes comportant des groupements aromatiques telles que  $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-Ar—}$  est également possible.

#### *c) Les nouvelles familles de tensioactifs*

Les tensioactifs classiques sont constitués d'une tête polaire et d'une chaîne hydrophobe. Cependant, il existe d'autres classes de tensioactifs moins courants. Les tensioactifs catanioniques sont des tensioactifs polaires dont les deux partenaires ioniques sont des tensioactifs en interaction électrostatique. Les tensioactifs bolaformes sont composés de deux têtes polaires reliées ensemble de

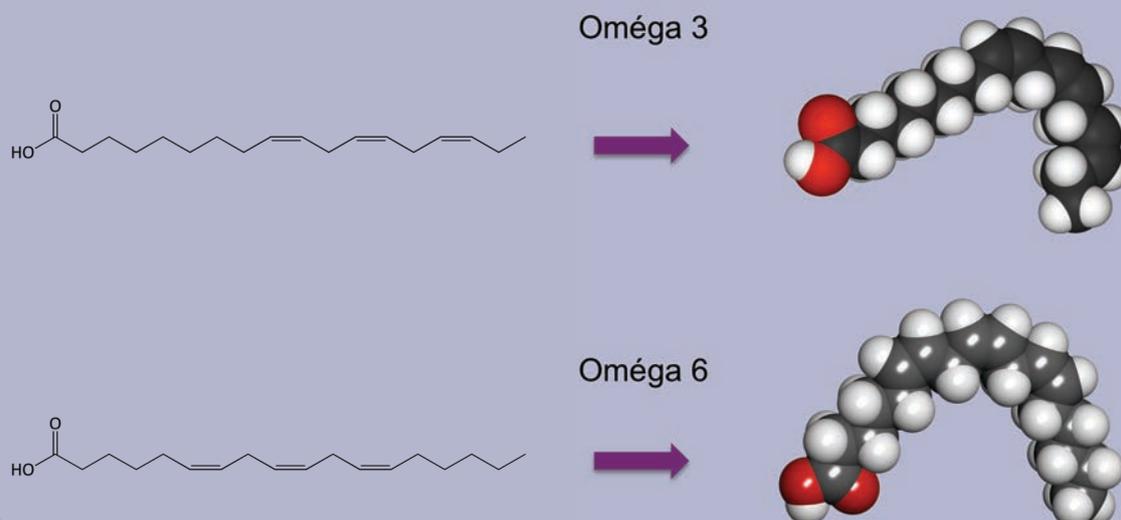
façon covalente par un lien organique. Les tensioactifs géminés sont constitués de deux tensioactifs reliés ensemble de façon covalente par un lien organique. Des tensioactifs "inverses" ont également été développés<sup>[55]</sup> ; dans ces tensioactifs, la tête est un complexe organométallique apolaire et la chaîne éthoxylée est polaire. Enfin, certains tensioactifs sont polymériques ou comportent des parties polymérisables, ce qui facilite leur mise en forme.

Sources : <sup>[56,57]</sup>

### *Le rôle des tensioactifs d'origine naturelle dans l'alimentation et la santé publique*

Les oméga 3, 6, 9, ... sont des acides gras polyinsaturés naturellement présents dans l'alimentation. Comme certains acides aminés, ces molécules sont qualifiées d'essentiels car elles ne peuvent pas être synthétisées par l'organisme humain. Leur consommation est donc vitale. En effet, ces molécules rentrent dans la synthèse des membranes cellulaires de l'organisme. Particulièrement, les oméga 3 ont prouvé leur rôle dans le bon fonctionnement cardio-vasculaire, tandis que les oméga 6 pourraient avoir une influence nocive sur l'organisme lorsqu'ils sont consommés en trop grande quantité. Cependant, plus que la quantité d'oméga 3 présente, c'est le ratio oméga 6 / oméga 3 qui semble être déterminant. En raison de l'appauvrissement qualitatif de l'alimentation animale, ce ratio évolue défavorablement depuis plusieurs décennies, ce qui pourrait être responsable d'une certaine dégradation de la santé publique constatée actuellement (les épidémies de cancer, de diabète et d'obésité, par exemple).

Les oméga 3 sont les molécules phares du régime méditerranéen (ou d'Okinawa) présentes en grande quantité dans les poissons gras et dans l'huile de nombreux oléagineux. La première insaturation est située sur le troisième atome de carbone en partant du bout de la chaîne, d'où le nom d'oméga 3. Les oméga 6, quant à eux, sont des molécules dont la première insaturation se situe sur le sixième atome de carbone en partant du bout de la chaîne. La différence de position de la première insaturation entre ces deux molécules induit une différence de courbure qui est responsable de leurs propriétés différentes.



### 3°) Applications industrielles des tensioactifs

Les tensioactifs peuvent être d'origine naturelle ou synthétique. Les naturels sont présents dans les membranes cellulaires, les savons et les émulsifiants naturels, tandis que les synthétiques trouvent plutôt leur place dans les cosmétiques et les agents texturants. Les applications des tensioactifs sont guidées par leur nature chimique.

D'abord, les tensioactifs anioniques représentent la classe de tensioactifs avec le plus d'applications au niveau industriel, notamment en raison de leur bas coût et de leur facilité de production. La fonction carboxylate  $-\text{CO}_2^-$  est celle présente dans les savons obtenus après hydrolyse de triglycérides d'origine végétale ou animale. Les sulfates  $-\text{OSO}_3^-$  et les sulfonates  $-\text{SO}_3^-$  sont des tensioactifs dont l'usage est plutôt limité aux détergents (et aux gels douche...)<sup>[58]</sup>

Ensuite, les tensioactifs cationiques forment une classe relativement limitée, puisque seuls les ammonium trouvent une application industrielle. Généralement, les surfaces des matériaux (métaux, plastiques, fibres, cheveux, membranes cellulaires, ...) sont chargées négativement, ce qui permet d'utiliser les tensioactifs cationiques comme agents de traitement de surface. Par exemple, dans le soin capillaire, le shampooing (anionique) lave, tandis que les tensioactifs de l'après-shampooing (cationique) se déposent sur les cheveux chargés négativement et les chaînes organiques à la surface des cheveux pointent vers l'extérieur, ce qui permet d'abaisser les répulsions entre les cheveux et les rend ainsi plus soyeux.

Après, les tensioactifs non-ioniques sont représentés par les alcools, les thiols et les éthoxylates  $-(\text{OCH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ . Ils présentent de nombreuses liaisons hydrogène, ce qui crée des interactions dipôle-dipôle et explique leur forte affinité pour l'eau. Ils sont notamment utilisés comme détergents à basse température et comme agents émulsifiants.

Enfin, les tensioactifs zwitterioniques sont des molécules coûteuses, donc relativement peu utilisées à l'échelle industrielle. Cependant, ces tensioactifs ont plusieurs propriétés intéressantes : une forte compatibilité avec la peau, d'excellentes propriétés dermatologiques, et une faible irritation de la peau et des yeux. Ils sont donc utilisés dans des produits à forte valeur ajoutée où le coût de production est marginal dans le prix de vente, tels que les shampooings professionnels et les cosmétiques.

Afin de préserver l'environnement, la biodégradation des tensioactifs doit être recherchée. En effet, les tensioactifs peuvent s'accumuler à certains endroits (rejets d'usines et d'égouts par exemple) et provoquer un déséquilibre des systèmes naturels. Les tensioactifs sont notamment capables de détruire les parois cellulaires et peuvent donc entraîner la mort des organismes vivants. Ainsi, l'utilisation de tensioactifs biodégradables est préférable afin de limiter les impacts sur l'environnement. Cependant, la stabilité des tensioactifs doit être suffisante pour qu'ils ne se dégradent pas au cours de leur utilisation. Un juste compromis entre stabilité et dégradation des tensioactifs doit donc être trouvé.

#### 4°) Recherche académique d'applications innovantes des tensioactifs

La recherche académique sur le champ disciplinaire des tensioactifs complexes voire intelligents est très dynamique. Notamment, les trois domaines qui semblent les plus prometteurs sont la formation de structures supramoléculaires sous forme de fibre, l'étude de la réorganisation de ces assemblages sous irradiation UV, et les applications dans le domaine biomédical.<sup>[59]</sup>

Lorsque des tensioactifs sont placés dans certaines conditions de pH et de température, ils peuvent s'agréger sous forme de fibres micellaires, d'hélices, de tubes ou de rubans enroulés. L'organisation des molécules amphiphiles observée dans ces agrégats rappelle la structure de la double hélice d'ADN. Ainsi, ces systèmes peuvent servir de modèle pour étudier et comprendre le comportement de la molécule d'ADN, et donc aider à la compréhension de l'apparition de la vie.<sup>[60]</sup>

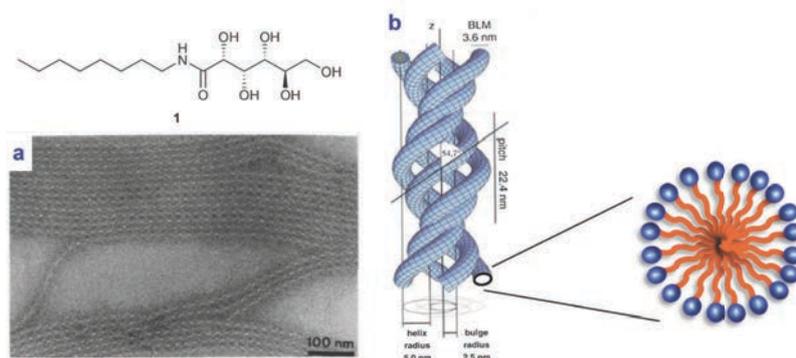


Figure 26 : Image TEM des fibres micellaires formées par les molécules de N-octylgluconamide.<sup>[59]</sup>

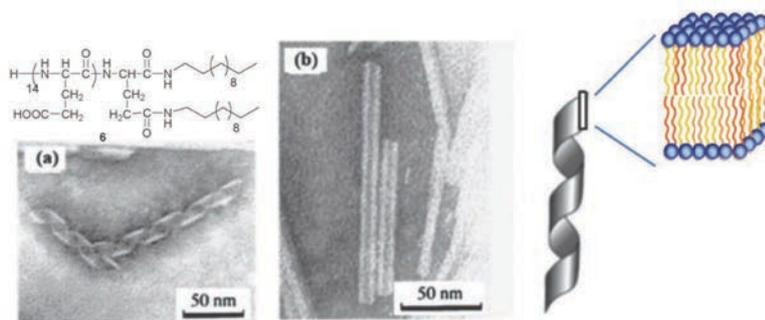


Figure 27 : Image TEM des hélices et agrégats tubulaires formés par les molécules du lipide 6.<sup>[61]</sup>

Les tensioactifs peuvent également être sensibles à l'irradiation lumineuse. Baigl a étudié l'influence des UV sur l'isomérisation d'un azobenzène et sur la disparition des vésicules géantes unilamellaires formées par ces molécules. L'irradiation sélective des vésicules permet de contrôler leur dégradation. Un tel système permet d'étudier les propriétés mécaniques de membranes modèles et de développer des nouvelles méthodes de délivrance de médicaments avec une sélectivité spatiale et temporelle rendue possible par induction lumineuse.<sup>[62]</sup>

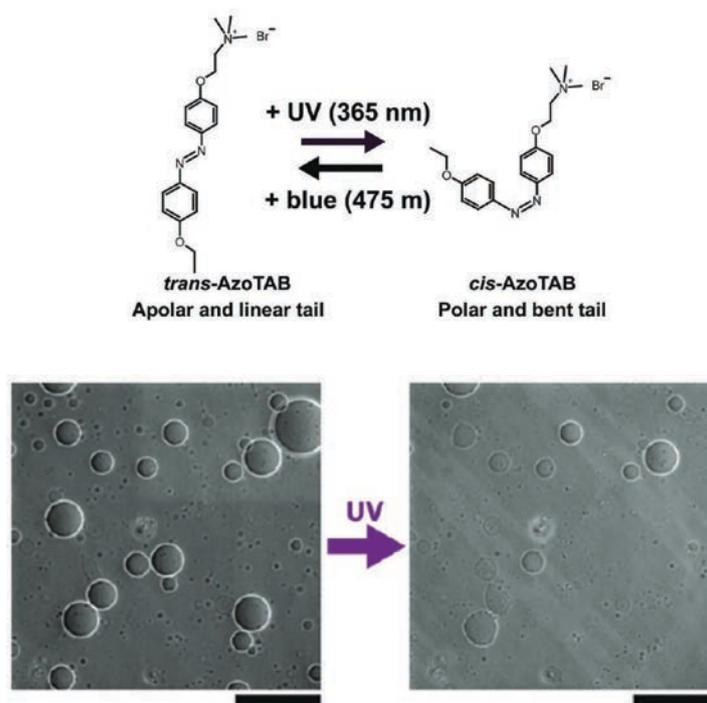


Figure 28 : Haut : isomérisation sous irradiation UV de la molécule *trans*-AzoTAB (apolaire) en sa forme *cis* (polaire). Bas : désagrégation des vésicules géantes unilamellaires (GUV) sous irradiation UV. Barre noire : 200  $\mu\text{m}$ .<sup>[62]</sup>

Stupp a étudié l'influence du rayonnement UV sur des rubans enroulés formés par des molécules amphiphiles comportant des acides aminés. Sous irradiation UV, le tensioactif perd un groupement 2-nitrobenzyle et les super hélices se réarrangent en fibres simples. Cette petite modification structurale a donc une influence cruciale sur l'empilement moléculaire des molécules amphiphiles étudiées.

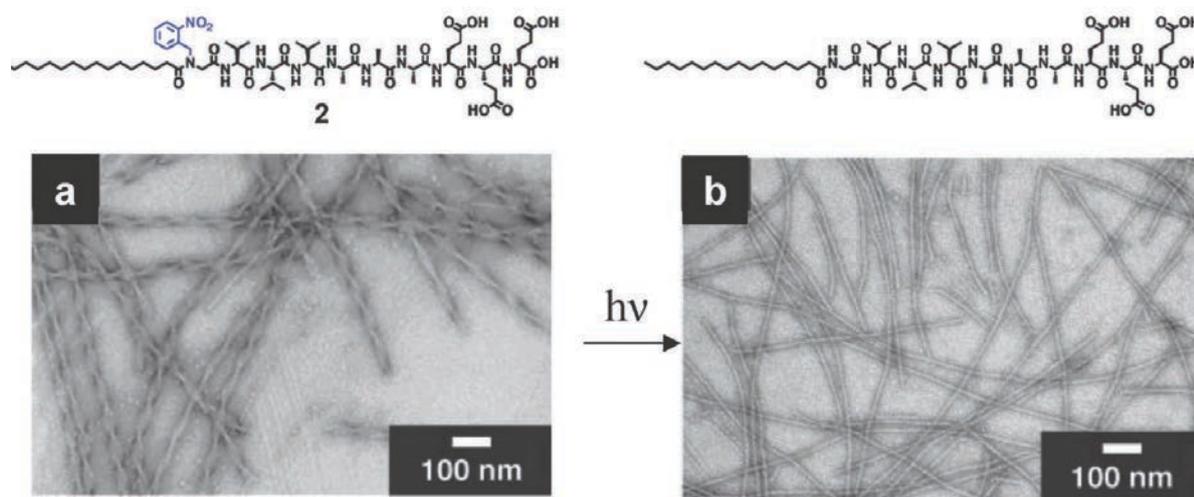


Figure 29 : Influence de l'irradiation pendant cinq minutes à 350 nm sur les fibres de type ruban enroulé.<sup>[61]</sup>

Les applications des tensioactifs sophistiqués sont très importantes dans le domaine biomédical. En effet, les tensioactifs permettant d'encapsuler des objets au sein de micelles ou de vésicules, ils ont vocation à véhiculer des principes actifs jusqu'au plus près des cibles. Notamment, l'incorporation de peptides vecteurs permet de choisir spécifiquement des cibles cellulaires. Actuellement, les liposomes

sont déjà présents sur le marché dans le domaine biomédical pour la vectorisation de principes actifs, notamment dans le traitement du cancer du sein et des ovaires.<sup>[63]</sup> Les avantages de tels systèmes résident dans leur faible toxicité et la fonctionnalisation possible de leur surface.

Marchi-Artzner a décrit des molécules amphiphiles permettant l'encapsulation et la vectorisation de *quantum dots* pour des applications en cancérologie.<sup>[64]</sup> Ces molécules possèdent une partie hydrophobe permettant l'encapsulation des quantum dots, une partie hydrophile pour disperser les agrégats ainsi formés dans le plasma sanguin, et un peptide vecteur pour cibler spécifiquement les cellules cancéreuses. Couplé à l'utilisation de *quantum dots* non-toxiques,<sup>[65]</sup> un tel système pourrait avoir des applications biomédicales déterminantes pour le diagnostic et la thérapie des cancers.

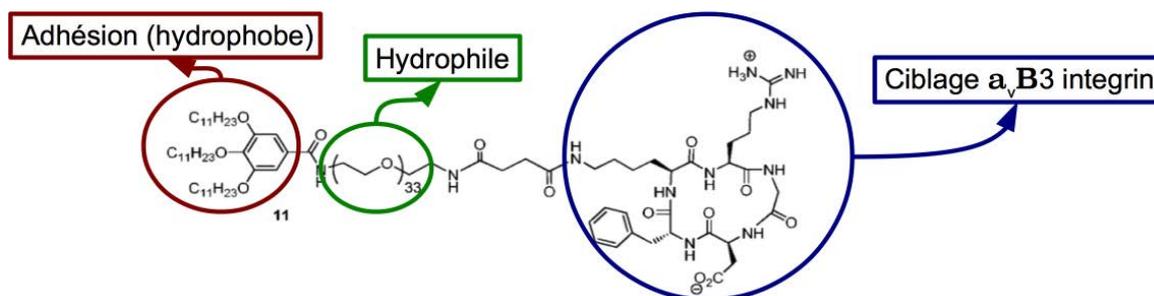


Figure 30 : Molécule amphiphile permettant d'encapsuler des quantum dots hydrophobes et de les vectoriser.<sup>[64]</sup>

Stupp a décrit la synthèse et l'application d'un tensioactif doté de cinq parties fonctionnelles<sup>[66]</sup> : une chaîne hydrophobe permettant l'association des tensioactifs, une succession de quatre acides aminés cystéine pour accrocher les molécules ensemble par des ponts disulfures, la présence de trois acides aminés glycine pour augmenter la flexibilité des deux parties suivantes par rapport aux deux précédentes, une partie comportant un groupement phosphate pour initier la minéralisation de l'hydroxyapatite et enfin une fonction d'ancrage cellulaire. Un tel système pourrait notamment permettre la reminéralisation d'os fracturés.

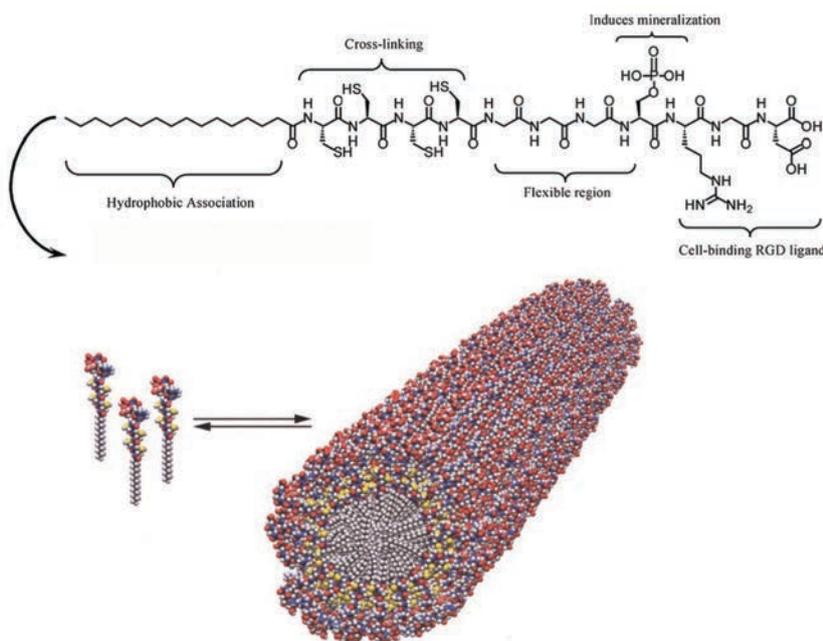


Figure 31 : Représentation de la molécule amphiphile et de la micelle allongée formée.<sup>[66]</sup>

Source : [67]

### *Le savon d'Alep*

Le savon d'Alep a été le premier savon inventé au monde par les Phéniciens durant l'Antiquité. Son usage se répandit sous le califat des Omeyyades au 7<sup>ème</sup> siècle de notre ère puis il gagna l'Europe au 12<sup>ème</sup> siècle et inspira le savon de Marseille à la fin du Moyen-Âge. Il est fabriqué de façon artisanale dans la région d'Alep par hydrolyse d'huiles d'olives et d'huiles de baies de lauriers grâce à de la soude végétale ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  présent dans la salicorne du désert). La faiblesse de la base utilisée nécessite d'attendre neuf mois avant de pouvoir utiliser les savons. Au contraire de la plupart des savons commerciaux, le savon d'Alep (également appelé "savon de laurier") ne contient aucun colorant, parfum de synthèse, graisse animale, ...

En raison de sa haute teneur en huile de baies de lauriers, il possède également des propriétés dermatologiques reconnues. Plus qu'un simple savon, c'est surtout un hommage au travail d'innombrables générations d'artisans ayant permis sa transmission jusqu'à nos jours.



## **II. Agrégation des tensioactifs dans l'eau : formation spontanée d'assemblages**

Dans une solution d'eau pure, il existe deux environnements différents : la surface et le corps de la solution. Au sein de la solution, les molécules d'eau subissent des forces isotropes par liaison hydrogène dues à toutes les molécules d'eau environnantes, alors qu'à la surface il existe un défaut d'attraction due à l'absence de molécule d'eau au-dessus de la surface. Ce manque crée une énergie libre de surface (aussi appelée tension de surface, notée  $\gamma$ ) qui représente la quantité minimale de travail nécessaire ( $W_{\min}$ ) pour créer une nouvelle unité d'aire à l'interface ( $\Delta A$ ) :  $W_{\min} = \gamma \times \Delta A$ .

Les tensioactifs sont des substances qui, à faible concentration, sont capables d'abaisser le travail minimum requis pour étendre l'interface. En effet, lorsque des molécules tensioactives comportant une chaîne hydrocarbonée sont incorporées au sein d'une solution aqueuse, le nombre de liaisons hydrogène entre les molécules d'eau diminue, et l'énergie libre du système augmente : c'est l'effet hydrophobe. Ainsi, si une molécule tensioactive est située à la surface avec la chaîne pointant à l'extérieur de la solution,

l'effet hydrophobe diminue également l'énergie du système. L'énergie nécessaire pour mettre un tensioactif à la surface est inférieure à celle nécessaire pour y mettre une molécule d'eau, ce qui conduit à une migration spontanée des molécules de tensioactif à la surface. La pression de surface  $\pi$  est définie ainsi :  $\pi = \gamma_0 - \gamma$ , où  $\gamma_0$  est la tension de surface d'une solution d'eau pure (72,6 mN/m à 25°C), et  $\gamma$  la tension de surface mesurée.

Source : [68]

### ***L'expérience de la tache d'huile de Benjamin Franklin***

Benjamin Franklin n'est pas seulement l'un des Pères Fondateurs des États-Unis d'Amérique, il était également un grand scientifique. Parmi ses nombreuses inventions, le paratonnerre est l'une des plus connues. Benjamin Franklin a également mené au milieu du 18<sup>ème</sup> siècle une expérience restée célèbre dans le domaine des tensioactifs. En effet, il est connu depuis l'Antiquité que l'huile a la propriété de calmer les eaux agitées. Ainsi, Benjamin Franklin décida d'étudier l'influence sur l'amplitude des vagues de différentes huiles déposées sur un plan d'eau : quelques millilitres d'huile déposés sur un lac s'épandirent sur des milliers de mètres carrés. Benjamin Franklin était focalisé sur l'étude des vagues et n'a pas réussi à percevoir la conclusion la plus importante de cette expérience : en divisant simplement le volume déposé par l'aire couverte, l'épaisseur du film peut être déterminée. Il a fallu attendre le milieu du 19<sup>ème</sup> siècle pour que Lord Rayleigh décide d'effectuer un tel calcul, ce qui lui permit de découvrir que la couche avait une épaisseur d'environ 1 nm.

*Peut-être la compréhension de la nature moléculaire de la matière aurait-elle gagné de précieuses décennies si Benjamin Franklin avait eu l'idée de déterminer la hauteur de la couche d'huile...*

## 1°) Agrégation des tensioactifs

En fonction de leur concentration, les tensioactifs présents dans une solution aqueuse peuvent s'organiser de différentes manières. À très faibles concentrations, les molécules sont présentes au sein de la solution aqueuse sous forme de monomères isolés. La concentration est tellement faible que les molécules ne peuvent pas interagir entre elles et que leur présence au sein de la solution aqueuse n'engendre pas d'augmentation perceptible de l'énergie du système. Lorsque la concentration en tensioactifs augmente, l'énergie du système augmente également et il devient plus favorable énergétiquement pour les molécules de migrer à la surface, ce qui diminue la tension de surface de la solution aqueuse. Après, lorsque la concentration en tensioactifs augmente encore, la surface de la solution arrive à saturation. La concentration atteinte en ce point est proche de la Concentration Micellaire Critique (CMC, ou CAC pour "agrégation") qui correspond à la concentration à laquelle survient la formation des premières micelles (ou des premiers agrégats). En effet, à partir de cette concentration, il devient plus favorable pour les molécules de s'agréger en solution plutôt que de former des multicouches à la surface de la solution. Les agrégats formés en solution (micelle, vésicule, ...) dépendent fortement de la forme du tensioactif. Enfin, à très forte concentration les molécules sont tellement proches les unes des autres qu'elles peuvent communiquer des informations sur toute la longueur de la solution. C'est l'état cristal liquide.

Ci-dessous est représenté une vue schématique de l'évolution de la tension de surface en fonction de la concentration en tensioactifs. (Remarque : les têtes polaires représentées ici sont des Polyoxométallates, mais cela ne préjuge en rien des agrégats effectivement formés en solution aqueuse dans le chapitre 4).

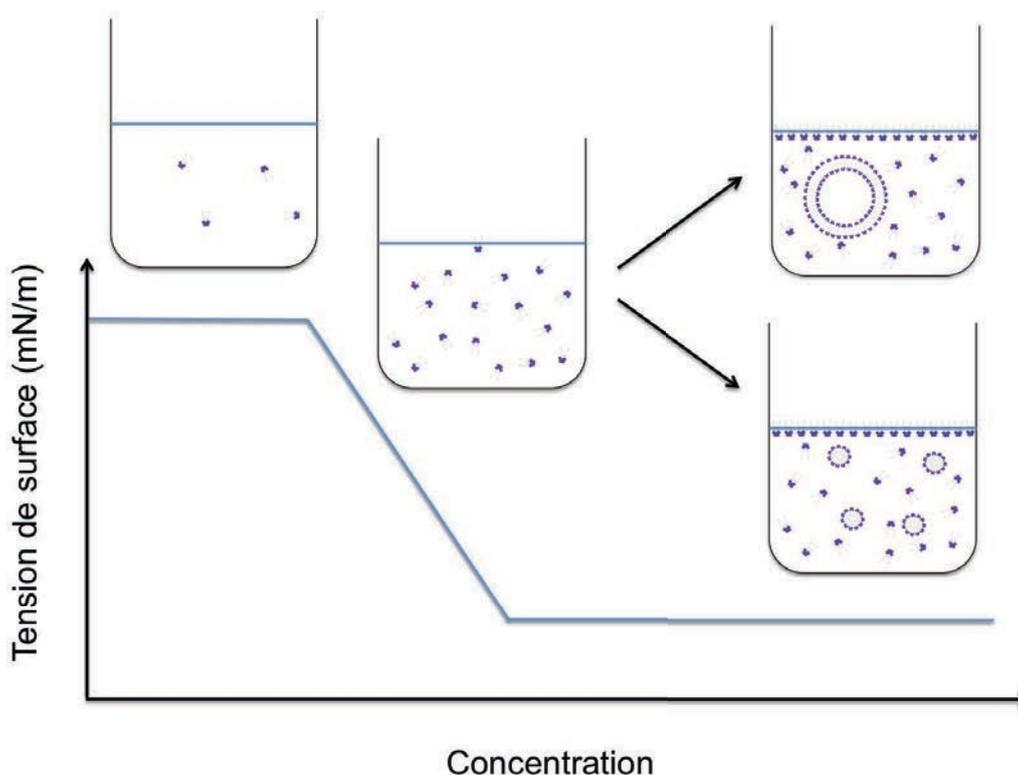


Figure 32 : Représentation schématique de l'évolution de la tension de surface et de l'agrégation des tensioactifs en fonction de la concentration en tensioactifs.

## 2°) Structure des agrégats

La structure des agrégats formés est due à deux interactions contradictoires : l'effet hydrophobe du aux chaînes organiques et la répulsion électrostatique entre les têtes polaires. Ces deux interactions peuvent être décrites grâce à plusieurs paramètres. Le plus important d'entre eux est la forme du tensioactif, mais il est également important de prendre en considération la température, la nature des contre-ions, la salinité et le pH.

### a) forme des tensioactifs

La forme du tensioactif est un paramètre fondamental pour comprendre le type d'agrégat qui peut être formé en solution aqueuse au-delà de la CAC. Cette forme est estimée à l'aide du paramètre d'empilement (*packing parameter* en anglais) qui a été établi par Israelachvili et a pour formule :  $p = \frac{V_c}{a_0 \cdot l_c}$ , avec  $V_c$  = volume des chaînes hydrophobes,  $a_0$  = aire de la tête polaire, et  $l_c$  = longueur des chaînes hydrophobes. La valeur maximale du paramètre d'empilement est obtenue pour les micelles de façon suivante.<sup>[69]</sup>

Dans le cas simple des micelles, le nombre d'agrégation  $N$  est le nombre de molécules de tensioactif constituant la micelle.  $N$  peut s'exprimer de deux manières :

$$N = \frac{V_{mic}}{V_c} = \left[ \frac{\left(\frac{4}{3}\right) \pi \cdot R_{mic}^3}{V_c} \right]$$

et :

$$N = \frac{A_{mic}}{a_0} = \frac{(4\pi \cdot R_{mic}^2)}{a_0}$$

Soit, en égalisant les équations :

$$\left[ \frac{\left(\frac{4}{3}\right) \pi \cdot R_{mic}^3}{V_c} \right] = \frac{(4\pi \cdot R_{mic}^2)}{a_0}$$

Ainsi :

$$\frac{V_c}{a_0 \cdot R_{mic}} = \frac{1}{3}$$

Or, comme la longueur de la chaîne  $l_c$  ne peut pas être supérieure au rayon de la micelle  $R_{mic}$ , cela implique que :

$$p = \frac{V_c}{a_0 \cdot l_c} \leq \frac{1}{3}$$

Clairement, le paramètre d'empilement  $p$  doit être inférieur à  $1/3$  pour qu'un tensioactif puisse former des micelles, ce qui impose donc une certaine forme au tensioactif, à savoir : une grosse tête polaire et une chaîne hydrophobe plutôt longue et peu volumineuse.

Des calculs similaires peuvent être effectués pour déterminer les valeurs des paramètres d'empilements caractéristiques des différents agrégats.

Forme du tensioactif						
$p = \frac{V_c}{a_0 \cdot l_c}$	< 1/3	1/3 - 1/2	1/2 - 1	1	2	3
Comportement en phase aqueuse	micelles sphériques	micelles cylindriques	vésicules	bicouche plane	micelles inverses	

Tableau 1 : Influence de la forme du tensioactif sur la valeur du paramètre d'empilement et les agrégats formés en solution aqueuse.<sup>[70]</sup>

Ainsi, grâce au calcul des paramètres d'empilement des tensioactifs, il est théoriquement possible de prévoir la forme des agrégats formés en solution. Néanmoins, il s'avère que la prévision des agrégats formés en solution est loin d'être triviale, et ce pour plusieurs raisons. D'abord, le calcul de l'aire de la tête polaire nécessite de prendre en compte les interactions entre les têtes de tensioactifs voisins. De plus, la présence éventuelle de sel peut écranter les charges entre les têtes polaires des tensioactifs ioniques, ce qui conduit à un rapprochement des têtes et donc à une diminution de leur aire. Après, le volume des chaînes n'est pas aisé à calculer, et il peut exister une différence entre la conformation des chaînes en solution et dans les agrégats. De surcroît, l'ajout d'un solvant organique peut amener au gonflement des chaînes et changer ainsi sensiblement leur volume. Seule la longueur des chaînes apolaires  $(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_n-$  est relativement aisée à déterminer grâce à la formule établie par Tanford :  $L_{\text{max}} = 0,154 + 0,1265.n$ .<sup>[71]</sup>

#### b) température

La température est un paramètre important pour la formation d'agrégats en solution aqueuse. En effet, le point de Krafft est la température en-dessous de laquelle il n'est pas possible d'observer la formation d'agrégats : lorsque la concentration d'une solution ne contenant que des tensioactifs non-agrégés (aussi qualifiés de "monomères") augmente, il y a précipitation d'un solide hydraté plutôt que formation d'agrégats. Ainsi, les tensioactifs chargés doivent avoir une température de Krafft inférieure à la température ambiante pour former des agrégats.

#### c) contre-ion

Le contre-ion a une influence majeure sur la solubilisation des tensioactifs, et donc sur la formation d'agrégats. En effet, plus les contre-ions sont dissociés de la tête polaire, plus l'espèce est soluble, et plus la CMC est élevée. Il est possible de classer l'évolution des CMC des tensioactifs anioniques selon le contre-ion :  $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Cs}^+ > \text{N}(\text{CH}_3)_4^+ > \text{Ca}^{2+}$ . Cependant, la nature des têtes polaires peut changer notablement l'évolution de cette série.

#### d) ajout de sel

L'ajout de sel permet d'écranter les charges entre les têtes polaires des tensioactifs, ce qui diminue les répulsions électrostatiques, et rapproche les têtes polaires. Par conséquent, la valeur de l'aire de la tête

$a_0$  change, tout comme la nature des agrégats formés. De plus, l'ajout de sel peut également écranter les charges entre les agrégats, conduisant ainsi à leur précipitation.

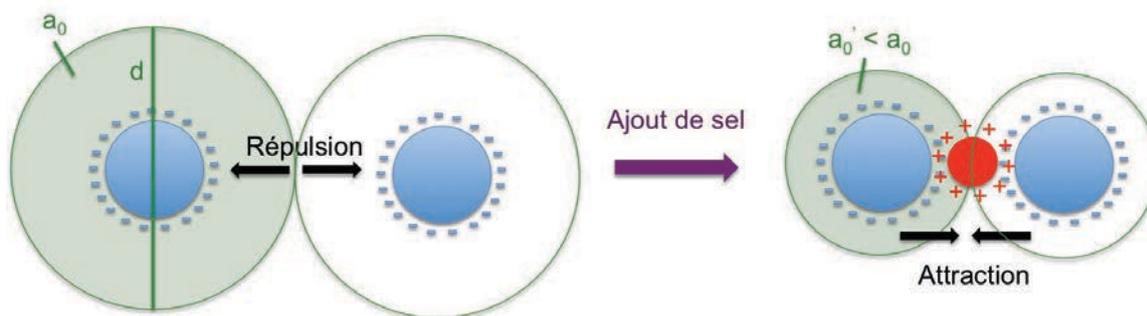


Figure 33 : Représentation schématique de l'influence de l'ajout de sel sur le volume des têtes polaires  $a_0$  de tensioactifs anioniques (vue du dessus).

### e) pH

Les têtes polaires sont généralement des groupements anioniques qui peuvent capter des protons. La protonation plus ou moins importante de la tête anionique change fondamentalement la nature du tensioactif, et donc celle des agrégats formés.<sup>[72]</sup> Le contrôle du pH est donc un paramètre essentiel dans l'étude de l'agrégation des tensioactifs anioniques.

Pour conclure, le phénomène d'agrégation des tensioactifs ioniques est dû à deux interactions opposées : l'effet hydrophobe qui a tendance à agréger les molécules de tensioactif entre elles, et la répulsion électrostatique entre les têtes polaires qui a tendance à les éloigner. Tous les paramètres qui peuvent influencer l'une ou l'autre des interactions ont une influence fondamentale sur la nature des agrégats formés en solution aqueuse.

## III. Les émulsions

Les solvants organiques, appelés 'huiles', sont des liquides non-miscibles à l'eau. Ainsi, si de l'eau et de l'huile sont mélangées et qu'un cisaillement est appliqué par agitation, des gouttelettes d'une phase dite dispersée se forment au sein d'une phase dite continue. Néanmoins, ce système est thermodynamiquement instable et la démixion opère en quelques secondes. Il n'est donc pas possible de commercialiser de tels produits. Afin de stabiliser des dispersions eau-dans-huile ou huile-dans-eau, des tensioactifs peuvent être utilisés pour diminuer légèrement les tensions interfaciales et augmenter la durée de vie des émulsions ainsi formées. La tête polaire du tensioactif se place dans la phase aqueuse tandis que la chaîne apolaire se positionne au sein de la phase organique. Cependant, cet effet est relativement insignifiant dans la stabilisation des émulsions. Ainsi, la stabilisation est plutôt apportée par la création d'une barrière stérique entre les deux phases.

Il existe trois grandes familles d'émulsions qu'il est possible de classer en fonction de la taille des gouttelettes et de leur stabilité : les macroémulsions, les miniémulsions et les microémulsions.

## 1°) Macroémulsions

Les macroémulsions (couramment appelées "émulsions") sont les systèmes les plus répandus dans la vie courante. En effet, la mayonnaise et les crèmes hydratantes sont des macroémulsions. Ce sont des dispersions de gouttes de taille micrométrique d'eau ou d'huile au sein d'une phase continue non-miscible. Comme les gouttes (micrométriques) sont de tailles supérieures à la longueur d'onde de la lumière visible (400-800 nm), il en résulte une opacité de ces systèmes. De plus, il est généralement nécessaire de fournir un travail afin de former une macroémulsion. Les macroémulsions sont des systèmes intrinsèquement instables thermodynamiquement. Ainsi, les émulsions se démixent et seul le moment de la démixion peut être retardé. Une démixion peut avoir lieu selon plusieurs processus<sup>[73]</sup> :

- la floculation : les gouttes ne se repoussent pas suffisamment voire s'attirent, puis elles entrent en contact et coalescent.
- le crémage et la sédimentation : en raison des différences de densités entre les deux solvants utilisés, l'émulsion peut remonter à la surface (crémage) ou bien tomber au fond (sédimentation). Les gouttes finissent par coalescer et l'émulsion démixe.
- le mûrissement d'Ostwald : c'est un processus bien connu dans le domaine des colloïdes. Ce processus est dû à la différence de tension interfaciale entre les objets de petite et de grande tailles. En effet, ces tensions sont plus élevées pour les objets de petite taille, ce qui les conduit à être moins "viables". Les émulsions, comme les nanoparticules, sont des systèmes dynamiques, ce qui signifie que les tensioactifs occupent une position durant un temps très court avant de se solubiliser puis de prendre la place d'un autre tensioactif ailleurs. Lors du mûrissement d'Ostwald, les constituants des plus petites gouttes font préférentiellement grossir les plus grosses gouttes, ce qui conduit à une augmentation générale de la taille des gouttes et donc à une démixion. Cependant, cette démixion peut être retardée pendant plusieurs mois grâce à l'utilisation de tensioactifs adaptés. Par exemple, les crèmes hydratantes industrielles comme artisanales restent stables plusieurs mois à température ambiante.

Généralement, les macroémulsions sont stabilisées par des tensioactifs. Cependant, il est également possible de stabiliser des émulsions à l'aide d'autres objets. Les protéines sont des molécules capables de stabiliser des émulsions. C'est par exemple le cas de la caséine qui est une protéine capable de stabiliser une macroémulsion huile-dans-eau bien connue : le lait. Les polymères sont aussi en mesure de stabiliser des macroémulsions. Enfin, les nanoparticules peuvent stabiliser des macroémulsions. Ces systèmes sont qualifiés d'émulsions de Pickering.<sup>[74]</sup> En fonction de leur hydrophilie/lipophilie, elles sont capables de stabiliser des émulsions eau-dans-huile ou huile-dans-eau.

## 2°) Miniémulsions

Les miniémulsions sont des systèmes comparables aux macroémulsions avec cependant des gouttelettes de taille plus réduite.<sup>[75]</sup> Les miniémulsions sont également appelées "nanoémulsions". Cependant, les nanoémulsions ayant généralement des gouttelettes de tailles supérieures à celles des microémulsions (présentées dans la partie suivante), le terme miniémulsion est utilisé pour éviter la confusion. Cette incohérence a une origine historique, les microémulsions ayant été découvertes après les nanoémulsions. Comme les macroémulsions, les miniémulsions ne sont pas stables thermodynamiquement et sont obtenues par application d'un cisaillement à un mélange eau/huile/tensioactif. Le cisaillement est beaucoup plus fort pour les miniémulsions que pour les

macroémulsions. Théoriquement, il serait possible d'obtenir des miniémulsions constituées de gouttelettes de quelques nanomètres de diamètre, mais la force du cisaillement nécessaire pour obtenir de telles tailles rend cela techniquement impossible. En raison de la taille des domaines nanodispersés (typiquement 100 à 200 nm), les miniémulsions sont couramment transparentes (ou translucides). Comme pour les macroémulsions, la durée de vie dépend fortement du système et peut être grandement améliorée si les gouttelettes sont chargées (par utilisation de tensioactifs ioniques par exemple). Les miniémulsions sont utilisées pour effectuer de la polymérisation ou de la synthèse de nanoparticules à l'intérieur des gouttelettes. Il est également possible de s'en servir dans les cosmétiques et dans le domaine médical.

### 3°) Microémulsions

Les microémulsions sont des systèmes dispersés dans lesquels les gouttelettes ont des tailles nanométriques. La grande différence avec les miniémulsions est leur stabilité thermodynamique. En effet, lorsque de l'eau, de l'huile et un tensioactif (et éventuellement un co-tensioactif) sont mélangés, une microémulsion peut spontanément se former si les conditions physico-chimiques sont réunies : il n'est pas nécessaire de fournir du travail pour créer du cisaillement. En raison de la taille des gouttelettes, les microémulsions sont optiquement isotropes. Parfois, il est possible d'observer une teinte bleutée due à la diffusion de la lumière. Les microémulsions sont également appelées émulsions micellaires ou micelles gonflées. Les tensioactifs en mesure de stabiliser une microémulsion peuvent avoir une ou deux chaînes. De plus, ils doivent être capables de fournir rigidité et flexibilité au film interfacial : la rigidité permet de maintenir le film tandis que la flexibilité permet d'atteindre les tensions interfaciales suffisamment basses pour former des microémulsions (jusqu'à  $10^{-4}$  mN/m). Dans le cas des tensioactifs ioniques à une chaîne, il est généralement nécessaire d'ajouter un co-tensioactif afin d'abaisser suffisamment les tensions interfaciales et de former une microémulsion. Le co-tensioactif est généralement un alcool à courte chaîne, comme le 1-butanol par exemple. Dans le cas des tensioactifs ioniques à deux chaînes, il n'est généralement pas nécessaire d'ajouter un co-tensioactif. En effet, la deuxième chaîne permet de remplacer le co-tensioactif en apportant la flexibilité nécessaire à la formation de la microémulsion.

L'ajout d'un tensioactif adapté permet d'abaisser la tension interfaciale  $\gamma_{\text{eau/huile}}$ , autrement dit de diminuer l'énergie nécessaire pour augmenter l'aire interfaciale  $\Delta A$ . C'est cet effet qui conduit à la stabilité thermodynamique d'un tel système et donc à la formation spontanée des gouttelettes. Cependant, les modèles théoriques expliquant la formation des microémulsions sont toujours en cours d'élaboration et la stabilité thermodynamique des microémulsions est toujours en débat.<sup>[70,76]</sup>

#### *a) Les différents types de microémulsions*

En 1948, Winsor a décrit quatre systèmes différents obtenus par le mélange d'eau, d'huile et de tensioactif d'un système qui ne s'appelait pas encore "microémulsion".<sup>[77]</sup> En fonction de la nature des solvants, et de la forme et de la quantité des tensioactifs, il est possible de décrire plusieurs types de microémulsions. Généralement, la recherche des microémulsions s'effectue en utilisant des volumes identiques d'eau et d'huile et en observant l'apparence du milieu formé. Aujourd'hui, ces quatre systèmes différents portent le nom de leur découvreur et sont :

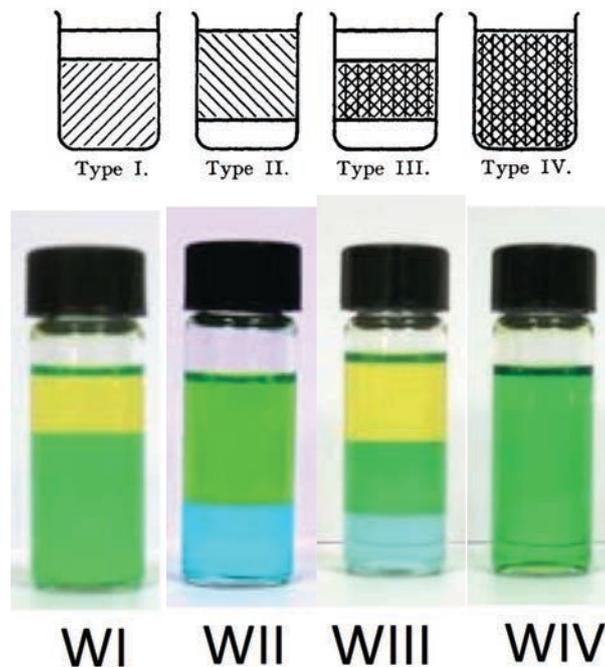


Figure 34 : en haut, représentation des quatre systèmes de microémulsion décrits par Winsor<sup>[77]</sup> ; en bas, photographies de quatre microémulsions colorées par des colorants.

- **Winsor I** : il s'agit d'un milieu biphasique. La phase microémulsion se situe en bas et la phase organique en excès au-dessus. La phase microémulsion correspond à la phase aqueuse gonflée par de l'huile incluse dans les micelles. C'est pourquoi la phase organique occupe moins de volume que la phase microémulsion. Les tensioactifs qui peuvent stabiliser des microémulsions W I sont plutôt hydrophiles.

- **Winsor II** : il s'agit d'un milieu biphasique. La phase microémulsion se situe au-dessus et la phase aqueuse en excès en-dessous. La phase microémulsion est obtenue par gonflement formel des micelles inverses présentes dans l'huile par de l'eau. Ainsi, le volume de la phase aqueuse diminue. Les tensioactifs qui peuvent stabiliser des microémulsions W II sont plutôt hydrophobes.

- **Winsor III** : il s'agit d'un milieu triphasique. La phase microémulsion se situe au milieu, tandis qu'une phase organique en excès se situe au-dessus et une phase aqueuse en excès en-dessous. Selon l'huile et le tensioactif employé, la phase microémulsion peut être composée soit de micelles directes gonflées d'huile, soit de micelles inverses gonflées d'eau, soit être une phase bicontinue de type éponge. Les tensioactifs qui peuvent stabiliser des microémulsions W III ont un comportement hydrophile semblable au comportement hydrophobe.

- **Winsor IV** : il s'agit d'un milieu monophasique. Ce type de microémulsion peut être obtenu en augmentant la quantité de tensioactif d'une microémulsion W I, W II ou W III. En effet, les phases aqueuses et/ou organiques en excès dans ces trois microémulsions correspondent à la quantité de solvant qui n'a pas pu être incorporée au sein de la microémulsion, faute d'une quantité suffisante de tensioactif. Ainsi, selon la nature du tensioactif et de l'huile, les microémulsions W IV peuvent être des micelles (directes ou inverses) gonflées ou un milieu bicontinu sur l'ensemble du volume du système nanodispersé.

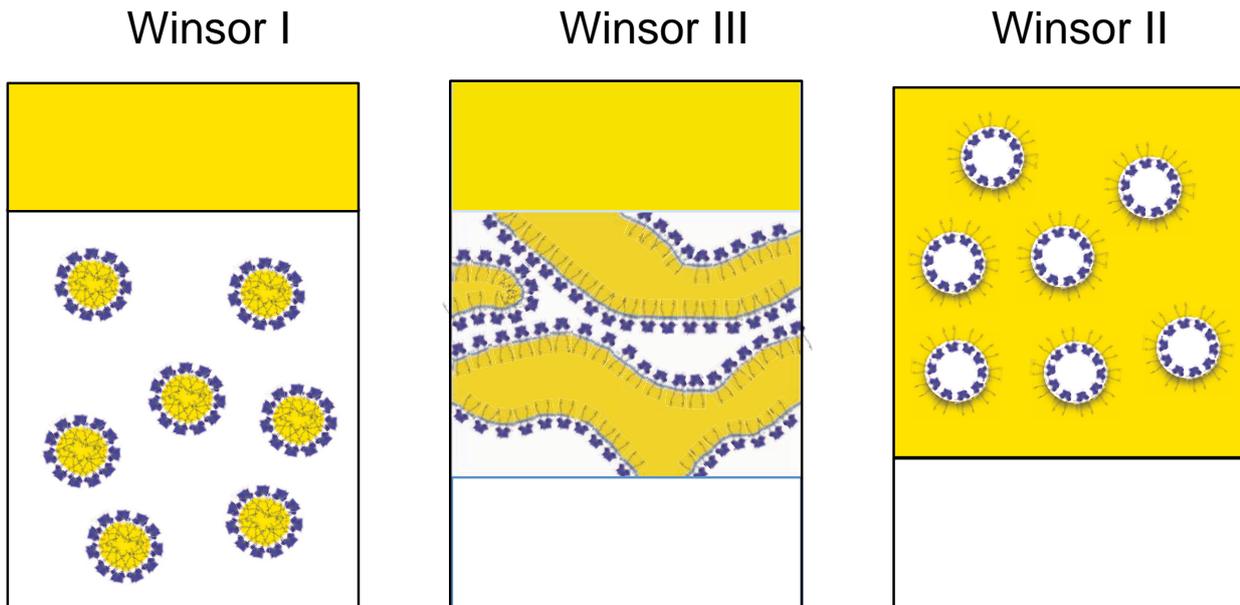


Figure 35 : Représentation schématique des systèmes de microémulsion Winsor I, Winsor III et Winsor II. Le jaune représente le solvant organique et le blanc l'eau. Remarque : des POMs amphiphiles sont utilisés comme tensioactifs, mais cela ne préjuge pas des microémulsions éventuellement formées au chapitre 5.

*b) Prédiction du type de microémulsion stabilisée en fonction de la nature du tensioactif*

- **le paramètre d'empilement : une mesure de la forme du tensioactif**

Le paramètre d'empilement  $p$  a été décrit dans la partie précédente concernant les assemblages dans l'eau formés par des tensioactifs. Ce paramètre peut également être utilisé afin d'avoir une idée du type de microémulsion qui pourrait être formée. En effet, une tête polaire volumineuse est plus hydrophile, ce qui conduit un tensioactif à stabiliser plutôt des microémulsions W I, alors que les tensioactifs dotés de chaîne(s) volumineuse(s) stabiliseront plutôt des microémulsions W II. Par ailleurs, si la tête polaire et la queue apolaire ont des tailles comparables, la microémulsion stabilisée sera plutôt bicontinue de type W III.

- **le HLB : une mesure du caractère hydrophile/lipophile des tensioactifs**

Il est possible de prévoir le type de microémulsion formée à l'aide d'un autre paramètre : la balance hydrophile-lipophile (HLB en anglais).<sup>[78]</sup> Ce paramètre est une équation empirique développée en 1949 par Griffin sur des tensioactifs neutres<sup>[79]</sup> : les éthers de polyoxyéthylène d'alkyl, de formule  $H-(CH_2)_i-(OCH_2CH_2)_j-OH$  (notés  $C_iE_j$ ). Cette balance consiste à attribuer un poids "hydrophile" ou "lipophile" à tous les groupements d'un tensioactif pour avoir une idée de son caractère hydrophile ou lipophile. Ainsi, les microémulsions W I sont obtenues pour des tensioactifs avec un HLB supérieur à 20, alors que les microémulsions W II le sont avec des tensioactifs ayant un HLB inférieur à 10. Les tensioactifs avec un HLB proche de 10 sont eux en mesure de stabiliser des microémulsions W III.

Forme du tensioactif						
$p = \frac{V_c}{a_0 \cdot l_c}$	< 1/3	1/3 - 1/2	1/2 - 1	1	2	3
HLB	> 40	20 - 40	10 - 20	10	10 - 2	2 - 1
Comportement en phase aqueuse	micelles sphériques	micelles cylindriques	vésicules	bicouche plane	micelles inverses	
Comportement en microémulsions	W I (huile-dans-eau)		W III (triphasique)	W III (triphasique)	W II (eau-dans-huile)	

Tableau 2 : Tableau récapitulatif de l'influence de la forme des tensioactifs sur le paramètre d'empilement, le HLB, et donc le comportement en phase aqueuse et en microémulsion.

La balance hydrophile-lipophile tient compte de l'hydrophilie/lipophilie des tensioactifs alors que le paramètre d'empilement consiste à déterminer la forme des tensioactifs. Ces deux méthodes donnent des résultats comparables, ce qui est plutôt attendu en raison des liens entre ces deux paramètres. En effet, l'allongement d'une chaîne hydrocarbonée est pris en compte dans le paramètre d'empilement par la valeur de  $l_c$ , et par une augmentation de la lipophilie dans le HLB. Par ailleurs, une augmentation de charge de la tête polaire induira une plus forte valeur de  $a_0$  du paramètre d'empilement en raison de l'augmentation des répulsions électrostatiques entre les têtes, alors que cela se traduira pour le HLB par une augmentation du poids hydrophile attribué à la tête. L'une des faiblesses du HLB tient à l'impossibilité de prévoir une valeur pour un groupement nouveau (par exemple, un polyoxométallate), alors que la surface occupée par une tête polaire peut être plus facilement estimée.

### c) Paramètres influençant les microémulsions

- **Gonflement des chaînes**

Les microémulsions de type Winsor I (huile-dans-eau) peuvent également être qualifiées de "micelles gonflées" dans la mesure où il s'agit formellement d'une micelle directe légèrement gonflée par un solvant organique. Ce gonflement peut avoir une influence sur la forme du tensioactif et donc sur le type d'émulsion stabilisée. En effet, le gonflement des chaînes par de l'huile a tendance à augmenter le volume  $V_c$  des chaînes organiques et donc à augmenter la valeur du paramètre d'empilement qualifié dans ce cas "d'apparent". Ainsi, il est possible de stabiliser une microémulsion de type Winsor III en utilisant des tensioactifs possédant un paramètre d'empilement inférieur à 1 (c'est-à-dire une grosse tête). Néanmoins, le gonflement des chaînes est très difficile à appréhender en raison de la multitude de paramètres à prendre en compte : pénétration de l'huile dans les chaînes, interaction huile - chaîne organique, interaction huile - tête polaire, flexibilité et liberté de mouvements des chaînes organiques pour les tensioactifs à deux chaînes, ... C'est pourquoi il est très délicat de se risquer dans la prévision du type de microémulsion stabilisée en se basant uniquement sur la forme du tensioactif. Ainsi, il semble moins hasardeux de donner une approximation d'un paramètre d'empilement apparent *en fonction* de la microémulsion formée.

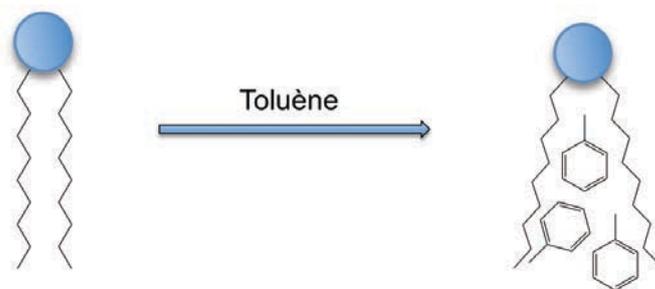


Figure 36 : Représentation schématique de l'influence du toluène sur le gonflement des chaînes d'un tensioactif bicaténaire.

- **Température d'inversion de phase**

Les tensioactifs neutres stabilisent des microémulsions qui sont très sensibles à la température. Il est possible de changer le type de microémulsion formée simplement en modulant la température : il s'agit de la température d'inversion de phase (PIT en anglais)<sup>[80]</sup> :

- $T < PIT$  : microémulsion W I,
- $T > PIT$  : microémulsion W II,
- $T = PIT$  : microémulsion W III.

Dans le cas des tensioactifs neutres, il existe donc un lien entre la température et le HLB.

Concernant les tensioactifs ioniques, la température peut également jouer un effet, mais il est en général plus faible. En effet, l'augmentation de la température augmente la dissociation entre la tête polaire et ses contre-ions, ce qui induit une augmentation des répulsions entre les têtes et donc de l'aire  $a_0$  de chaque tête et rend le tensioactif plus hydrosoluble. Cependant, la température a également un effet sur l'arrangement des chaînes organiques : augmenter la température induit un plus fort désordre des chaînes, ce qui rend le tensioactif moins soluble. Au final, l'effet de la température sur les tensioactifs ioniques est plutôt faible et conduit plutôt à une légère augmentation de la solubilité.

- **Ajout de sel**

L'ajout de sel peut modifier la nature de l'agrégation des tensioactifs ioniques. L'effet est le même que celui décrit précédemment dans les solutions aqueuses : en se plaçant entre des têtes polaires qui se repoussent, un contre-ion peut rapprocher les têtes et ainsi diminuer l'aire  $a_0$  de chaque tête. Dans les solutions aqueuses, une transition micelle directe - vésicule - micelle indirecte est généralement observée en cas d'ajout de sel. Dans le cas des microémulsions, la transition suit l'ordre : W I - W III - W II.

#### d) Diagrammes de phase

- **Prisme de phase et diagramme ternaire**

Dans une microémulsion, le nombre relativement réduit de constituants permet de la décrire aisément. Pour cela, l'utilisation d'un prisme permet de représenter quatre variables : la quantité d'eau, la quantité d'huile, la quantité de tensioactifs et une dernière variable de formulation qui peut être la température, la salinité, la présence d'un co-tensioactif, ... Ainsi, en se plaçant à différentes valeurs de la variable de formulation, il est possible d'obtenir des diagrammes ternaires. Par exemple, ci-dessous est

schématiquement représentée l'évolution de la microémulsion en fonction de la quantité de sel ajoutée : W I - W III - W II. Ces diagrammes ternaires peuvent être obtenus en effectuant des expériences à un grand nombre de compositions différentes.

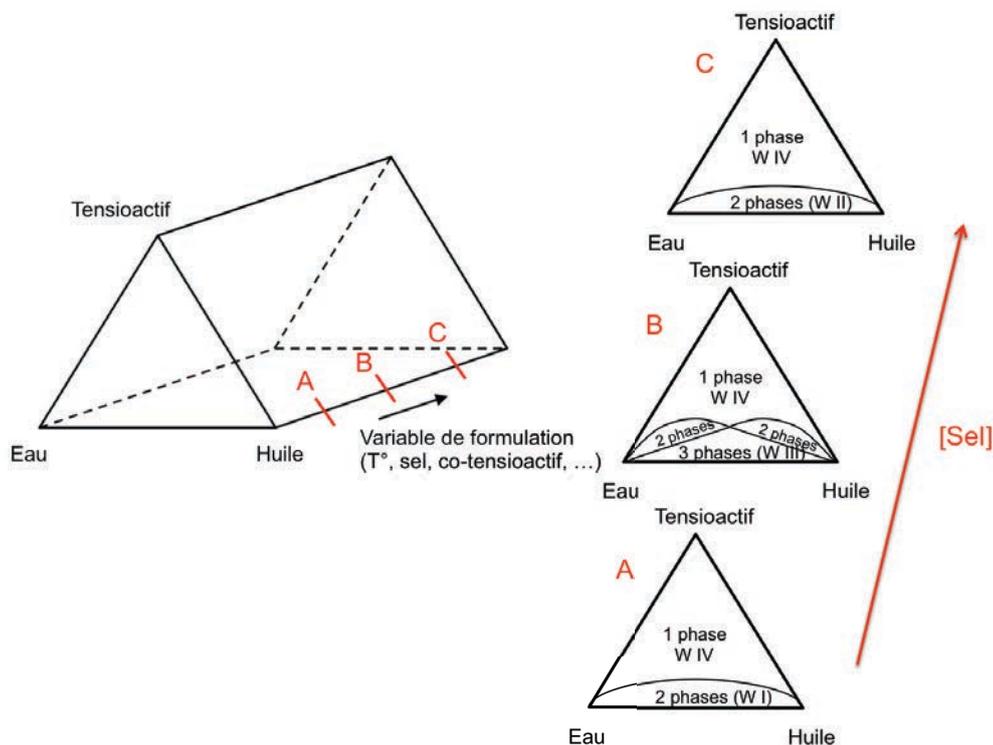


Figure 37 : Représentation schématique d'un prisme de formulation et de trois diagrammes ternaires à des concentrations en sel différentes.<sup>[78]</sup>

- **Diagrammes de Fish**

En se plaçant à une composition fixe de la microémulsion (par exemple :  $V_{\text{eau}} = V_{\text{huile}}$ ), il est possible d'obtenir des diagrammes binaires Température - [Tensioactif], aussi appelés diagrammes de Fish.

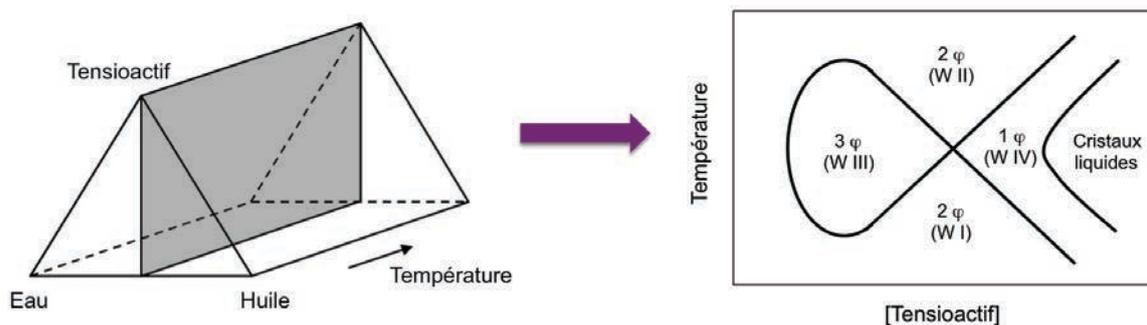


Figure 38 : Représentation d'un prisme de formulation et le diagramme de Fish correspondant.<sup>[81]</sup>

e) *Applications des microémulsions*

Les microémulsions possèdent deux propriétés principales qui permettent d'envisager de multiples applications : une diminution drastique de la tension interfaciale (jusqu'à  $10^{-4}$  mN/m) et une augmentation très élevée des aire de contact eau/huile (jusqu'à  $10^5$  fois plus qu'un système biphasique).<sup>[82]</sup>

Les crises pétrolières des années 1970 ont fait craindre une pénurie de pétrole et ont donc stimulé les recherches pour l'amélioration de l'extraction du pétrole contenu dans les gisements. En effet, le pétrole est généralement confiné au sein de roches poreuses qui en piègent une grande partie en raison de la tension interfaciale existante entre le pétrole et la roche. Les microémulsions, en raison de leurs tensions interfaciales très faibles, peuvent s'introduire jusqu'au plus profond des pores d'une roche et en extraire le pétrole contenu. C'est pourquoi de nombreux projets de recherche ont été développés jusqu'au début des années 1980 pour effectuer de la récupération assistée du pétrole par des microémulsions.<sup>[81]</sup> Cependant, cette méthode nécessite une très grande quantité de tensioactifs et le besoin d'adapter le système à chaque gisement en raison de la très grande sensibilité des microémulsions aux conditions extérieures (température, salinité, pression, ...). Couplés à la baisse des tensions sur les marchés pétroliers observée au début des années 1980, ces inconvénients ont conduit à l'abandon des projets de recherche sur cette thématique.

Dans certains cas, la catalyse nécessite de faire réagir ensemble des espèces qui ne sont pas solubles au sein de la même phase. C'est par exemple le cas pour la catalyse d'oxydation de substrats organiques par le peroxyde d'hydrogène  $H_2O_2$ . Habituellement, les réactions sont menées au sein d'un solvant organique polaire tel que l'acétonitrile ou le DMF qui solubilise tous les constituants ; néanmoins, en raison de leur toxicité, ces solvants sont à proscrire au maximum, dans la mesure du possible. Une autre voie consiste à effectuer de la catalyse par transfert de phase : en utilisant un catalyseur associé à un contre-ion amphiphile, il est possible d'effectuer la réaction de catalyse à proximité de l'interface. Cependant, l'interface d'un tel système est infime par rapport au volume total, ce qui induit une relative lenteur du système catalytique en raison des temps de diffusion nécessaires. Ainsi, la catalyse en émulsion s'est développée afin d'augmenter les surfaces entre les phases organiques et aqueuses. Néanmoins, les émulsions ne sont pas des systèmes stables, et le volume des gouttes est de taille micrométrique, ce qui est relativement élevé. Pour pallier ces inconvénients, l'utilisation des microémulsions est pertinente pour effectuer des réactions de catalyse. L'intérêt d'un tel système est d'abord de mettre en contact rapproché des domaines nanoscopiques non-miscibles, ce qui permet des transferts de phase plus aisés et une diminution drastique des "volumes morts" : c'est la prépondérance des effets de surface sur les effets de volume du monde nanométrique qui est utilisée. La catalyse en microémulsion a notamment permis d'oxyder des alcènes en utilisant des tensioactifs catalytiques constitués d'un molybdate  $MoO_4^{2-}$  catalytique associé à des contre-ions amphiphiles de type tétraalkylammonium<sup>[82]</sup> ; en présence de peroxyde d'hydrogène, le molybdate présent dans la phase aqueuse forme de l'oxygène singulet<sup>[83]</sup> qui peut diffuser sur une distance moyenne de 200 nm avant d'être désactivé. Les domaines d'une microémulsion étant au maximum de quelques dizaines de nanomètres, l'oxygène singulet formé au sein de la phase aqueuse diffuse jusque dans la phase organique et réagit avec le substrat organique. De plus, l'existence d'une phase organique en excès dans le cas des microémulsions W I et W III permet une récupération aisée du produit organique, sans risque de déstabilisation de la microémulsion. Cependant, la microémulsion W I ne possédant pas de phase aqueuse en excès, elle peut se diluer et donc être déstabilisée au cours de la réaction catalytique. La microémulsion triphasique W III possède une phase aqueuse en excès, ce qui permet après réaction de l'eau oxygénée avec le substrat organique d'enlever l'eau formée et de la remplacer par de l'eau oxygénée fraîche afin de continuer la catalyse. Un tel système permet également de compartimentaliser les produits organiques dans la phase organique et l'eau oxygénée dans la phase aqueuse, ce qui évite une sur-oxydation qui peut se produire

lorsque le substrat oxydé reste trop longtemps au contact de l'oxydant. La microémulsion W II ne présentant pas de phase organique, la récupération des produits organiques est délicate et son intérêt en catalyse est limité. Quant à la microémulsion W IV, elle ne possède ni phase aqueuse en excès, ni phase organique en excès. Ce système est également à éviter en catalyse.

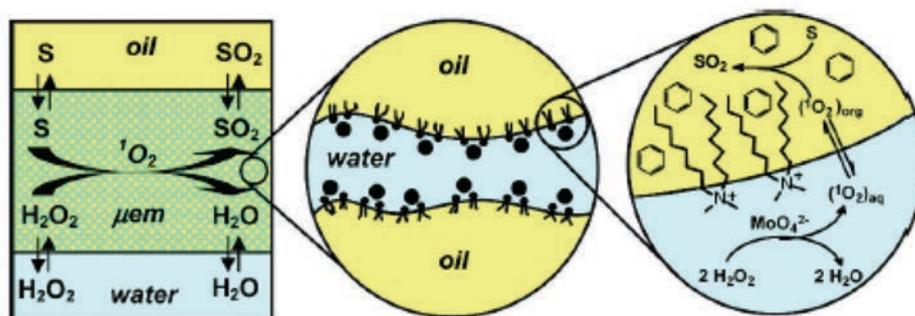


Figure 39 : Représentation schématique du principe de catalyse en microémulsion triphasique par des catalyseurs amphiphiles formés par interaction électrostatique.<sup>[82]</sup>

D'autres applications sont possibles pour les microémulsions, parmi lesquelles la synthèse de nanoparticules en milieu confiné,<sup>[84]</sup> les parfums,<sup>[85]</sup> et la vectorisation de principes actifs.<sup>[86]</sup>

#### **IV. Les tensioactifs à base de POMs hybrides**

La fonctionnalisation des POMs permet d'obtenir une grande versatilité structurale de tensioactifs : selon la famille du POM, et les conditions de fonctionnalisation, il est possible d'obtenir des tensioactifs dotés d'une ou de plusieurs chaînes avec des orientations bien définies. Les tensioactifs obtenus peuvent être classés en différentes grandes familles, dont les principales sont les tensioactifs classiques, les tensioactifs bolaformes, les tensioactifs bicaténaires de type organique-inorganique-organique et les tensioactifs polymériques. La structure des tensioactifs a une influence sur la nature des agrégats formés. De plus, les POMs étant des espèces polyanioniques, il est possible de moduler le nombre et la nature des contre-ions, ce qui a une influence cruciale sur les solubilités et donc sur les phénomènes d'agrégation. Les tensioactifs à base de POMs hybrides ont déjà fait l'objet de plusieurs revues récentes.<sup>[54,87,88]</sup>

##### **1°) Tensioactifs classiques**

La possibilité d'obtenir des tensioactifs présentant un POM en tant que tête polaire a été suggérée lors de la description de la synthèse des POMs hybrides.<sup>[39]</sup> Ainsi, en 2003 Chambers a décrit la première synthèse d'un POM hybride amphiphile de formule  $(TBA)_4[SiW_{11}O_{39}(C_{12}H_{25}Si)_2O]$ .<sup>[89]</sup> La formation d'un film de Langmuir-Blodgett a été étudiée, et les auteurs ont montré que ce film pouvait être comprimé plusieurs fois réversiblement, prouvant ainsi que les POMs amphiphiles sont des molécules robustes. Cette étude a ouvert la voie à toutes les suivantes.

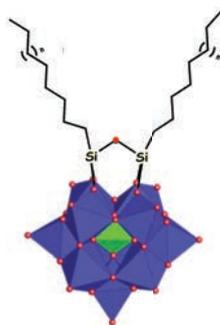


Figure 40 : Schéma d'un POM hybride  $[SiW_{11}O_{39}(C_nH_{2n+1}Si)_2O]^{4-}$ .<sup>[89]</sup>

En 2010, Polarz a décrit une étude poussée d'un composé de formule  $[PW_{11}O_{39}(C_nH_{2n+1}Si)_2O]^{3-}$ , très similaire au précédent, seul l'hétéroélément central étant différent (Phosphore au lieu de Silicium).<sup>[90]</sup> Les auteurs ont également échangé les contre-ions TMA par des cations alcalins ou des protons afin de rendre les molécules solubles dans l'eau et de pouvoir étudier leur agrégation en solution aqueuse. À forte concentration en POMs, ils observent par microscopie à polarisation la formation de cristaux liquides alors qu'à plus faible concentration, des micelles se forment. La présence d'une petite proportion d'objets de type coeur-coquille est détectée, les POMs constituant la coquille et les chaînes organiques le coeur. En ajoutant du styrène, une émulsion styrène-dans-eau stabilisée par les POMs amphiphiles a permis de réaliser la polymérisation du styrène à l'intérieur des gouttelettes, la réaction de polymérisation semblant être activée par l'acidité apportée par les contre-ions  $H^+$  des POMs.

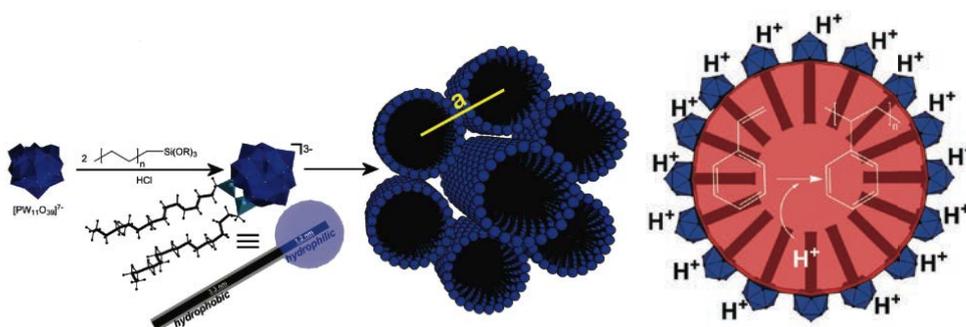


Figure 41 : Formation d'assemblages hexagonaux et stabilisation d'une émulsion styrène-dans-eau à l'aide de tensioactifs catalytiques de formule  $[PW_{11}O_{39}(C_nH_{2n+1}Si)_2O]^{3-}$ .<sup>[90]</sup>

Par ailleurs, les mêmes auteurs ont étudié l'organisation de ce tensioactif sur une couche d'eau dans une cuve de Langmuir-Blodgett.<sup>[91]</sup> En raison de la différence de taille entre la tête polaire et les chaînes organiques, l'arrangement des tensioactifs ne semble pas être guidé par l'interaction hydrophobe entre les chaînes comme c'est le cas pour les tensioactifs standards, mais par l'organisation des têtes polaires, ce qui est inhabituel.

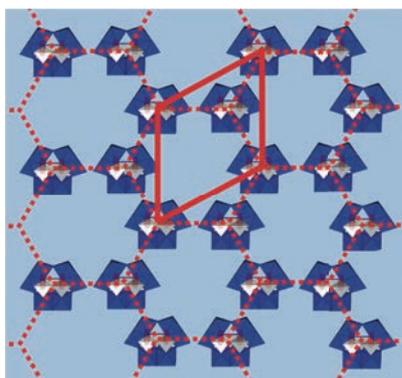


Figure 42 : Organisation de tensioactifs de formule  $[PW_{11}O_{39}(C_nH_{2n+1}Si)_2O]^{3-}$  à la surface d'une couche d'eau (vue du dessus).<sup>[91]</sup>

En 2012, les mêmes auteurs ont modifié leur système en y incorporant un atome de ruthénium.<sup>[92]</sup> Le POM amphiphile précédent est partiellement dégradé par ajout de base. Cependant, la fonction silane est connue pour être sensible aux bases. Ensuite, un atome de ruthénium est ajouté à la structure polyoxotungstique vacante ainsi formée. Des micelles sphériques et cylindriques ont été observées. Enfin, les auteurs décrivent une variation de la taille des agrégats formés en fonction du degré d'oxydation du Ruthénium contrôlé électrochimiquement. Les auteurs ne mentionnent plus la présence d'objets de type coeur-coquille pour ces tensioactifs-là, ce qui est étonnant dans la mesure où ces composés sont similaires à ceux décrits précédemment. L'absence d'agrégats de type coeur-coquille pourrait suggérer des différences structurales.

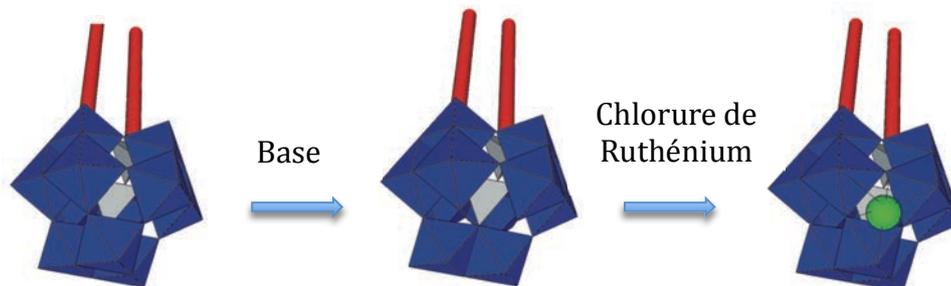


Figure 43 : Représentation symbolique d'un POM amphiphile de formule  $[Ru^{III}(L)_nPW_{11}O_{39}(O(SiC_{16}O_{33})_2)]^{2-}$  par création d'une lacune par dégradation basique suivie de l'incorporation d'un atome de Ruthénium.<sup>[92]</sup>

En 2012, Cronin et Liu ont décrit de nouveaux tensioactifs à base de POMs amphiphiles de formule  $(TBA)_5H[P_2V_3W_{15}O_{59}(OCH_2)_3CNHCOC_{15}H_{31}]$ .<sup>[93]</sup> Ces tensioactifs possèdent des contre-ions TBA et sont capables de former rapidement des vésicules dans des solvants organiques polaires comme l'acétone. Lorsque les cations TBA sont échangés par des protons, des vésicules de plus petite taille sont obtenues en solution aqueuse.

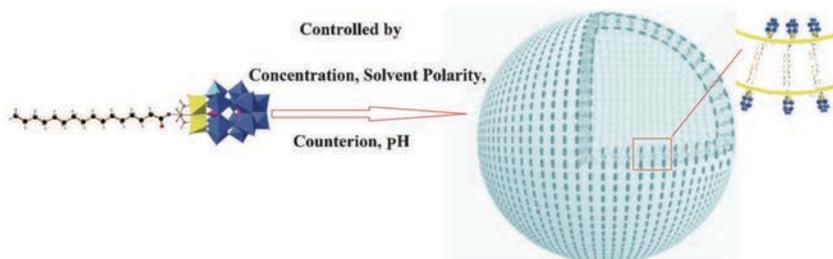


Figure 44 : Agrégation d'un POM amphiphile de formule  $(TBA)_5H[P_2V_3W_{15}O_{59}(OCH_2)_3CNHCOC_{15}H_{31}]$  conduisant à la formation de vésicules.<sup>[93]</sup>

En 2013, Wang a publié la synthèse du POMs amphiphile de formule  $(TBA)_3[MnMo_6O_{18}((OCH_2)_3CNH_2)((OCH_2)_3CNH-CO-C_6H_3(C_{14}H_{29}O)_2)]$ .<sup>[94]</sup> Les contre-ions TBA ont progressivement été échangés par des protons permettant de former des films très stables. Des dépôts de monocouches et de multicouches ont ensuite été effectués sur des substrats hydrophiles par la technique de Langmuir-Blodgett.

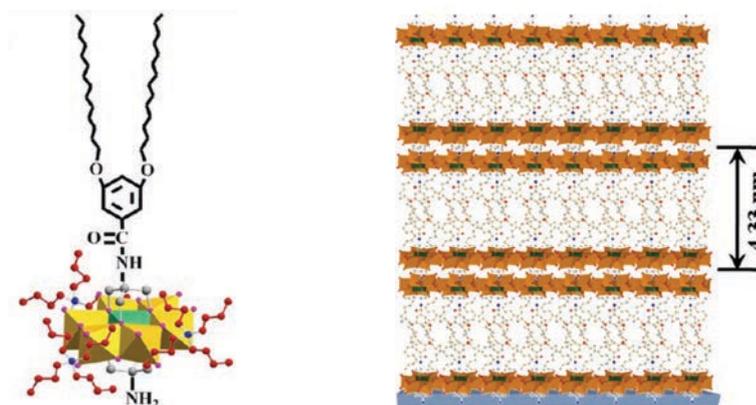


Figure 45 : Représentation d'un POM amphiphile de formule  $(TBA)_3[MnMo_6O_{18}((OCH_2)_3CNH_2)((OCH_2)_3CNH-CO-C_6H_3(C_{14}H_{29}O)_2)]$  et formation de multicouches sur un substrat hydrophile.<sup>[94][95][96][45]</sup>

## 2°) Tensioactifs bicaténaires de type organique-inorganique-organique

Des tensioactifs plus complexes constitués d'une tête polaire et d'une chaîne hydrophobe de chaque côté ont également été étudiés par plusieurs auteurs. Ces molécules ont comme particularité de devoir se replier avant de pouvoir se comporter comme des tensioactifs.

En 2008, Cronin et Liu ont décrit le second POM amphiphile (après celui de Chambers) de formule  $(TBA)_3[MnMo_6O_{18}((OCH_2)_3-CNHCO-(C_{15}H_{31})_2)]$ .<sup>[95]</sup> Les contre-ions de ces molécules étant des TBA, elles ne sont pas solubles dans l'eau. Cependant, elles sont bien solubles dans les solvants organiques, et sont capables de former des vésicules dans un mélange de solvants eau/acétonitrile. Habituellement, les tensioactifs standard sont capables de former des vésicules très rapidement, mais comme les chaînes organiques partent de chaque côté de la tête, la molécule doit se déformer avant de pouvoir s'assembler. C'est pourquoi il est nécessaire d'attendre jusqu'à deux mois avant d'avoir un système stable composé de vésicules d'un diamètre d'environ 120 nm.

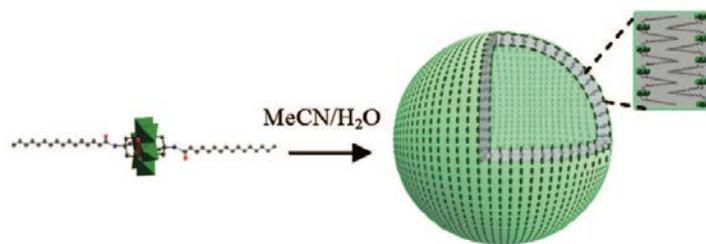


Figure 46 : Représentation d'un POM amphiphile de formule  $(TBA)_3[MnMo_6O_{18}((OCH_2)_3-CNHCO-(C_{15}H_{31})_2)]$  et stabilisation de vésicules.<sup>[95]</sup>

En 2011, Hill et Liu ont étudié un autre tensioactif bicaténaire de formule  $(TBA)_2[V_6O_{13}((OCH_2)_3-C(NH(CO)(CH_2)_4C_{16}H_9))_2]$ .<sup>[96]</sup> Dans des mélanges de solvants (eau/DMSO ou eau/ACN), ces molécules sont également capables de se déformer et de s'agréger sous la forme de vésicules stabilisées par les interactions entre les pyrènes. Lorsque les TBA sont échangés par des protons, un phénomène de fluorescence apparaît.



Figure 47 : Représentation d'un POM amphiphile de formule  $(TBA)_2[V_6O_{13}((OCH_2)_3-C(NH(CO)(CH_2)_4C_{16}H_9))_2]$  et stabilisation de vésicules fluorescentes.<sup>[96]</sup>

En 2012, Wei et Liu ont développé des POMs amphiphiles de formule  $(TBA)_2[V_6O_{13}((OCH_2)_3CCH_2OC(O)C_{17}H_{35})_2]$  et ils les ont utilisés afin de stabiliser des émulsions pour une application en catalyse.<sup>[97]</sup> La réaction retenue porte sur la désulfuration du diesel par oxydation des composés soufrés comme le thiophène par le peroxyde d'hydrogène.

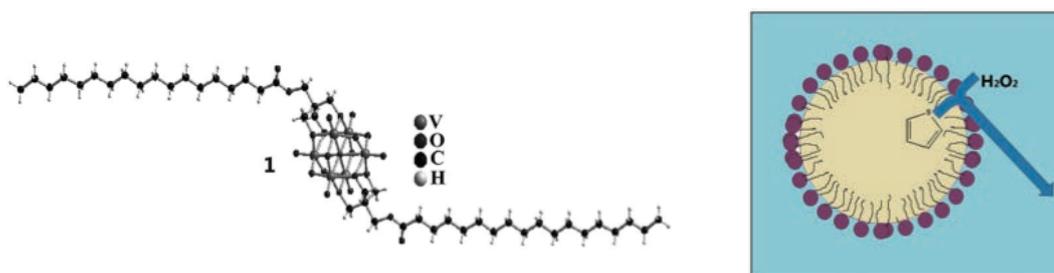


Figure 48 : Représentation d'un POM amphiphile de formule  $(TBA)_2[V_6O_{13}((OCH_2)_3CCH_2OC(O)C_{17}H_{35})_2]$  et stabilisation d'émulsions pour la catalyse d'oxydation de substrats soufrés.<sup>[97]</sup>

### 3°) Tensioactifs bolaformes

Les tensioactifs bolaformes sont constitués de deux têtes polaires reliées entre elles par un groupement hydrophobe. Seuls quelques exemples de tensioactifs bolaformes à base de POMs ont été décrits à ce jour. Cronin et Liu ont synthétisé le premier tensioactif bolaforme à base de POM de formule

$(TBA)_{10}H_2[\{P_2V_3W_{15}O_{59}(OCH_2)_3CNHCO\}_2]$ .<sup>[98,99]</sup> Ces tensioactifs bolaformes sont capables de former des monocouches à la surface de l'eau, et également de s'agréger sous forme de vésicules monocouches au sein d'un mélange mixte eau/acétone.



Figure 49 : Représentation d'un POM amphiphile bolaforme de formule  $(TBA)_{10}H_2[\{P_2V_3W_{15}O_{59}(OCH_2)_3CNHCO\}_2]$  et stabilisation de vésicules monocouches.<sup>[98]</sup>

En 2012, Polarz a décrit un système relativement proche de ses précédentes réalisations, mais avec une différence majeure : la chaîne du tensioactif n'est pas uniquement constituée de groupements hydrocarbonés mais porte aussi d'un groupement ammonium.<sup>[100]</sup> Cette modification permet d'obtenir des tensioactifs bolaformes constitués du POM et de l'ammonium comme têtes polaires, et d'une chaîne hydrocarbonée comme connecteur hydrophobe. Le POM étant beaucoup plus volumineux que le groupement ammonium, cela induit une forte courbure mettant les POMs à l'extérieur et les ammoniums à l'intérieur des agrégats. Un tel système pourrait être qualifié de micellaire, mais l'intérieur de l'agrégat contenant de l'eau, les auteurs parlent plutôt d'une vésicule monocouche qui a la particularité d'être beaucoup plus petite (15 nm) que toutes les vésicules à base de POM décrites dans la littérature (généralement 100 à 200 nm). Les auteurs montrent que ces vésicules sont imperméables, ce qui pourrait permettre d'y confiner des principes actifs.

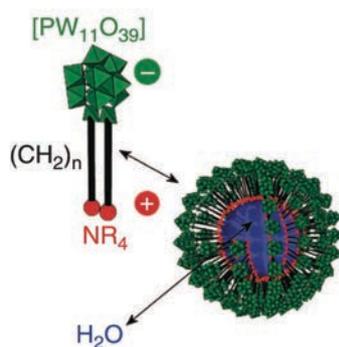


Figure 50 : Représentation d'un POM amphiphile bolaforme de formule  $H_3[PW_{11}O_{39}(SiC_{11}H_{22}NH_3Cl)_2O]$  et stabilisation de vésicules monocouches.<sup>[100]</sup>

#### 4°) Assemblages polymériques

L'utilisation de groupements polymérisables sur la chaîne organique permet de réaliser des structures innovantes. La longueur de la chaîne organique peut être choisie, et des copolymères à blocs avec des blocs de polarités différentes peuvent être synthétisés. Cette approche permet également de réaliser des matériaux avec des applications intéressantes en catalyse.

Wang a décrit la fonctionnalisation d'un POM à structure de Dawson par un polystyrène de formule  $(TBA)_5H[P_2V_3W_{15}O_{59}(OCH_2)_3CNHCH_2\text{-polystyrène}]$ . Ce POM amphiphile est synthétisé en faisant croître un polystyrène sur le Dawson fonctionnalisé.<sup>[101-103]</sup> En échangeant les contre-ions TBA par des protons, il observe la formation de vésicules inverses d'un diamètre moyen de 290 nm.



Figure 51 : Représentation d'un POM amphiphile polymérique de formule  $(TBA)_5H[P_2V_3W_{15}O_{59}(OCH_2)_3CNHCH_2\text{-polystyrène}]$ .<sup>[103]</sup>

Bonchio a développé une autre approche consistant à fonctionnaliser un POM lacunaire par des chaînes organiques comportant des groupements polymérisables à leurs extrémités.<sup>[104]</sup> En faisant réagir ce POM amphiphile avec du méthacrylate de méthyl (MMA) et du méthacrylate d'éthylène glycol (EDM) par un processus radicalaire, il est possible de former un réseau polymérique poreux contenant le POM  $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{8-}$  fonctionnalisé. Des tests de catalyse d'oxydation ont ensuite été effectués sur des sulfures et ont montré de meilleurs résultats pour ce réseau polymérique que pour les POM libres. Cependant, les tests de catalyse n'ont pas été effectués sur des alcènes, indiquant que l'activité catalytique de ce réseau est probablement limitée aux molécules fortement sensibles à l'oxydation.

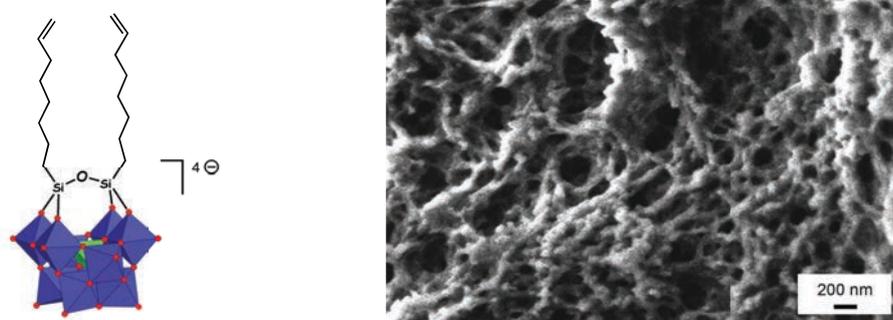


Figure 52 : Représentation du POM amphiphile comportant une fonction polymérisable de formule  $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}(\text{SiC}_6\text{H}_{12}\text{-CH=CH}_2)_2\text{O}]^{4-}$  (gauche) et réalisation d'un matériau par copolymérisation radicalaire avec des monomères polymérisables (droite).<sup>[104]</sup>

En conclusion, grâce à la grande versatilité des POMs et aux méthodes de (post-)fonctionnalisations existantes, de nombreux exemples de POMs amphiphiles ont été obtenus ces dix dernières années. Ces tensioactifs peuvent s'organiser de diverses manières selon leur nature : stabilisation de micelles, de vésicules bicouches ou monocouches, dépôts de monocouches et de multicouches sur des surfaces, formation d'assemblages polymériques, et de cristaux liquides. A travers tous les exemples explorés, il apparaît clairement que des modulations qui peuvent sembler faibles comme le changement de contre-ions ont des conséquences fondamentales sur les agrégats formés : les tensioactifs à base de POM sont donc bien un domaine émergent de la matière molle. Les applications

possibles pour tous ces systèmes agrégés sont nombreuses, notamment dans les domaines de la santé (encapsulation) et de la catalyse. Ainsi, l'étude de l'agrégation dans l'eau des molécules synthétisées dans ce travail de recherche doctorale sera développée dans le chapitre 4. En outre, bien que n'ayant pas été décrite jusqu'à présent, la possibilité de stabiliser des microémulsions à l'aide de POMs amphiphiles mérite d'être étudiée. Cette étude sera développée dans le chapitre 5.

## C. La catalyse d'oxydation par les polyoxométallates

La catalyse d'oxydation de substrats organiques est importante pour la recherche académique et pour les utilisations industrielles. En effet, la plupart des processus industriels utilisent des précurseurs issus du pétrole qui nécessitent d'être oxydés afin de fournir des produits utilisables, notamment les époxydes. Historiquement, les réactions étaient menées en utilisant des oxydants toxiques en quantités stoechiométriques et des solvants chlorés. Dorénavant, l'utilisation d'oxydants moins nocifs comme le peroxyde d'hydrogène, le dioxygène ou les hydroperoxydes d'alkyl est privilégiée notamment car les sous-produits sont plus faciles à récupérer. De nombreux catalyseurs d'oxydation ont été développés dans ce sens, comme par exemple les catalyseurs à base de métalloporphyrine, de complexes de fer non-héminiques, de complexes de manganèse, de molybdène, de tungstène, de titanosilicates, de méthyltrioxorhénium, d'espèces peroxotungstiques et de polyoxométallates.<sup>[105,106]</sup> Après de brefs rappels sur les oxydants utilisables en catalyse d'oxydation, la chimie des métaux d<sup>0</sup> et les milieux réactionnels, cette partie présentera plus en détail la réactivité des espèces peroxométalliques et polyoxométalliques.

### I. Généralités concernant la catalyse d'oxydation

#### 1°) Les principaux oxydants en catalyse d'oxydation

Les oxydants disponibles pour réaliser des réactions d'oxydation de substrats organiques sont nombreux. Les oxydants les plus pertinents d'un point de vue économique et environnemental sont ceux qui transfèrent le plus efficacement un atome d'oxygène, et ceux qui rejettent le moins de sous-produits toxiques. Les plus pertinents sont le *t*-BuOOH, l'ozone O<sub>3</sub>, l'oxygène moléculaire O<sub>2</sub> et surtout le peroxyde d'hydrogène H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Oxydant	Oxygène actif (% massique)	Sous-produit
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	47	H <sub>2</sub> O
O <sub>2</sub>	50 ou 100	(O)
O <sub>3</sub>	33	O <sub>2</sub>
HNO <sub>3</sub>	25	NO <sub>x</sub> , N <sub>2</sub> O, N <sub>2</sub>
NaClO	22	NaCl
NaIO <sub>4</sub>	30	NaI
PhIO	7	PhI
<i>t</i> -BuOOH	18	<i>t</i> -BuOH

Tableau 3 : Proportion maximale d'oxygène actif et sous-produits formés pour les oxydants les plus courants en catalyse d'oxydation.

D'abord, le *t*-BuOOH est un liquide doté d'une bonne stabilité thermique, ce qui le rend facile à manipuler. De plus, le *t*-BuOH, son sous-produit, est un alcool qu'il est possible d'éliminer par distillation.<sup>[105]</sup> Ensuite, l'ozone est également un oxydant intéressant, mais il a l'inconvénient de se

trouver sous forme gazeuse, ce qui le rend plus délicat à utiliser. Néanmoins, sa production sur le site d'utilisation le rend plus facilement exploitable. Après, en raison de sa composition chimique, O<sub>2</sub> est la molécule qui semble la plus pertinente pour effectuer des réactions d'oxydation avec insertion d'un atome d'oxygène, mais l'oxygène moléculaire est un gaz difficile à manipuler à l'échelle industrielle qui nécessite en outre le développement de catalyseurs spécifiques. La forme standard de l'oxygène moléculaire est l'état triplet en raison de la présence de deux orbitales moléculaires SOMO, ce qui limite sa réactivité aux molécules radicalaires. Ainsi, afin d'utiliser l'oxygène moléculaire comme oxydant pour l'oxydation de molécules organiques non-radicalaires, il est préalablement nécessaire de l'activer en le faisant passer à l'état singulet. L'une des méthodes développées pour former de l'oxygène singulet *in situ* consiste à dismuter l'eau oxygénée en présence de composés minéraux comme l'anion molybdate [MoO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>.<sup>[83]</sup> Néanmoins, l'oxygène singulet se désactive très rapidement, et c'est pourquoi son utilisation est limitée à des environnements possédant des domaines de taille restreintes comme la catalyse en phase homogène ou en microémulsion. Enfin, le peroxyde d'hydrogène, également appelé eau oxygénée est l'oxydant le plus facile à utiliser entre tous. Il est liquide, fortement réactif, et relativement peu dangereux tant que sa concentration en solution aqueuse est inférieure à 70%. Néanmoins, la dismutation du peroxyde d'hydrogène peut être catalysée par de nombreux métaux de transition, comme cela est bien décrit dans la chimie bio-inorganique.<sup>[107]</sup> Cette dismutation peut conduire à une baisse d'efficacité des réactions d'oxydation en cas de compétition entre la dismutation de l'eau oxygénée et l'oxydation du substrat. Il est important de souligner que le peroxyde d'hydrogène présente malgré tout une certaine dangerosité, notamment à concentrations élevées.

## 2°) Les métaux et l'eau oxygénée

Les réactions d'oxydation peuvent procéder selon un processus homolytique (radicalaire) ou hétérolytique selon l'oxydant utilisé : l'utilisation d'oxygène moléculaire implique généralement un processus homolytique, tandis que l'utilisation de peroxyde d'hydrogène peut se faire via un processus hétérolytique ou via un processus homolytique (réaction de Fenton). La formation de radicaux est à éviter car elle peut conduire à la dégradation du catalyseur, à une forte consommation d'eau oxygénée due à sa dismutation et à de faibles sélectivités. Afin d'effectuer une rupture hétérolytique de la liaison O-O, il est nécessaire de l'activer en utilisant un cation métallique. Le transfert de l'atome d'oxygène de l'adduit catalyseur-peroxyde vers le substrat organique doit s'effectuer avec le moins d'étapes possibles (préférentiellement une étape) afin d'éviter la formation de co-produits non-désirés.<sup>[105]</sup> La dismutation de l'eau oxygénée étant catalysée par de nombreux métaux de transition, les métaux utilisables en catalyse d'oxydation sont relativement limités.<sup>[106]</sup> Les principaux complexes disponibles sont à base de Vanadium,<sup>[108]</sup> de Molybdène,<sup>[109]</sup> de Tungstène<sup>[110]</sup> et de Rhénium.<sup>[111]</sup> Ces complexes permettent d'utiliser le peroxyde d'hydrogène de façon hétérolytique.

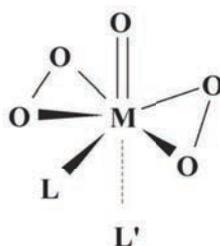


Figure 53 : Complexes mononucléaire oxodiperoxo ( $M = Cr, Mo, W, Re$  ;  $L/L' = H_2O, Me, \dots$ ).<sup>[112]</sup>

### 3°) Les milieux réactionnels

Les milieux réactionnels disponibles pour effectuer de la catalyse d'oxydation de substrats organiques sont nombreux. Ils diffèrent par la localisation du catalyseur, et par l'organisation voire le confinement des différentes phases. Chaque système possède ses avantages et ses inconvénients.

- **phase homogène**

La catalyse en phase homogène se déroule dans un solvant réactionnel unique dans lequel sont dissous les réactifs, le catalyseur et les produits de la réaction. L'utilisation de catalyseurs moléculaires permet d'avoir un bon contrôle des sites actifs de la catalyse, ce qui conduit généralement à l'obtention de sélectivités élevées. Il est également possible d'utiliser des catalyseurs chiraux, ce qui permet d'effectuer de la catalyse stéréosélective. Cependant, comme tous les constituants sont solubilisés au sein du même solvant, il est nécessaire d'extraire le catalyseur avant de récupérer les produits de la réaction, ce qui peut être une étape coûteuse et fastidieuse. De plus, il est souvent difficile d'éviter une contamination résiduelle.

- **phase hétérogène**

La catalyse en phase hétérogène fait intervenir deux phases différentes : solide/liquide, solide/gaz ou liquide/gaz. Les principaux avantages de la catalyse hétérogène sont la récupération aisée des produits de la réaction catalytique et leur absence de contamination par le catalyseur.

- **phase homogène supportée**

La nature du site actif est souvent délicate à déterminer dans le cas de catalyse hétérogène sur solide. Pour pallier cet inconvénient, le greffage de catalyseurs moléculaires sur surface a été développé : il s'agit de la catalyse supportée.

- **milieu biphasique**

La catalyse biphasique par transfert de phase a été développée afin de s'affranchir de la présence du catalyseur et des produits de la réaction au sein de la même phase. Elle consiste à utiliser deux phases non-miscibles comme l'eau et les solvants chlorés, ou l'eau et les solvants aromatiques. Les réactifs et produits de la réaction sont généralement solubilisés au sein de la phase organique tandis que le catalyseur et l'oxydant (souvent de l'eau oxygénée) sont généralement solubilisés dans la phase aqueuse. Les réactions se déroulent sous forte agitation à l'interface entre les deux phases. Cependant, l'aire de la surface de contact entre les deux phases est relativement faible et il demeure donc un grand volume "mort".

- **macroémulsion**

La catalyse en émulsion consiste à effectuer des réactions de catalyse au sein d'un milieu microstructuré de deux phases non-miscibles. La catalyse en émulsions peut donc être rapprochée de la catalyse biphasique, seule la taille des domaines, et donc l'aire des surfaces de contact étant modifiées. Concrètement, elle se réalise en ajoutant des tensioactifs à un mélange biphasique et en agitant très

fortement le milieu, éventuellement à l'aide d'appareils provoquant un cisaillement comme des Ultraturrax® par exemple. La réalisation des émulsions permet de créer des petits domaines de taille micrométrique à la surface desquels se réalise la réaction de catalyse. Cependant, les macroémulsions n'étant pas stables thermodynamiquement, elles peuvent se démixer en cours de réaction, notamment sous l'effet de la température. De plus, il est nécessaire de réussir à casser l'émulsion en fin de réaction afin de récupérer les produits organiques, ce que la centrifugation permet généralement de faire.

- **microémulsion**

Un des moyens de mettre en oeuvre les catalyseurs en empêchant la contamination des produits organiques et en évitant l'utilisation de solvants peu "verts" est l'utilisation d'un milieu réactionnel innovant : les microémulsions. Ce sont des systèmes constitués d'un tensioactif, d'une phase aqueuse, d'une phase organique et éventuellement d'un co-tensioactif. Les microémulsions sont similaires aux émulsions avec une différence de taille : alors que les domaines des macroémulsions standards sont de taille micrométrique, les microémulsions ont des domaines de taille nanométrique, ce qui a pour conséquence d'augmenter considérablement les effets d'interface et donc les vitesses de réaction des catalyses en microémulsion par rapport aux réactions en émulsion. De plus, les microémulsions étant thermodynamiquement stables, elles se forment spontanément sans apport de travail extérieur, et elles demeurent stables indéfiniment une fois formées (tant que le tensioactif ne se dégrade pas...). Enfin, les microémulsions Winsor III permettent de compartimentaliser les produits organiques dans la phase organique et l'eau oxygénée dans la phase aqueuse, la phase microémulsion agissant comme le réacteur de la réaction, ce qui permet d'éviter une sur-oxydation des produits organiques. Le maintien du catalyseur en dehors de la phase organique limite les contaminations.

## II. La catalyse d'oxydation par les espèces peroxométalliques

### 1°) Mécanisme de réaction entre un métal d<sup>0</sup> et le peroxyde d'hydrogène

Les métaux de transition comportant un ligand oxo sont connus pour réagir avec le peroxyde d'hydrogène, ce qui conduit à la formation d'un cycle métal-peroxo et au relargage d'une molécule d'eau. Cette réaction est bien décrite dans le cas des métaux d<sup>0</sup>, notamment pour le tungstène et le molybdène.<sup>[105]</sup> Elle peut conduire à la formation de complexes monomériques ou polymériques à base de tungstène ou de molybdène, et contenant des ligands oxo et peroxo.

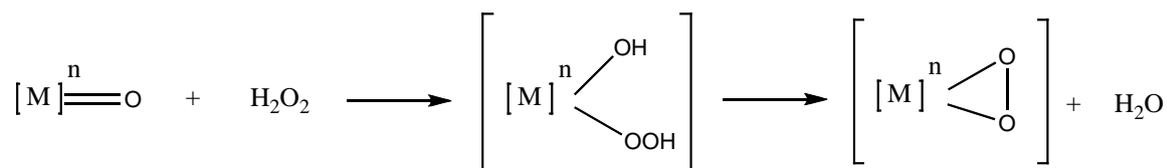


Figure 54 : Mécanisme de réaction entre les métaux d<sup>0</sup> et le peroxyde d'hydrogène.<sup>[105]</sup>

## 2°) Les peroxomolybdates

Les peroxomolybdates sont des assemblages comportant généralement un ou deux atomes de molybdène. Ils ont été développés pour servir de catalyseurs d'oxydation.<sup>[113]</sup> Cependant, les performances de ces catalyseurs sont relativement faibles. En effet, les *Turn-Over Number* et les sélectivités sont limités, alors même que les conditions expérimentales nécessaires pour obtenir ces résultats médiocres sont dures. De surcroît, il est souvent nécessaire de préparer ces "catalyseurs" à l'avance, et de les utiliser en quantités stoechiométriques, ce qui réduit fortement leur intérêt.

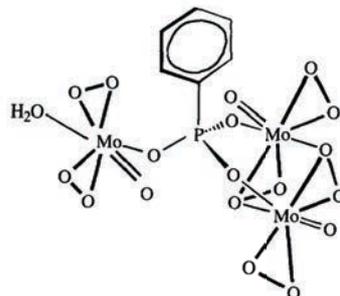


Figure 55 : Représentation de  $[(PhPO_3)\{MoO(O_2)_2\}_2\{MoO(O_2)_2(H_2O)\}]^{2-}$ .<sup>[113]</sup>

## 3°) Les peroxotungstates

Les peroxotungstates, quant à eux, sont des analogues tungstiques des peroxomolybdates mais le nombre de structures à base de tungstène est plus élevé ; il existe notamment des structures formées autour d'hétéroéléments centraux, ce qui les rapproche des polyoxométallates. Les peroxotungstates sont de très bons catalyseurs d'oxydation car leur capacité à transférer un atome d'oxygène est supérieure à leur aptitude à dismuter l'eau oxygénée. Ishii a décrit la catalyse d'oxydation d'oléfines terminales en utilisant un système constitué de  $H_3[PW_{12}O_{40}]$  comme catalyseur, de chlorure de cétalpyridinium comme agent de transfert de phase, et d'un mélange d'eau et de solvant chloré comme milieu réactionnel.<sup>[114]</sup> En parallèle, Venturello a décrit un système comparable, mais avec la différence notable que le catalyseur n'était plus un POM  $H_3[PW_{12}O_{40}]$  mais une espèce polyperoxotungstique :  $[PO_4\{WO(O_2)_2\}_4]^{3-}$ .<sup>[115]</sup> Au final, il s'est avéré que les deux systèmes étaient équivalents et que le POM  $H_3[PW_{12}O_{40}]$  réagit en fait avec l'eau oxygénée  $H_2O_2$  pour former l'espèce peroxotungstique qualifiée depuis d'espèce d'Ishii-Venturello  $[PO_4\{WO(O_2)_2\}_4]^{3-}$  (abrégié en "PW<sub>4</sub>").

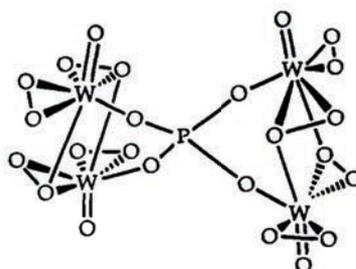


Figure 56 : Représentation d'une espèce d'Ishii-Venturello  $[PO_4\{WO(O_2)_2\}_4]^{3-}$ .

Cette espèce catalytique a été étudiée à plusieurs reprises, confirmant qu'il s'agit bien de l'espèce active en catalyse.<sup>[116-119]</sup> Cette espèce est active lorsqu'elle est formée *in situ*, et également lorsqu'elle est synthétisée *ex situ* puis ajoutée comme catalyseur à un milieu réactionnel. En 1996, Noyori a réussi à

oxyder le 1-dodécène en son époxyde avec une conversion de 99%, en agitant fortement à 90°C, sans solvant organique.<sup>[120]</sup> Le réactif, sous forme liquide, sert de phase organique dans la catalyse biphasique mise en oeuvre. Cependant, cette réaction est limitée à seulement quelques substrats alcéniques et n'a pas pu être étendue. Enfin, en 2004, Kozhevnikov a utilisé ces catalyseurs comme tête polaire d'un tensioactif catalytique, la chaîne hydrophobe étant constituée d'un contre-ion amphiphile, l'Aliquat 336.<sup>[121]</sup> Il a ensuite incorporé le système PW<sub>4</sub>-Aliquat dans une microémulsion de type Winsor II préformée grâce à un mélange octane - H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% - Brij 30 (un tensioactif) qu'il a utilisé pour l'oxydation du propylène en microémulsion W II. La catalyse en microémulsion a donné de meilleures sélectivités qu'en milieu biphasique (avec des solvants chlorés), mais le catalyseur semble se dégrader, sans que cette dégradation puisse être expliquée. De plus, la décomposition de l'eau oxygénée était supérieure en microémulsion.

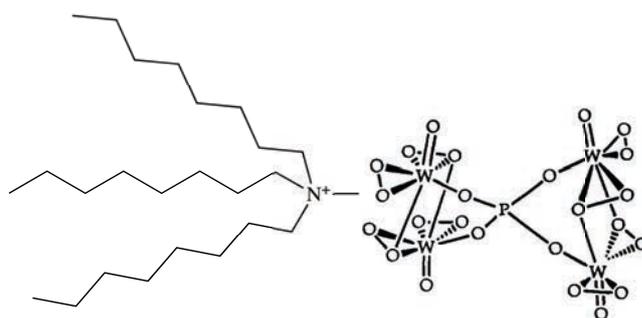


Figure 57 : Représentation de l'espèce d'Ishii-Venturello associée à un contre-ion amphiphile utilisée en catalyse d'oxydation au sein d'une microémulsion W II préformée.<sup>[121]</sup>

Les espèces d'Ishii-Venturello ont été d'abord obtenues par Ishii par dégradation de l'hétéropolyacide H<sub>3</sub>[PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>] en présence d'eau oxygénée. L'espèce obtenue [PO<sub>4</sub>{WO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}]<sub>4</sub><sup>3-</sup> est organisée autour d'un phosphate central. C'est pourquoi en 1991 Brégeault a essayé de dégrader avec l'eau oxygénée d'autres hétéropolyacides à la recherche d'analogues d'espèces d'Ishii-Venturello dont les réactivités ont ensuite été étudiées.<sup>[118]</sup>

Catalyseurs	Rendement époxyde (%)
H <sub>5</sub> [BW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ]	0
H <sub>4</sub> [SiW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ]	0
H <sub>3</sub> [PMO <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ]	8
H <sub>3</sub> [PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ]	79
H <sub>6</sub> [P <sub>2</sub> W <sub>18</sub> O <sub>62</sub> ]	0
Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> + H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	25
H <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	76

Tableau 4 : Réactivités envers le cyclooctène des hétéropolyacides traités avec de l'eau oxygénée.<sup>[118]</sup>

Ainsi, seule la dégradation de H<sub>3</sub>[PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>] conduit à la formation d'une espèce à forte réactivité. Les analogues au Bore et au Silicium éventuellement formés n'ont pas d'activité catalytique comparable. Comme décrit précédemment, l'analogue au molybdène a une faible réactivité. Plus étonnamment, l'hétéropolyacide de la famille des POMs à structure de Dawson, le H<sub>6</sub>[P<sub>2</sub>W<sub>18</sub>O<sub>62</sub>], bien qu'étant constitué des mêmes atomes que H<sub>3</sub>[PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>], ne semble pas former de catalyseur actif en oxydation. En outre, l'activité associée aux précurseurs Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> et H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> est plus faible que celle obtenue en dégradant le

POM. Enfin, le composé  $\text{H}_2\text{WO}_4$  conduit à des conversions semblables à celles obtenues en dégradant  $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ . Le catalyseur impliqué lors de l'utilisation de  $\text{H}_2\text{WO}_4$  est présenté ci-dessous et a comme formule :  $[\text{W}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ . De plus, les auteurs ont étudié par RMN la stabilité des POMs en présence d'eau oxygénée et ont observé que  $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  se dégrade alors que  $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$  semble stable au traitement imposé.

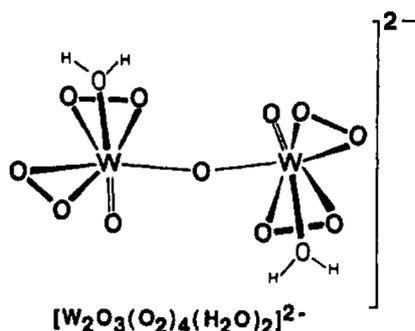


Figure 58 : Structure de  $[\text{W}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ .<sup>[118]</sup>

En 2012, Mizuno a synthétisé un nouveau catalyseur de type peroxotungstate de formule  $[\text{H}\{-\text{W}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_4(\mu\text{-O})\}_2]^{3-}$  en faisant réagir  $[\text{W}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$  avec de l'acide nitrique.<sup>[122]</sup> Ce catalyseur est capable d'oxyder de façon sélective les alcènes, les sulfure, les amines et les silanes.

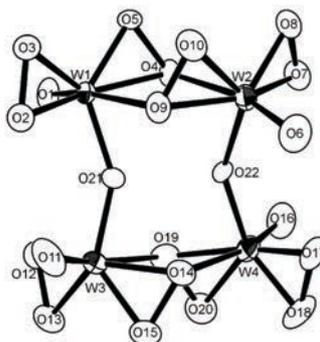
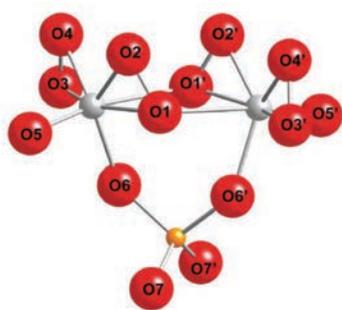


Figure 59 : Structure ORTEP de  $[\text{H}\{-\text{W}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_4(\mu\text{-O})\}_2]^{3-}$ .<sup>[122]</sup>

Récemment, Mizuno a étudié l'activité catalytique de  $[\text{SeO}_4\{\text{WO}(\text{O}_2)_2\}_2]^{2-}$  et l'a comparée avec celles d'autres composés peroxotungstiques comportant des hétéroéléments comme le soufre, l'arsenic, le phosphore ou le silicium.<sup>[123]</sup> La réaction étudiée est l'oxydation des sulfures à température ambiante, et les conversions sont supérieures à 97% (sauf pour "SiW<sub>2</sub>" qui conduit à une conversion de 88%).



Catalyst	Time/min	Yield (%)
<b>I</b>	5	>99
<b>W2</b>	60	97
<b>SW2</b>	15	>99
<b>AsW4</b>	20	>99
<b>PW4</b>	40	>99
<b>AsW2</b>	45	>99
<b>PW2</b>	60	>99
<b>SiW2</b>	1440	88
Without	1440	<1

Figure 60 : Gauche : structure proposée de  $[SeO_4\{WO(O_2)_2\}_2]^{2-}$ .<sup>[123]</sup> Droite : conversions obtenues lors de la réaction d'oxydation de thianthrene 5-oxide par  $H_2O_2$  en présence des catalyseurs indiqués dans la colonne de gauche. Remarque : "I" correspond à  $[(n-C_4H_9)_4N]_2[SeO_4\{WO(O_2)_2\}_2]^{2-}$ .<sup>[123]</sup>

Enfin, des complexes peroxométalliques comportant des atomes de silicium comme hétéroéléments ont également été décrits.<sup>[124,125]</sup>

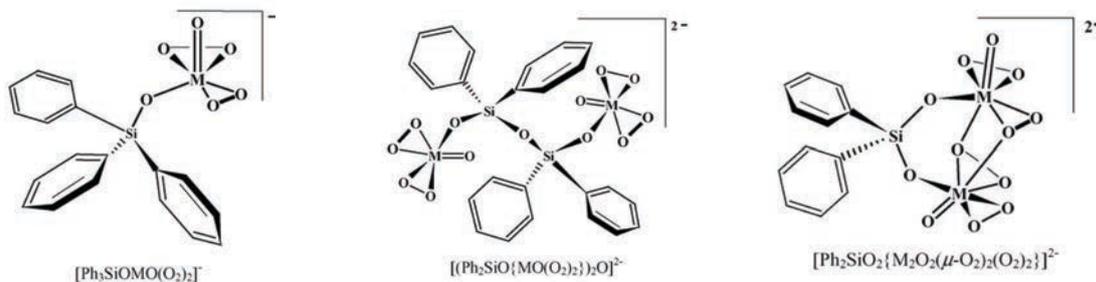


Figure 61 : Premiers exemples de polyoxoperoxometallates à base de silicium. ( $M = Mo, W$ )<sup>[124,125]</sup>

Les POMs comportant des atomes de phosphore comme hétéroélément se dégradent en espèces d'Ishii-Venturello en présence de peroxyde d'hydrogène. Depuis la découverte de ce composé, de nombreuses structures de peroxométallates ont été découvertes et leurs réactivités ont été étudiées. Dans la mesure où il existe des complexes peroxométalliques relativement similaires avec des atomes de silicium comme hétéroéléments, il est possible que la réactivité de POMs au silicium soit également due à leur dégradation en espèces peroxométalliques.

### III. La catalyse d'oxydation par les polyoxométallates

#### 1°) Réactivité des POMs lacunaires

En 2003, Mizuno a décrit dans Science un nouveau système à base d'un POM bilacunaire :  $TBA_4[\gamma-SiW_{10}O_{34}(H_2O)_2]$ .<sup>[126]</sup> Ce POM a montré une efficacité catalytique tout à fait remarquable dans l'acétonitrile. Mizuno a ensuite montré que les autres POMs lacunaires (ou non) apparentés  $[SiW_9O_{34}]^{10-}$ ,  $[SiW_{11}O_{39}]^{8-}$  et  $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$  ne présentaient aucune activité catalytique. Il est également important de noter que l'activité catalytique de  $[\gamma-SiW_{10}O_{36}]^{8-}$  dépend fortement des conditions de synthèse. En effet, des synthèses ont été effectuées à différents pH et les meilleures activités sont obtenues lorsque le pH est maintenu à 2 avant précipitation du POM par ajout de bromure de tétrabutylammonium. Le maintien

d'une solution acide permet la protonation de deux des quatre ligands oxo de la lacune par quatre protons, pour donner deux ligands aqua.

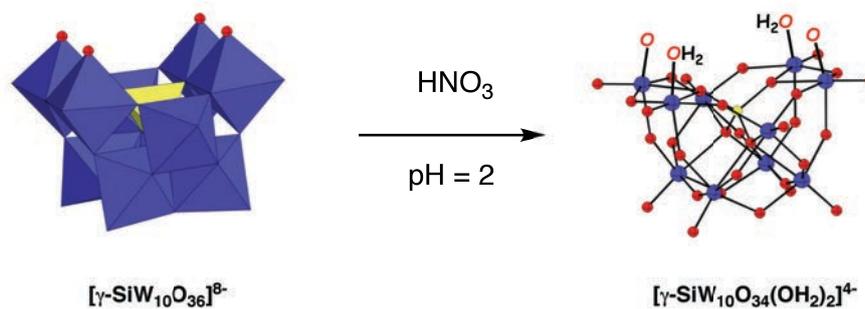


Figure 62 : Représentation polyédrique de  $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{H}_2\text{O})_2]^{4-}$  (boules oranges : ligands aqua ; boules rouges : ligands oxo).

Des études théoriques sont également venues appuyer l'hypothèse selon laquelle les sites actifs de la catalytique seraient les ligands aqua de la lacune.<sup>[127]</sup> Ce catalyseur présente une réactivité inhabituelle dans le domaine des POMs. En effet, des conversions supérieures à 99% sont généralement obtenues à 32°C. En outre, ce catalyseur est capable de catalyser l'oxydation par le peroxyde d'hydrogène de plusieurs familles de substrats organiques : les alcènes,<sup>[126,127]</sup> les alcools,<sup>[127]</sup> les sulfures<sup>[127]</sup> et les silanes.<sup>[128]</sup> Cependant, ce catalyseur présente un défaut majeur pour une éventuelle industrialisation des procédés : il n'est très efficace que dans l'acétonitrile. Or, l'acétonitrile n'est manifestement pas un solvant "vert", en raison de son mode de préparation et de sa toxicité.<sup>[129]</sup> Ainsi, l'élévation des exigences de la société pour une chimie "vertueuse" diminue d'autant les débouchés industriels d'un procédé basé sur l'acétonitrile. Mizuno a étudié l'activité de ce POM pour l'oxydation test du 1-octène dans quelques autres solvants et, hormis l'acétonitrile (conversion > 99%), ce système présente une activité convenable que dans le benzonitrile (86%), le 1,2-dichloroéthane (71%) et le n-butyronitrile (54%). Aucun de ces solvants ne peut être qualifié de "vert"... Par ailleurs, la catalyse procède de façon homogène. Or, il est toujours plus compliqué de séparer un catalyseur lorsqu'il est en solution que lorsqu'il est supporté sur une matrice ou présent dans une autre phase que les molécules organiques. Pour conclure, ce système a montré que les POM lacunaires ont un fort potentiel pour la catalyse d'oxydation au niveau académique. Afin de passer à une échelle industrielle, il faudrait supporter ce catalyseur sur une surface, ou alors le transformer en tensioactif. Cependant, une étude très récente semble indiquer que  $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{8-}$  pourrait être le précurseur d'une espèce peroxotungstique fortement réactive.<sup>[130]</sup> L'étude de la réactivité et les études théoriques menées sur ce POM seront développées plus en détail dans le chapitre 3.

## 2°) Réactivité des POMs substitués avec des métaux de transition

La bibliographie concernant la substitution de un ou plusieurs groupements oxométalliques par des métaux de transition au sein d'un POM est très vaste. En effet, dès 1995 Hill a passé en revue les dizaines de systèmes décrits, pour la plupart des polyoxotungstates à structure de Keggin mono- et trisubstitués par des cations métalliques de chrome, de fer, de manganèse, de cuivre, de cobalt, de nickel ou de ruthénium.<sup>[25]</sup> Ces catalyseurs étaient principalement utilisés pour oxyder les alcanes et les alcènes, généralement en utilisant  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  ou PhIO comme oxydants. La première catalyse par un TMSP a été décrite par Hill en 1986, avec  $(\text{TBA})_4\text{H}[\text{MPW}_{11}\text{O}_{39}]$  ( $\text{M} = \text{Mn}^{\text{II}}$  ou  $\text{Co}^{\text{II}}$ ) comme catalyseur, les substrats

oxydés étant des alcènes et l'oxydant étant généralement PhIO.<sup>[131]</sup> Les POMs substitués par des métaux de transition (TMSPs) ont notamment été développés pour leur analogie avec des sites actifs présents dans les enzymes. Ainsi, c'est une approche bio-mimétique qui a inspiré le développement de ces TMSPs en catalyse. La mise au point de catalyseurs à base POMs plutôt qu'à base de complexes organométalliques est guidée par leur meilleure stabilité à l'oxydation et à l'hydrolyse, et par un meilleur contrôle des sites actifs.<sup>[132,133]</sup> Néanmoins, ces systèmes ont plusieurs inconvénients, à savoir : une décomposition de l'eau oxygénée, l'oxydation allylique des substrats organiques et une hydrolyse du cycle oxirane.

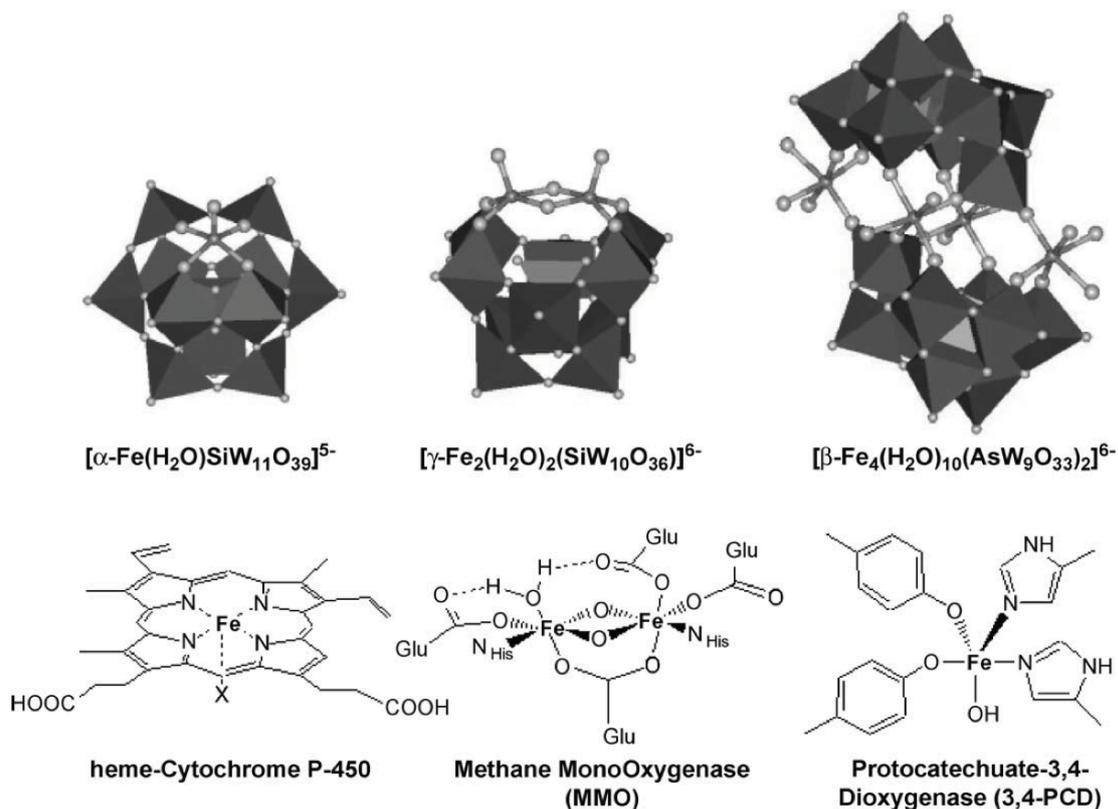


Figure 63 : Analogie entre le site actif des enzymes cytochrome P-450, méthane monooxygénase et protocatechuate-3,4-dioxygénase avec les TMSPs  $[\alpha\text{-Fe}(\text{H}_2\text{O})\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{5-}$ ,  $[\gamma\text{-Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SiW}_{10}\text{O}_{36})]^{6-}$  et  $[\beta\text{-Fe}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}(\text{AsW}_9\text{O}_{33})_2]^{6-}$ <sup>[133]</sup>.

Certains TMSPs s'arrangeant sous forme de dimères sont qualifiés de POMs "sandwich". Leur réactivité a été étudiée notamment par Kholdeeva grâce au développement de nouveaux TMSPs à base de  $\text{Ti}^{\text{IV}}$  et de  $\text{Zr}^{\text{IV}}$  de formules  $(\text{TBA})_7[\text{PTiW}_{11}\text{O}_{39}]_2\text{-OH}$ <sup>[134]</sup> et  $(\text{TBA})_8[\{\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Zr}(\mu\text{-OH})\}_2]$ <sup>[135]</sup>. Ces systèmes sont capables d'oxyder aussi bien les alcènes que les alcools à l'aide du peroxyde d'hydrogène. Des études théoriques ont permis de démontrer que les espèces actives sont des ligands hydroperoxy présents sur les cations métalliques.<sup>[136]</sup>

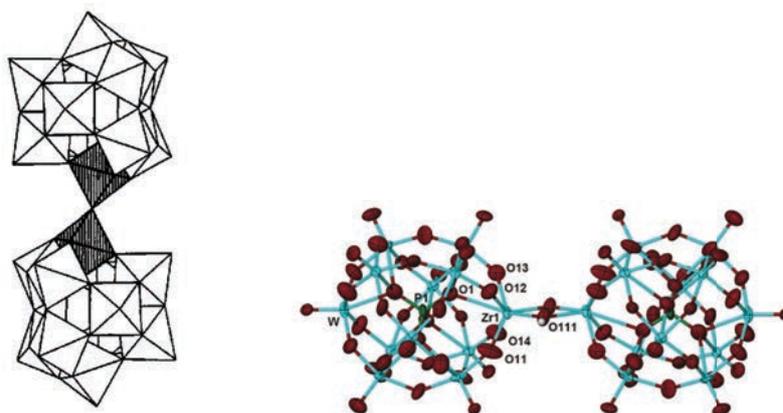


Figure 64 : Structures de  $(TBA)_7[PTiW_{11}O_{39}]_2-OH$  (gauche)<sup>[134]</sup> et de  $(TBA)_8[\{PW_{11}O_{39}Zr(\mu-OH)\}_2]$  (droite).<sup>[135]</sup>

En 2004, Neumann et Alsters ont développé un POM sandwich de formule  $Na_{12}[(WZnM_2(H_2O)_2)(ZnW_9O_{34})_2]$  (avec  $M = Mn^{II}, Zn^{II}$ ). Ce catalyseur étant soluble dans l'eau, les réactions d'oxydation de substrats organiques ont été menées en milieu biphasique. Ce catalyseur est capable d'oxyder les alcènes, les alcools et les anilines, sans montrer de dégradation du catalyseur.

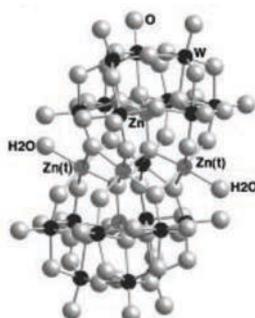


Figure 65 : POM sandwich de formule  $Na_{12}[(WZn_3(H_2O)_2)(ZnW_9O_{34})_2]$ .<sup>[137]</sup>

Néanmoins, si les TMSPs semblent pertinents en catalyse d'oxydation, notamment en raison des températures douces nécessaires à l'activation des catalyseurs, les réactivités et les sélectivités sont encore faibles comparées à d'autres systèmes. Notamment, les alcènes non-terminaux qui sont des substrats assez peu réactifs ne peuvent pas être oxydés par ces systèmes.

#### 4°) Réactivité en émulsion des POMs associés à des contre-ions amphiphiles

##### a) émulsion standard

Des émulsions standard peuvent être stabilisées en utilisant des POMs associés à des contre-ions amphiphiles. Li a réussi à stabiliser des émulsions eau-dans-huile avec le POM  $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$  doté de DODA (dioctadecyldiméthylammonium) comme contre-ions.<sup>[138]</sup> Des tests de catalyse sur du diesel ont ensuite été effectués afin d'oxyder les molécules soufrées en leurs sulfones correspondantes. Ainsi, ces molécules ont vu leur proportion passer de 500 ppm à 0,1 ppm.

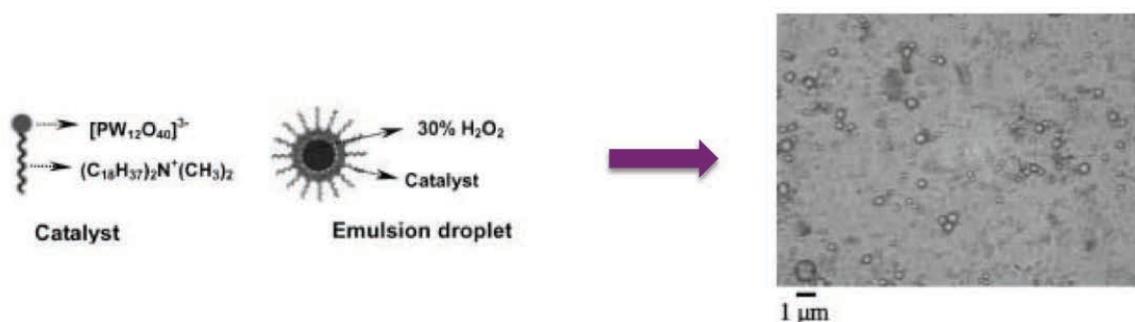


Figure 66 : Formation d'une émulsion eau-dans-huile à l'aide de  $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$  associé de façon électrostatique à  $(C_{18}H_{37})_2(CH_3)_2N^+$ .<sup>[138]</sup>

### b) émulsion de Pickering

Des systèmes comparables à base de POMs et de contre-ions amphiphiles de type ammonium ont été étudiés pour catalyser l'oxydation de substrats organiques.<sup>[74]</sup> Malheureusement, ces systèmes ne sont pas solubles dans les solvants utilisés et précipitent sous forme de nanoparticules. Néanmoins, des émulsions de type Pickering ont pu être stabilisées en utilisant ces nanoparticules dans un mélange H<sub>2</sub>O-toluène, les nanoparticules jouant le rôle d'agents stabilisants de l'émulsion. Des réactions de catalyse d'oxydation de substrats alcéniques ont été effectuées au sein de ces émulsions de Pickering et ont montré de très bonnes conversions. Malheureusement, il est bien connu que les POMs utilisés - à base de  $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$  - ne sont pas stables vis-à-vis du peroxyde d'hydrogène et se décomposent spontanément pour former des espèces d'Ishii-Venturello  $[PO_4\{WO(O_2)_2\}_4]^{3-}$  qui, elles, sont connues pour être des catalyseurs d'oxydation très performants, même à de très faibles concentrations. L'activité catalytique de ces tensioactifs catalytiques a ensuite été étudiée au sein de nombreux solvants verts<sup>[139]</sup> et il apparaît que les composés à base d'un contre-ion amphiphile (le DODA) ont des activités catalytiques bien supérieures à celles observées avec les dérivés à base de Na<sup>+</sup> ou de H<sup>+</sup>.

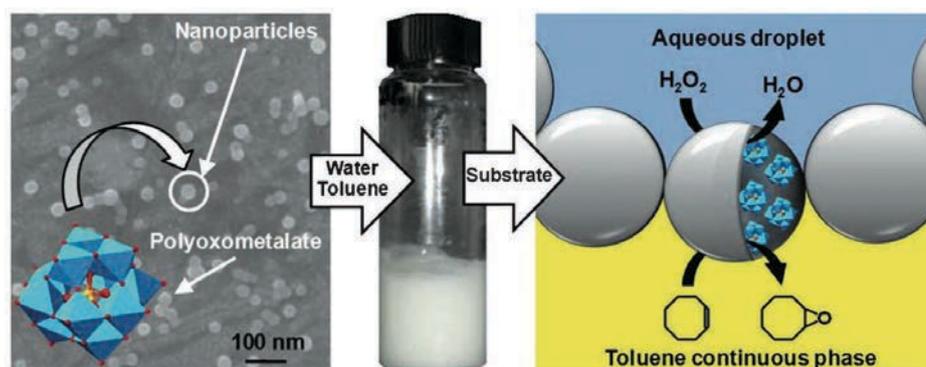


Figure 67 : Catalyse d'oxydation dans des émulsions de Pickering stabilisées par des nanoparticules à base de POM.<sup>[74]</sup>

## 5°) Réactivité des POMs fonctionnalisés

### a) Réactivité des POMs fonctionnalisés dans l'acétonitrile

Comme décrit précédemment, les POMs lacunaires peuvent être fonctionnalisés par des fonctions organiques ou inorganiques électrophiles. Comme montré dans la partie A de ce chapitre, ces fonctionnalisations sont maintenant très développées, notamment pour les polyoxotungstates à structure de Keggin ou de Dawson. La fonctionnalisation permet de protéger la lacune du POM et évite ainsi les réarrangements. Néanmoins, les sites actifs de la catalyse étant positionnés sur la lacune, il est attendu que l'activité catalytique des POMs fonctionnalisés soit inférieure à celle des POMs lacunaires.

En 2006, Bonchio a étudié la catalyse d'oxydation de substrats organiques variés comme les alcènes, les sulfures et les alcools par le peroxyde d'hydrogène en présence de POMs lacunaires fonctionnalisés par des groupements silanes et phosphonates.<sup>[140]</sup> Cependant, les conditions opératoires sont telles (120°C sous micro-ondes) que tous les réarrangements possibles peuvent être imaginés. Notamment, il n'est pas impossible que des espèces d'Ishii-Venturello ou d'autres composés peroxotungstiques puissent être formés dans ces conditions. De surcroît, les réactions étant conduites dans l'acétonitrile, à 120°C et sous micro-ondes, elles ne seraient probablement pas utilisées pour effectuer de la catalyse dans un environnement industriel.

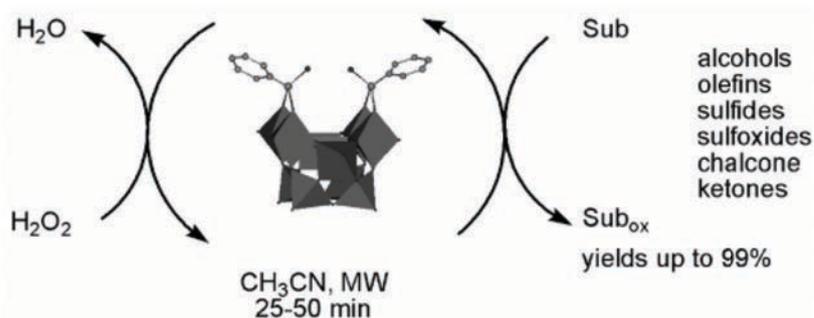


Figure 68 : Réactions d'oxydation menées par des POMs fonctionnalisés.<sup>[140]</sup>

### b) Réactivité des POMs amphiphiles en émulsion

La fonctionnalisation de POMs par des groupements organiques aliphatiques conduit à la formation de tensioactifs catalytiques dans lesquels le POM joue le rôle de tête polaire et de catalyseur tandis que les chaînes organiques servent de queue hydrophobe.<sup>[90]</sup> Le lien covalent entre la tête et les chaînes permet un meilleur contrôle de la directionnalité des chaînes et de la solubilité de ces composés.

En 2012, Liu et Wei ont développé des POMs amphiphiles de formule  $(\text{TBA})_2[\text{V}_6\text{O}_{13}\{(\text{OCH}_2)_3\text{CCH}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}_{17}\text{H}_{35}\}_2]$ .<sup>[97]</sup> Les contre-ions de ce tensioactif sont des cations sodium, ce qui rend cette molécule hydrosoluble. Ce tensioactif bicaténaire est capable de stabiliser des émulsions eau-dans-huile et huile-dans-eau, et également d'oxyder le thiophène présent dans le diesel par le peroxyde d'hydrogène au sein d'émulsions.

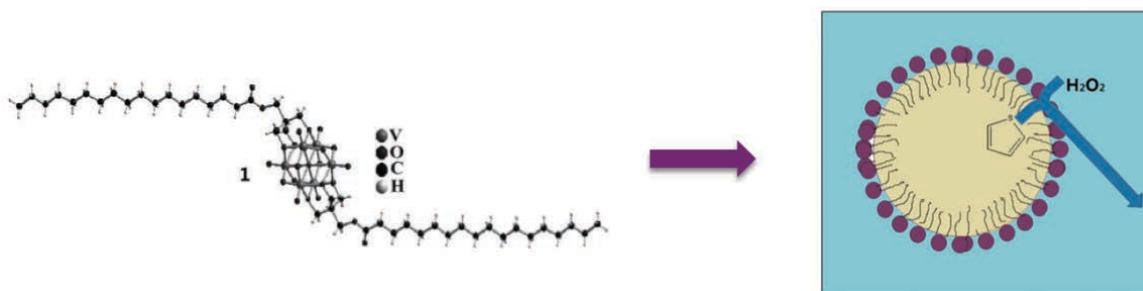


Figure 69 : Structure de  $[V_6O_{13}\{(OCH_2)_3CCH_2OC(O)C_{17}H_{35}\}_2]^{2-}$  (gauche) ; représentation schématique d'une oxydation du thiophène au sein d'une émulsion directe (droite).<sup>[97]</sup>

En 2010, Polarz a utilisé des POMs amphiphiles de formule  $[PW_{11}O_{39}(C_nH_{2n+1}Si)_2O]^{3-}$  pour élaborer des tensioactifs catalytiques.<sup>[90]</sup> L'activité catalytique de ces molécules a été étudiée en émulsion sur la polymérisation du styrène. Des billes de polystyrène de taille micrométrique couvertes de POMs ont été obtenues par cette technique.

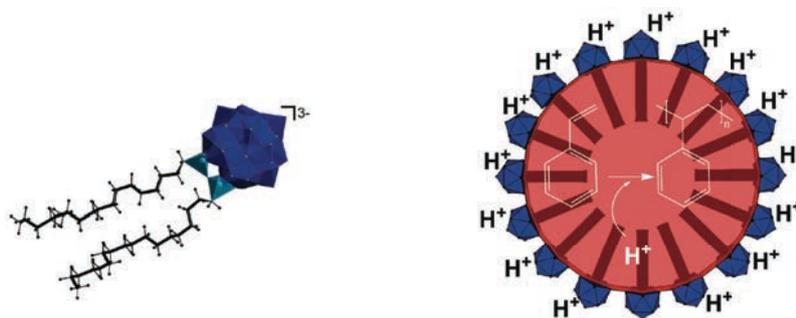


Figure 70 : Structure de  $[PW_{11}O_{39}(C_{16}H_{33}Si)_2O]^{3-}$  (gauche) et de la réaction de polymérisation du styrène catalysée par les POMs au sein d'une goutte de styrène stabilisée par des POMs amphiphiles (droite).<sup>[90]</sup>

En conclusion, il existe de nombreuses structures à base de métaux de transition d<sup>0</sup> permettant d'effectuer de la catalyse d'oxydation de substrats organiques par des oxydants tels que O<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Parmi eux, les espèces peroxométalliques et polyoxométalliques sont des catalyseurs pertinents en raison de leur stabilité et de la diversité des structures disponibles. Les POMs substitués par des métaux de transition ont déjà été largement étudié, notamment dans une approche biomimétique de sites actifs d'enzymes. La stabilité des POMs sandwich en catalyse les rend intéressants. Plus récemment, Mizuno a montré la très forte activité catalytique d'un POM bilacunaire pour la catalyse d'oxydation de nombreux substrats organiques par le peroxyde d'hydrogène. Néanmoins, ce catalyseur n'est actif que dans l'acétonitrile et c'est la raison pour laquelle d'autres systèmes doivent être recherchés. Plus récemment, les POMs ont été associés à des contre-ions amphiphiles pour stabiliser des émulsions. Cependant, les POMs utilisés sont peu stables et les espèces actives sont probablement des espèces d'Ishii-Venturello issues de la décomposition de ces POMs avec le peroxyde d'hydrogène. Ainsi, la fonctionnalisation de POMs lacunaires par des chaînes organiques longues a récemment été utilisée pour développer des catalyseurs plus stables. L'incorporation de chaînes hydrocarbonées permet de concevoir des catalyseurs amphiphiles capables de stabiliser des émulsions : des tensioactifs catalytiques.

## Conclusion du chapitre introductif

Les POMs sont des assemblages polymétalliques présentant des applications très intéressantes, notamment dans le domaine de la catalyse. Leur fonctionnalisation, à l'aide de groupements électrophiles permet de les protéger de possibles réarrangements et leur confère des solubilités variées et contrôlables, permettant la conception de tensioactifs.

Les tensioactifs sont des molécules surprenantes possédant des possibilités d'agrégations très variées. Leur forte sensibilité à des perturbations extérieures permet d'explorer très largement leur comportement en solution aqueuse. Par ajout d'huile, des émulsions voire des microémulsions peuvent être formées. Ces milieux réactionnels sont particulièrement efficaces pour effectuer des réactions entre des espèces présentes dans des phases séparées. De nombreuses structures à base de POMs ont déjà été étudiées. Cependant, les études portaient plutôt sur les propriétés d'agrégation de ces molécules plutôt que sur des applications catalytiques. En outre, des vésicules ont pu être obtenues à de nombreuses reprises, tandis que les exemples de micelles sont relativement rares. Il n'existe que deux exemples d'émulsions stabilisées par des POMs amphiphiles covalents mais aucun ne décrit la stabilisation de microémulsions.

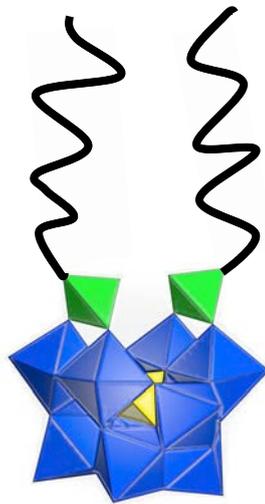
Parmi les nombreux catalyseurs à base de métaux  $d^0$  permettant d'effectuer de la catalyse d'oxydation de substrats organiques, les POMs ont montré des performances notables. Leur fonctionnalisation a permis d'améliorer leur stabilité au détriment d'une diminution de leur réactivité. Ainsi, la conception de POMs amphiphiles a déjà été réalisée et a permis de prouver la validité du concept de tensioactif catalytique. Cependant, ce champ étant encore relativement nouveaux, les études sont rares sur le sujet.

Ainsi, l'objet de ce travail de recherche doctoral est de fonctionnaliser des POMs lacunaires par des groupements organiques électrophiles afin de concevoir des molécules amphiphiles. L'étude de l'activité catalytique de ces catalyseurs a été menée dans l'acétonitrile et dans des solvants organiques variés ; l'influence de l'eau sur la réactivité a également été étudiée. L'étude physico-chimique des POMs amphiphile étant assez récente et peu documentée, leurs propriétés d'agrégation ont été étudiées dans l'eau. La détermination des structures présentes en solution aqueuse a été utilisée pour aider à la recherche des conditions de stabilisation de microémulsions. Ces microémulsions ont ensuite été étudiées comme milieux réactionnels pour les réactions de catalyse d'oxydation de substrats organiques.



## Chapitre 2

### *Synthèse et caractérisation des polyoxométallates amphiphiles*





## Introduction

Afin de mettre en oeuvre ce projet de recherche, des POMs hybrides amphiphiles ont été synthétisés en fonctionnalisant de façon covalente des POMs lacunaires par des fonctions organiques électrophiles portant des chaînes hydrocarbonées aliphatiques. Parmi les principales familles de POMs présentées dans le chapitre introductif, celle à structure de Keggin a été choisie en raison de ses propriétés structurales et catalytiques intéressantes pour ce projet. Les POMs lacunaires ont été synthétisés, caractérisés et étudiés ; ce sont des objets connus, que le laboratoire sait manipuler. Les types de fonctionnalisation applicables à ces POMs sont très variés et permettent le greffage contrôlé d'une ou plusieurs chaînes sur un POM lacunaire. Les POMs à structure de Keggin possèdent ou conservent après fonctionnalisation des aptitudes catalytiques (comme acides de Lewis et de Brønsted, et comme catalyseurs d'oxydation).<sup>[140]</sup> Enfin, les POMs ont été choisis avec un squelette tungstique plutôt que molybdique car ils sont mieux décrits, plus facilement fonctionnalisables<sup>[18]</sup> et plus stables.<sup>[141]</sup>

Les POMs lacunaires tungstiques à structure de Keggin sont les POMs les plus étudiés dans la littérature et il existe donc de nombreux choix de fonctions possibles. Notamment, comme décrit dans le chapitre introductif et plus loin dans ce chapitre, il est possible de greffer de une à six chaînes sur les structures lacunaires. Ceci est très intéressant pour la synthèse de tensioactifs car il est possible de jouer sur la solubilité et les propriétés physicochimiques des composés en modifiant le nombre et la longueur des chaînes. Particulièrement, les tensioactifs capables de former des microémulsions sans ajout de co-tensioactif sont généralement des tensioactifs dotés de deux chaînes organiques, la deuxième chaîne permettant d'apporter la flexibilité nécessaire.<sup>[142]</sup> En outre, le coût et la toxicité des composés sont des paramètres très importants à prendre en compte. Pour ces raisons, les fonctions à base d'étain ou de germanium n'ont pas été considérées. Ainsi, les fonctionnalisations qui semblent les plus pertinentes portent sur l'introduction de fonctions silanes et phosphonates, développées notamment au sein du laboratoire il y a environ quinze ans.

Ce chapitre décrit la synthèse des POMs hybrides amphiphiles réalisée en faisant réagir les POMs lacunaires et les fonctions organiques dans des solvants organiques polaires. La longueur des chaînes est contrôlée par la composition des précurseurs utilisés. Le contrôle des contre-ions étant important pour la solubilité des tensioactifs, une attention particulière sera portée à la détermination de leurs natures et de leurs nombres. La RMN <sup>1</sup>H permet de déterminer le nombre de contre-ions tétraalkylammonium par intégration relative avec les chaînes organiques des molécules amphiphiles et la spectroscopie d'absorption atomique permet d'accéder au nombre de cations alcalin. La connaissance des contre-ions des POMs lacunaires permet de déterminer la nature des contre-ions lorsque les POMs hybrides sont des sels mixtes ammonium/alcalin.

# I. Fonctionnalisation des POMs lacunaires par les organosilanes

## 1°) Rappels bibliographiques

a) *Fonctionnalisation par des groupements organosilylés de POMs monolacunaires*  
 $[\alpha-XW_{11}O_{39}]^{n-}$

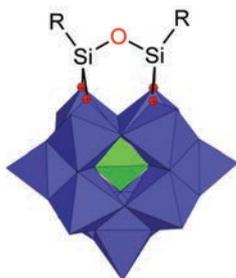


Figure 71 : Représentation polyédrique du POM hybride  $[\alpha-XW_{11}O_{39}(RSi)_2O]^{n-}$ .

La première fonctionnalisation covalente de POMs lacunaires par des groupements organosilane a été effectuée par Knoth en 1979 : il s'agit du composé  $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}(\text{RSi})_2\text{O}]^{4-}$ .<sup>[38]</sup> Ensuite, Hill a étudié en 1992 l'efficacité de ces hybrides dans la lutte contre le VIH.<sup>[143]</sup> Les dérivés ont été synthétisés en faisant réagir une solution aqueuse de  $\text{K}_8[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}]$  avec une solution d'organotrichlorosilane dans l'acétonitrile. Un point important est l'absence d'agent de transfert de phase. Après seulement deux minutes de réaction, le POM hybride est précipité par ajout de CsCl ou de bromure de tétraméthylammonium (TMABr). L'intérêt des composés en sels de  $\text{Cs}^+$  est leur solubilité dans l'eau. Selon la nature du groupement organique porté par le silane, les composés hybrides ont des solubilités différentes dans l'eau : 0,142 mM pour  $\text{Cs}_4[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si})_2\text{O}]$  et 2,16 mM pour  $\text{Cs}_4[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}(\text{NCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si})_2\text{O}]$ .

Étonnamment, la synthèse du POM hybride  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}(\text{RSi})_2\text{O}]^{3-}$  n'a été effectuée qu'en 2007,<sup>[43]</sup> soit près de trente ans après son analogue au silicium. Deux voies de synthèse existent pour la synthèse de ce composé. La première consiste à synthétiser le POM  $(\text{TBA})_4\text{K}[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$  en ajoutant du bromure de tétrabutylammonium (TBABr) à une solution aqueuse de  $\text{K}_7[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$ , puis à faire réagir le POM formé avec un organotrichlorosilane  $\text{RSiCl}_3$ . La seconde voie consiste à faire réagir en une seule étape  $\text{K}_7[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$ , TBABr,  $\text{RSi}(\text{OEt})_3$  et HCl dans de l'acétonitrile à température ambiante. Une post-fonctionnalisation a ensuite été effectuée par hydrosilylation grâce à une catalyse au platine entre un POM hybride porteur de groupements vinyles et deux triéthylsilane. Cette stratégie pourrait permettre d'ajouter sur un POM lacunaire des chaînes organiques sophistiquées non disponibles commercialement.

b) Fonctionnalisation par des groupements silylés de POMs bilacunaires  $[\gamma\text{-XW}_{10}\text{O}_{36}]^{n-}$



Figure 72 : Représentation polyédrique des POMs hybrides  $[\gamma\text{-XW}_{10}\text{O}_{36}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{Si})_2\text{O}]^{n-}$  (gauche) et de  $[\gamma\text{-XW}_{10}\text{O}_{36}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{SiO})_4]^{n-}$  (droite).

Les composés  $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}(\text{RSi})_2\text{O}]^{4-}$  et  $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}(\text{RSiO})_4]^{4-}$  ont été synthétisés par Thouvenot en 2000<sup>[39]</sup> en faisant réagir le POM bilacunaire  $\text{K}_8[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]$  avec des organotriméthoxysilanes  $\text{RSi}(\text{OMe})_3$  en présence d'acide chlorhydrique dans des mélanges acétonitrile-eau. Le greffage de deux ou quatre chaînes sur le squelette polyoxotungstique est contrôlé par le ratio eau/acétonitrile qui gère les réactions d'hydrolyse/condensation des silanes. Le dérivé comportant deux chaînes est synthétisé en mélangeant  $\text{K}_8[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]$ , TBABr, puis  $\text{RSi}(\text{OMe})_3$  et HCl dans un milieu comportant 20% d'eau. Le dérivé à quatre chaînes est obtenu en mélangeant  $\text{K}_8[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]$ ,  $\text{RSi}(\text{OMe})_3$ , et HCl dans un milieu contenant 40% d'eau. Le composé à quatre groupements organiques isolé est un POM hybride acide qui précipite après ajout de TBABr pour donner une espèce dotée de contre-ions TBA soluble dans les solvants organiques polaires. Les formes avec des contre-ions sodium ou des protons peuvent également être obtenues par échange d'ions. La molécule  $(\text{TBA})_3\text{H}[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{O})\text{OC}_3\text{H}_6\text{SiO})_4]$  a également montré un comportement de tensioactif avec une tension de surface de 43,5 mN/m obtenue à une CAC de 0,43 mM. Au contraire des POMs hybrides phosphonylés présentés plus loin, il existe un lien Si-O-Si entre les deux groupements organiques, ce qui diminue le nombre de degré de liberté des chaînes organiques des POMs amphiphiles. Cette plus faible flexibilité diminue la possibilité des chaînes de s'organiser dans l'eau et dans des mélanges de solvants.

Le POM hybride  $(\text{TBA})_3[\gamma\text{-PW}_{10}\text{O}_{36}(t\text{-BuSiOH})_2]$  a été décrit par Thouvenot en 2000<sup>[40]</sup> en faisant réagir  $\text{Cs}_7[\gamma\text{-PW}_{10}\text{O}_{36}]$  avec  $t\text{-BuSiCl}_3$  et TBABr dans de l'acétonitrile distillé, sous argon à 0°C. Le POM bilacunaire  $\text{Cs}_7[\gamma\text{-PW}_{10}\text{O}_{36}]$  est connu pour être moins stable que le POM bilacunaire  $\text{K}_8[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]$ , ce qui peut expliquer l'utilisation de précurseurs silylés très réactifs, les organotrichlorosilanes. Des cristaux analysables par DRX ont pu être obtenus par simple évaporation de l'acétonitrile. Les cristaux montrent la présence d'une distance O-O courte entre les deux groupements silanol, indiquant une liaison hydrogène intramoléculaire. Il n'y a pas de condensation des deux fonctions silanol en un pont Si-O-Si en raison de la gêne stérique des groupements  $t\text{-Bu}$ . En solution, la RMN  $^{29}\text{Si}$  indique que les deux atomes de silicium de la fonctionnalisation sont équivalents. Une réaction a été menée entre le POM hybride synthétisé et  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  et a conduit à la création d'un lien Si-O-Si(Me)<sub>2</sub>-O-Si entre les deux chaînes.

c) Fonctionnalisation par des groupements silylés de POMs trilacunaires [ $\alpha$ - $XW_9O_{34}$ ]<sup>m-</sup>

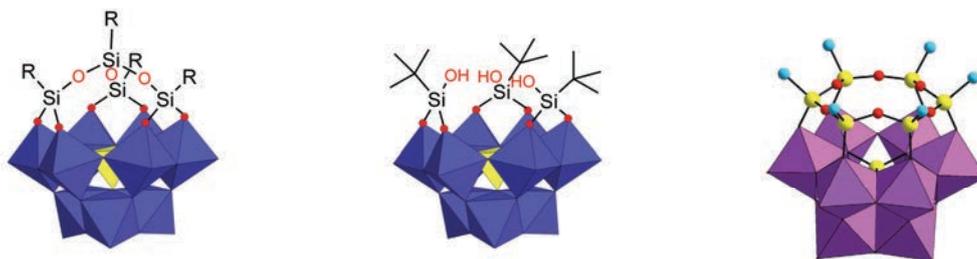


Figure 73 : Représentation polyédrique des POMs hybrides [ $\alpha$ - $XW_9O_{34}(RSiO)_3(RSi)$ ]<sup>m-</sup> ( $R \neq {}^tBu$ ) (gauche), [ $\alpha$ - $XW_9O_{34}({}^tBuSiOH)_3$ ]<sup>m-</sup> (milieu), et de [ $\alpha$ - $XW_9O_{34}(RSiO)_6$ ]<sup>m-</sup>

Les POMs trilacunaires silylés ont été synthétisés par Thouvenot dans les années 1990<sup>[41,144]</sup> en mettant les POMs trilacunaires [ $SiW_9O_{34}$ ]<sup>10-</sup>, [ $GeW_9O_{34}$ ]<sup>10-</sup>, [ $PW_9O_{34}$ ]<sup>9-</sup> ou [ $AsW_9O_{33}$ ]<sup>9-</sup> en suspension avec plusieurs équivalents de composés alkyltrichlorosilanes dans l'acétonitrile en présence de TBABr. Les composés obtenus dépendent de la nature du groupement organique porté par le silane. Lorsque les groupements organiques sont des alkyles linéaires, une couronne de trois groupements silanes se fixe sur la structure du POM trilacunaire, et un quatrième groupement silane vient coiffer les trois groupements silanol de la couronne précédemment greffée. Cependant, lorsque ces groupements sont des tert-butyles, la gêne stérique entre les fonctions organiques ne permet de greffer que trois fonctions silanes sur le POM trilacunaire, laissant ainsi trois groupements silanol Si-OH libres.

Le composé (TBA)<sub>3</sub>H[ $\alpha$ -A-SiW<sub>9</sub>O<sub>34</sub>(CH<sub>3</sub>SiO)<sub>6</sub>] a été synthétisé par Niu en 2011<sup>[42]</sup> en mettant en suspension Na<sub>10</sub>[ $\alpha$ -A-SiW<sub>9</sub>O<sub>34</sub>] et TBABr dans de l'acétonitrile, puis en ajoutant CH<sub>3</sub>SiHCl<sub>2</sub>. L'intérêt de cette fonctionnalisation est de pouvoir insérer six chaînes organiques sur un POM lacunaire, et ainsi d'augmenter sensiblement le caractère hydrophobe des POMs amphiphiles.

La fonctionnalisation des POMs lacunaires par les composés organosilylés permet de greffer deux, quatre voire six chaînes, selon le POM lacunaire et les conditions de synthèse utilisés. Les précurseurs silylés sont soit des composés organotrialkoxysilane (avec -OMe ou -OEt comme groupements alkoxo) réagissant avec HCl pour hydrolyser les groupements -OR en groupements -OH, soit des composés organotrichlorosilanes qui réagissent très rapidement avec l'eau présente dans le mélange réactionnel pour former les mêmes espèces réactives RSi(OH)<sub>3</sub>. De plus, l'encombrement stérique permet de contrôler l'existence d'un lien Si-O-Si entre les deux chaînes organiques, ce qui peut avoir une influence sur les propriétés d'agrégation de tels tensioactifs. La plupart des synthèses ont été menées en utilisant un tétraalkylammonium comme agent de transfert de phase mais le composé [SiW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>(RSi)<sub>2</sub>]<sup>4-</sup> a pu être synthétisé sans TBA. Par ailleurs, les échanges d'ions sur résine sont possibles afin de choisir les contre-ions des POMs hybrides, et ainsi contrôler leurs solubilités.

## 2°) Synthèse des composés organosilylés à base de [ $\gamma$ -SiW<sub>10</sub>O<sub>36</sub>]<sup>8-</sup>

Le greffage de deux et quatre fonctions organosilylées sur le POM bilacunaire [ $\gamma$ -SiW<sub>10</sub>O<sub>36</sub>]<sup>8-</sup> a été largement étudié car la présence de plusieurs chaînes pourrait permettre de contre-balancer la taille

importante des POMs. Cependant, malgré tous les efforts déployés, il n'a jamais été possible de synthétiser l'une ou l'autre forme à l'état pur : seuls des mélanges ont été obtenus. De nombreuses conditions de synthèse ont été étudiées afin d'essayer d'améliorer la pureté des composés, sans succès. Cet échec est probablement dû au mauvais contrôle des équilibres d'hydrolyse/condensation impliqués lors de la synthèse des dérivés silylés. Les différents paramètres modifiés étaient (i) la nature des précurseurs silylés (trichloro ou trialkoxo), (ii) le ratio eau/acétonitrile, (iii) le moment d'introduction du TBABr, (iv) la température de réaction.

L'hétéroélément central et les fonctionnalisations étant composés d'atomes de silicium, la RMN  $^{29}\text{Si}$  est la technique la plus adaptée pour analyser ces composés. Le déplacement chimique de l'atome de silicium central est de -88 ppm dans le cas du composé à deux chaînes, et de -85 ppm pour celui à quatre chaînes ; les atomes de silicium des fonctionnalisations ont des déplacements chimiques vers -60 ppm. Le spectre ci-dessous est un exemple de spectre obtenu en faisant réagir le POM bilacunaire  $\text{K}_8[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]$  avec quatre équivalents de  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SiCl}_3$ . Le signal situé à -61 ppm correspond aux (quatre) atomes de silicium de la fonctionnalisation, et ceux situés entre -81 et -86 ppm correspondent à des structures polyoxotungstiques différentes obtenues par réarrangement de  $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{8-}$  au cours de la synthèse.

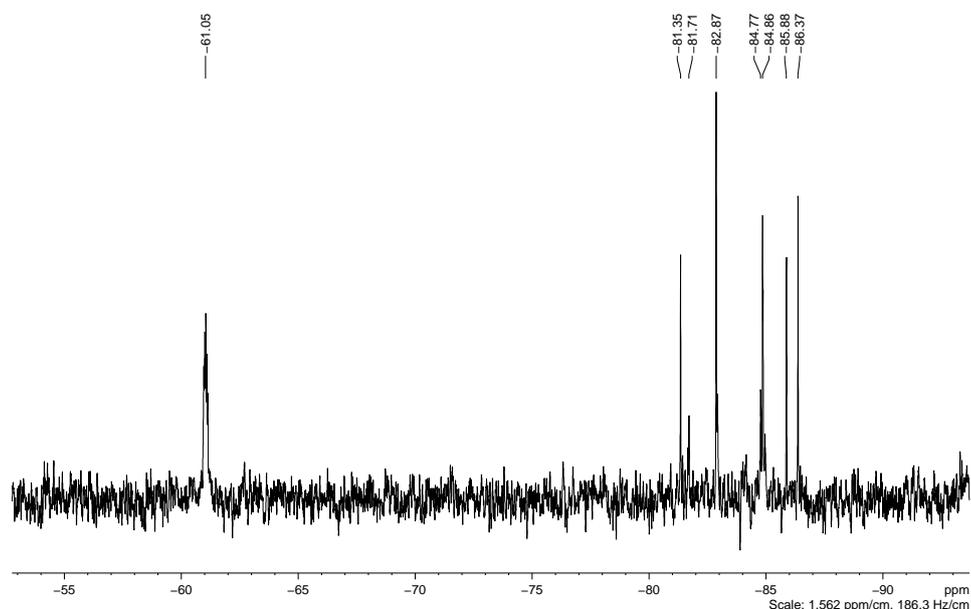


Figure 74 : Spectre RMN  $^{29}\text{Si}$  de la réaction entre  $\text{K}_8[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]$  et quatre équivalents de  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SiCl}_3$  dans l'acétonitrile à température ambiante.

### 3°) Synthèse des composés organosilylés à base de $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$

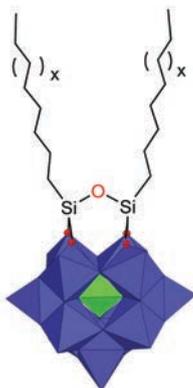


Figure 75 : Représentation polyédrique du POM amphiphile  $[\alpha-PW_{11}O_{39}(C_nH_{2n+1}Si)_2O]^{3-}$ .

Le POM amphiphile  $(TBA)_3[PW_{11}O_{39}(C_nH_{2n+1}Si)_2O]$  est aisément synthétisé en mettant en suspension le POM monolacunaire  $K_7[PW_{11}O_{39}]$ ,  $C_nH_{2n+1}Si(OMe)_3$  et TBABr dans de l'acétonitrile à  $0^\circ C$  ; puis HCl 4M est ajouté goutte-à-goutte dans le mélange réactionnel. Le mélange est laissé revenir à température ambiante et après une nuit de réaction, le mélange est filtré pour éliminer les sels. La solution est concentrée et le POM est précipité par ajout d'un large excès d'eau, puis filtré et lavé avec de l'eau, de l'éthanol et de l'éther. Les rendements de la réaction sont de l'ordre de 60%. Des réactions similaires peuvent être menées en utilisant du TMABr à la place du TBABr.

Les synthèses de ces POMs ayant déjà été effectuées par Polarz dans les mêmes conditions,<sup>[90]</sup> les analyses sont succinctes car elles n'avaient que pour but de prouver la pureté des produits obtenus.

#### • RMN $^{31}P \{^1H\}$

Le spectre RMN  $^{31}P \{^1H\}$  montre la présence d'un seul signal situé à -13,4 ppm correspondant au phosphate au centre du POM. L'absence d'autres signaux démontre la pureté du produit synthétisé en terme de POMs présents.

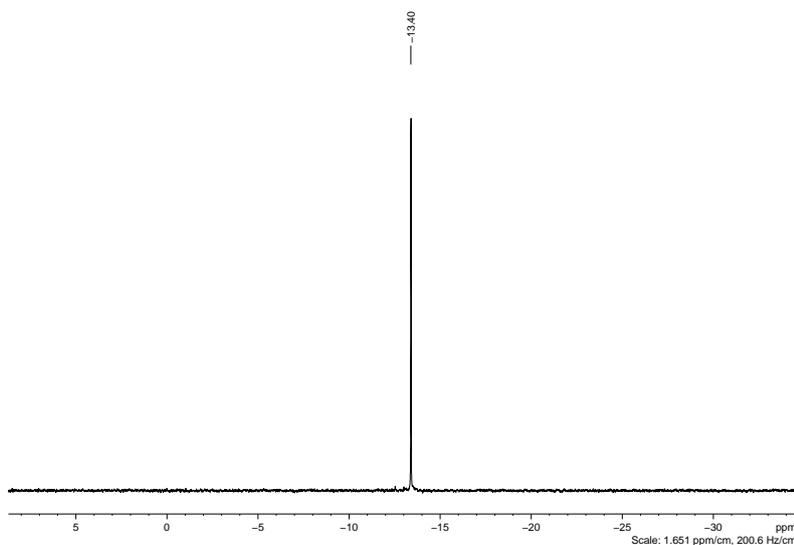


Figure 76 : Spectre RMN  $^{31}P \{^1H\}$  de  $TBA_3[PW_{11}O_{39}(C_8H_{17}Si)_2O]$  dans  $CD_3CN$ .

- RMN  $^{29}\text{Si}$

La RMN  $^{29}\text{Si}$  montre la présence d'un unique signal situé à -51,1 ppm correspondant aux deux atomes de silicium équivalents des fonctions silanes. L'absence d'autres signaux prouve l'absence de chaînes organiques libres dans le milieu. Les couplages à 11,7 Hz et 20,7 Hz correspondent à des couplages  $^{29}\text{Si}$ - $^{183}\text{W}$ .

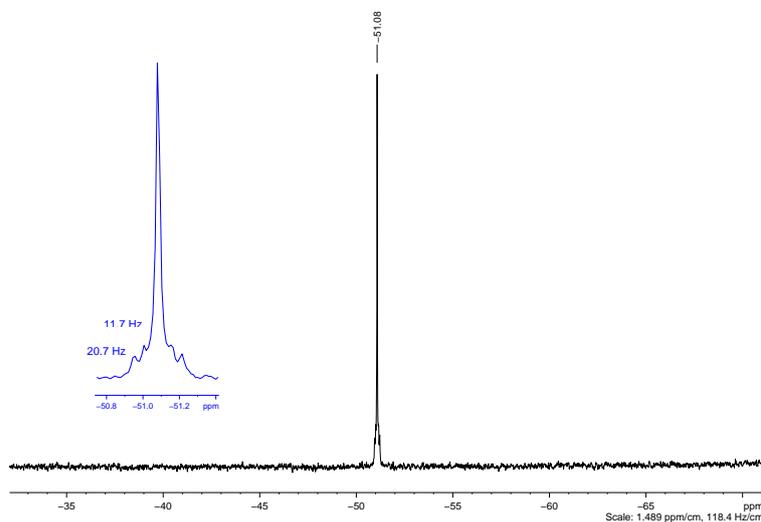


Figure 77 : Spectre RMN  $^{29}\text{Si}$  de  $\text{TBA}_3[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{Si})_2\text{O}]$  dans  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

Pour conclure, la synthèse des dérivés silylés à base de  $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{8-}$  n'est pas triviale et malgré tous les efforts déployés, les produits n'ont pas pu être obtenus de façon pure. C'est pourquoi l'étude de ces composés a été ajournée. Par ailleurs, la synthèse des dérivés silylés de  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$  a pu être reproduite de façon très aisée et les composés obtenus sont purs. Cependant, ces composés ayant déjà été largement étudiés par Polarz, leur étude a également été rapidement abandonnée. Ainsi, nous avons décidé de nous focaliser sur la fonctionnalisation des POMs lacunaires par les acides alkylphosphoniques.

## II. Fonctionnalisation des POMs lacunaires par les acides alkylphosphoniques

### 1°) Rappels bibliographiques

#### a) Fonctionnalisation par des groupements phosphonylés de POMs monolacunaires $[XW_{11}O_{39}]^{n-}$

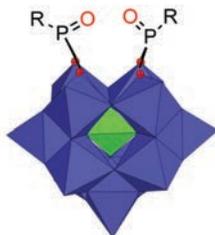


Figure 78 : Représentation polyédrique du POM hybride  $[\alpha-XW_{11}O_{39}(RPO)_2]^{n-}$ .

La première fonctionnalisation covalente de POMs lacunaires par les acides alkylphosphoniques a été réalisée par Hill en 1992<sup>[33]</sup> en faisant réagir  $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$  ou  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$  avec  $\text{PhP}(\text{O})\text{Cl}_2$  ou  $\text{PhPCl}_2 + \text{AgNO}_3$ , dans l'acétonitrile en présence de bromure de tétraalkylammonium  $((\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{NBr}$ , avec  $n = 4 - 6 - 10$ ). La première structure DRX d'un POM hybride a pu être obtenue grâce à ce POM fonctionnalisé. Liu a ensuite poursuivi l'étude en changeant les groupements alkyl portés par les fonctions organiques.<sup>[145]</sup>

#### b) Fonctionnalisation par des groupements phosphonylés de POMs bilacunaires $[\gamma-XW_{10}O_{36}]^{n-}$

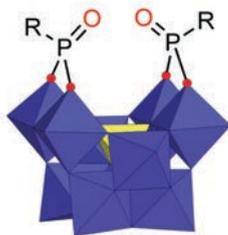


Figure 79 : Représentation polyédrique du POM hybride  $[\gamma-XW_{10}O_{36}(RPO)_2]^{n-}$ .

Le composé  $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}(\text{RPO})_2]^{4-}$  a été synthétisé par Thouvenot en 1999<sup>[146]</sup> en faisant réagir le POM bilacunaire  $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{8-}$  avec de l'acide alkylphosphonique, du TBABr et de l'acide chlorhydrique dans de l'acétonitrile à reflux. Une structure de DRX a pu être obtenue sur un sel mixte  $(\text{TBA})_2(\text{TEA})\text{H}[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}(\text{RPO})_2]$ . Cette structure cristallographique a permis de démontrer l'orientation des groupements  $\text{P}=\text{O}$  vers le centre de la structure.

La synthèse du composé  $[\gamma\text{-PW}_{10}\text{O}_{36}(\text{RPO})_2]^{5-}$  a été tentée par Perkins en 2009.<sup>[147]</sup> La réaction a été menée en faisant réagir le POM bilacunaire  $[\gamma\text{-PW}_{10}\text{O}_{36}]^{9-}$ , l'acide éthylphosphonique, le TBABr et l'acide chlorhydrique dans l'acétonitrile à reflux. Cependant, la RMN  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  montre la présence de très nombreux pics et le produit n'a pas pu être purifié. Ainsi, il n'existe pas à notre connaissance de synthèse décrite dans la littérature du composé  $[\gamma\text{-PW}_{10}\text{O}_{36}(\text{RPO})_2]^{5-}$ .

c) *Fonctionnalisation par des groupements phosphonylés de POMs trilacunaires [ $\alpha$ -A-XW<sub>9</sub>O<sub>34</sub>]<sup>n-</sup>*

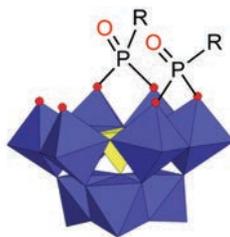


Figure 80 : Représentation polyédrique du POM hybride [ $\alpha$ -A-XW<sub>9</sub>O<sub>34</sub>(RPO)<sub>2</sub>]<sup>n-</sup>.

Le composé [ $\alpha$ -A-PW<sub>9</sub>O<sub>34</sub>(RPO)<sub>2</sub>]<sup>5-</sup> (R = Et, *n*-Bu, *t*-Bu, allyl, phényl) a été synthétisé par Thouvenot en 1998<sup>[148]</sup> en faisant réagir le POM trilacunaire Na<sub>8</sub>H[ $\beta$ -A-PW<sub>9</sub>O<sub>34</sub>], l'acide alkylphosphonique, le TBABr et l'acide chlorhydrique dans de l'acétonitrile à reflux. Le composé obtenu en fin de réaction est le sel mixte (TBA)<sub>3</sub>Na<sub>2</sub>[PW<sub>9</sub>O<sub>34</sub>(RPO)<sub>2</sub>]. Les auteurs attribuent le maintien de deux contre-ions Na<sup>+</sup> à la présence de deux atomes d'oxygène non-fonctionnalisés, qui semblent de plus conserver une certaine réactivité. La structure a été déterminée sur la base d'une étude complète par RMN (<sup>31</sup>P, <sup>183</sup>W) et IR.

La synthèse du composé [ $\alpha$ -A-SiW<sub>9</sub>O<sub>34</sub>(RPO)<sub>2</sub>]<sup>6-</sup> a été tentée par Perkins en 2009.<sup>[147]</sup> La réaction était menée en faisant réagir le POM trilacunaire [ $\alpha$ -A-SiW<sub>9</sub>O<sub>34</sub>]<sup>10-</sup>, l'acide éthylphosphonique, TBABr et l'acide chlorhydrique dans l'acétonitrile à reflux pendant 72 heures. Cependant, toutes les analyses indiquent la formation de plusieurs espèces. L'auteur déduit des analyses la formation d'un mélange d'hybrides avec deux et trois chaînes impossibles à séparer. Ainsi, il n'existe pas à notre connaissance de synthèse décrite dans la littérature de [ $\alpha$ -A-SiW<sub>9</sub>O<sub>34</sub>(RPO)<sub>2</sub>]<sup>6-</sup>.

En 2006, Bonchio a étudié l'activité catalytique de nombreux POMs hybrides à structure de Keggin fonctionnalisés par des groupements organophosphonylés et organosilylés.<sup>[140]</sup> Les polyoxotungstates monolacunaires, bilacunaires et trilacunaires avec un atome de silicium ou de phosphore ont tous été étudiés en séries phosphonylée et silylée, sauf les POMs [ $\alpha$ -A-SiW<sub>9</sub>O<sub>34</sub>(RPO)<sub>2</sub>]<sup>6-</sup> et [ $\gamma$ -PW<sub>10</sub>O<sub>36</sub>(RPO)<sub>2</sub>]<sup>5-</sup>. L'absence de ces POMs hybrides dans cette étude catalytique semble bien due à des difficultés de synthèse.

## 2°) Synthèse avec agents de transfert de phase

### a) [ $\alpha$ -PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>(C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>PO)<sub>2</sub>]<sup>3-</sup>

La synthèse du POM amphiphile [ $\alpha$ -PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>(C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>PO)<sub>2</sub>]<sup>3-</sup> a été tentée en mettant en suspension le POM monolacunaire TBA<sub>4</sub>H<sub>2</sub>Na[ $\alpha$ -PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>] ou TBA<sub>4</sub>H<sub>2</sub>K[ $\alpha$ -PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>], et de l'acide alkylphosphonique C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>PO(OH)<sub>2</sub> dans de l'acétonitrile. Puis de l'acide chlorhydrique 4 M est ajouté goutte-à-goutte. De nombreuses tentatives de synthèses ont été effectuées en utilisant l'acétonitrile ou le DMF comme solvant réactionnel, à différentes températures (entre -10°C et 100°C). Après retour à température ambiante, une analyse par spectroscopie RMN <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} est effectuée et montre la présence

de nombreux signaux additionnels. Lorsque le DMF est utilisé, il n'y a pas de couplage  $^{31}\text{P}$ - $^{183}\text{W}$ , quelle que soit la température utilisée, montrant que la réaction de greffage ne s'est pas effectuée. En utilisant l'acétonitrile, les réactions menées à  $-10^\circ\text{C}$  et à  $0^\circ\text{C}$  ne montrent pas de couplage  $^{31}\text{P}$ - $^{183}\text{W}$ , alors qu'à partir de  $25^\circ\text{C}$  un couplage est visible sur le signal correspondant aux groupements R-P(O). Cependant, la présence de plusieurs pics vers  $-15$  ppm indique que le POM s'est isomérisé au cours de la réaction. La synthèse de ce POM a été tentée en sel de TBA et les POMs non-fonctionnalisés associés aux signaux situés vers  $-13$  ppm sont probablement en sels de TBA, ce qui complique leur séparation. Une synthèse sans ammonium pourrait éventuellement permettre de séparer le POM fonctionnalisé des autres POMs non-fonctionnalisés grâce à la solubilité différente apportée par la présence de deux chaînes hydrocarbonées sur une seule structure polyoxotungstique.

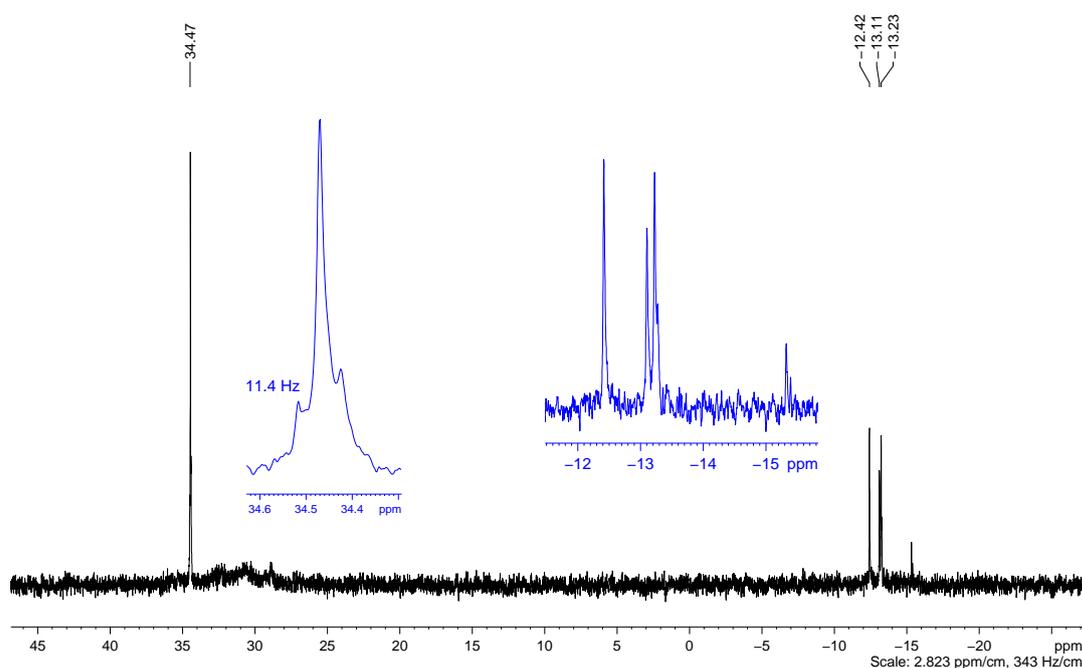


Figure 81 : Tentative de synthèse du POM amphiphile  $(\text{TBA})_3[\alpha\text{-PW}_{11}\text{O}_{39}(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{PO})_2]$  dans l'acétonitrile à température ambiante.

En 1992, Hill a essayé de synthétiser les composés recherchés en utilisant des acides phosphoniques, sans succès.<sup>[33]</sup> Le spectre RMN obtenu ci-dessus semble indiquer que ce POM amphiphile pourrait être obtenu en utilisant des acides alkylphosphoniques. Hill a réussi à synthétiser le POM hybride  $[\alpha\text{-PW}_{11}\text{O}_{39}(\text{PhPO})_2]^{3-}$  en utilisant le précurseur  $\text{PhPOCl}_2$  (*phenylphosphonic dichloride*) au lieu de  $\text{PhPO}(\text{OH})_2$ . Ainsi, nous avons essayé la synthèse du POM amphiphile  $[\alpha\text{-PW}_{11}\text{O}_{39}(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{PO})_2]^{3-}$  en utilisant le précurseur  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{POCl}_2$ , mais il n'a pas été possible d'obtenir le composé recherché, de nombreux signaux étant présents sur les spectres de RMN  $^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$ .



La synthèse du POM amphiphile  $[\gamma\text{-PW}_{10}\text{O}_{36}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{PO})_2]^{3-}$  a été testée en mettant en suspension dans l'acétonitrile  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{PO}(\text{OH})_2$  et  $\text{TMABr}$ , puis  $\text{Cs}_7[\gamma\text{-PW}_{10}\text{O}_{36}]$ , et  $\text{HCl}$  dilué dans l'acétonitrile ont été ajoutés. Après réaction à reflux pendant une nuit, le mélange réactionnel a été analysé par RMN  $^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$ . Le spectre montre la présence de nombreux pics, dont au moins deux comportant des constantes de

couplage  $^{31}\text{P}$ - $^{183}\text{W}$  ayant pour valeurs 11,8 Hz et 9,7 Hz. Le produit désiré est donc possiblement présent, accompagné de plusieurs produits probablement issus de la recombinaison en milieu acide de  $[\gamma\text{-PW}_{10}\text{O}_{36}]^{7-}$ .

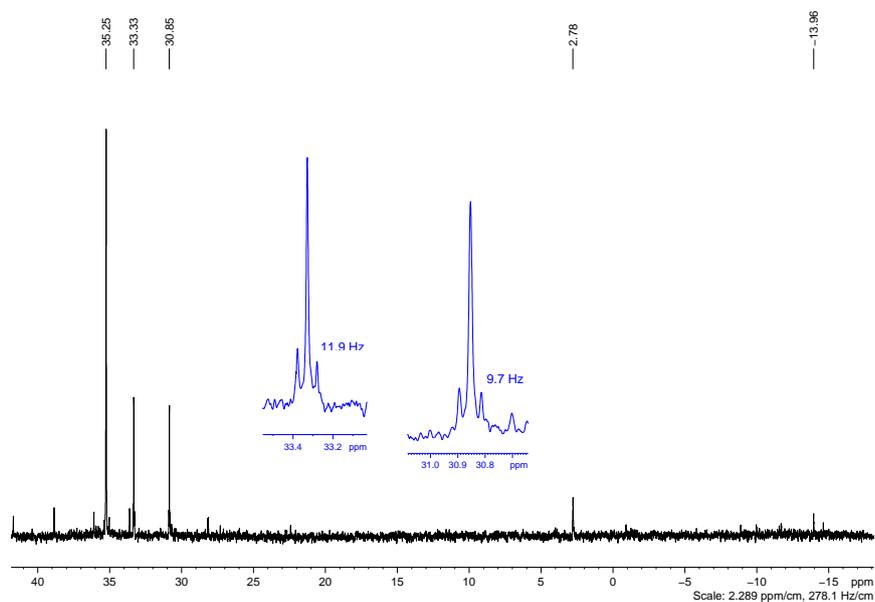


Figure 82 : Spectre RMN  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  de la synthèse de  $(\text{TMA})_3[\gamma\text{-PW}_{10}\text{O}_{36}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{PO})_2]$  menée dans l'acétonitrile (solvant deutéré :  $\text{CD}_3\text{CN}$ ).

Une synthèse similaire a été effectuée en utilisant du TBABr comme agent de transfert de phase, et du DMF comme solvant réactionnel, à  $100^\circ\text{C}$ . À nouveau, le spectre montre la présence de multiples signaux non-attribuables, dont deux présentent des constantes de couplage  $^{31}\text{P}$ - $^{183}\text{W}$  de 9,0 Hz. Il existe également trois signaux dans la zone des phosphates centraux des POMs, entre -12 et -16 ppm, ce qui indique une isomérisation du POM lors de la réaction. Ces POMs hybrides n'ayant pas été obtenus de façon pure, ils ne seront pas étudiés par la suite.

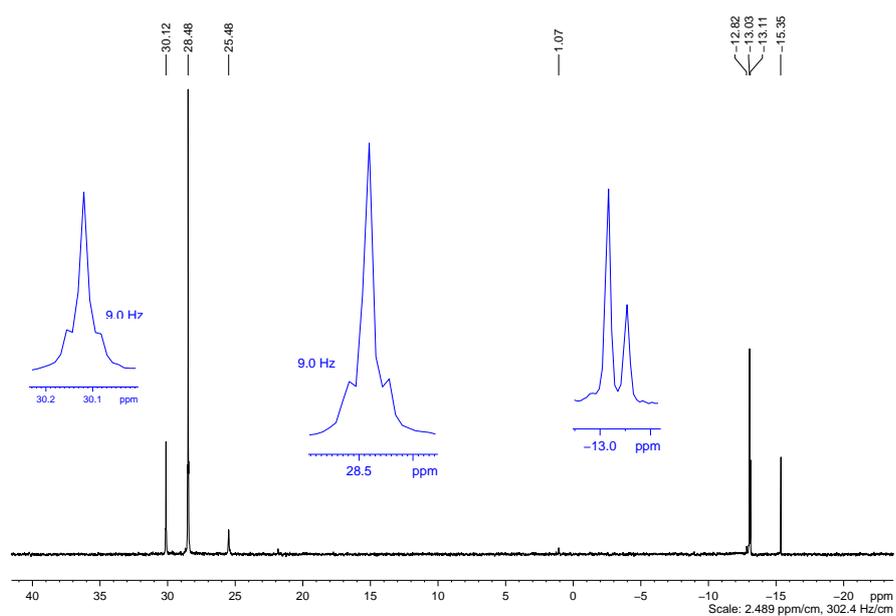


Figure 83 : Spectre RMN  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  de la synthèse de  $(\text{TBA})_3[\gamma\text{-PW}_{10}\text{O}_{36}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{PO})_2]$  menée dans le DMF (solvant deutéré :  $\text{CD}_3\text{CN}$ ).

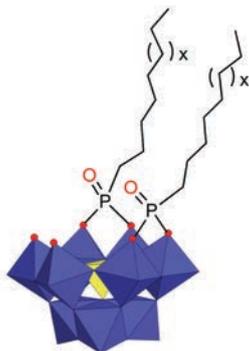


Figure 84 : Représentation polyédrique de  $[\alpha\text{-A-PW}_9\text{O}_{34}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{PO})_2]^{5-}$ .

Le POM amphiphile  $[\alpha\text{-PW}_9\text{O}_{34}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{PO})_2]^{5-}$  a pu être synthétisé en sel de TBA et de TMA en mettant en suspension le POM trilacunaire  $[\alpha\text{-PW}_9\text{O}_{34}]^{4-}$ , de l'acide alkylphosphonique  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{PO}(\text{OH})_2$  et du TBABr dans de l'acétonitrile. Puis de l'acide chlorhydrique 4 M a été ajouté goutte-à-goutte. Le mélange est porté à reflux de l'acétonitrile durant une nuit. Après retour à température ambiante, les sels sont filtrés et le milieu est condensé par évaporation de l'acétonitrile. Le POM hybride en sel de TBA est précipité par ajout d'un large excès d'eau puis filtré sur un fritté. Il est ensuite lavé successivement par de l'eau, de l'éthanol et de l'éther. Les rendements obtenus sont de l'ordre de 70%. Le composé en sel de TMA a pu être synthétisé de façon similaire en ajoutant du TMABr au lieu du TBABr. Ce POM hybride avec des chaînes courtes ayant déjà été décrit et étant peu utilisé dans la suite de ce travail, seule la caractérisation par RMN  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  est exposée. Le pic à 30,7 ppm avec la constante de couplage  $^{31}\text{P}$ - $^{183}\text{W}$  de 9,5 Hz correspond aux groupements R-P(O) et le pic à -13,8 ppm est celui du phosphate présent au centre du POM.

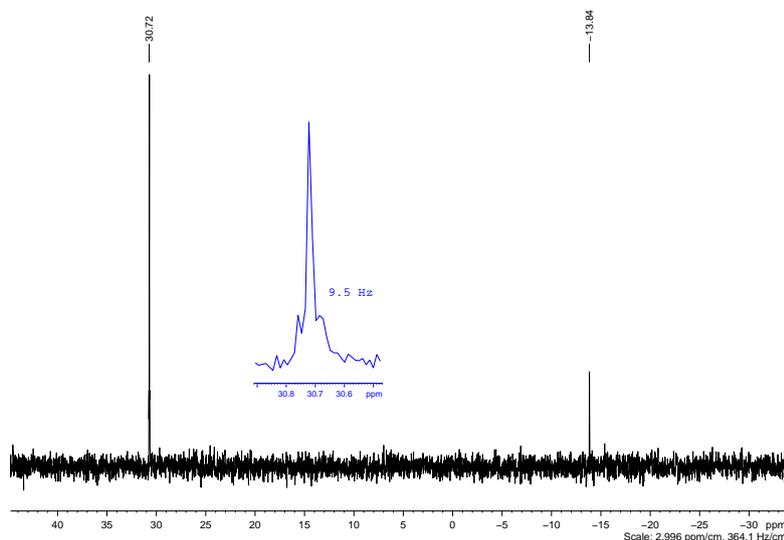


Figure 85 : Spectre RMN  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  de la synthèse de  $(\text{TMA})_3\text{Na}_2[\alpha\text{-PW}_9\text{O}_{34}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{PO})_2]$  dans le  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

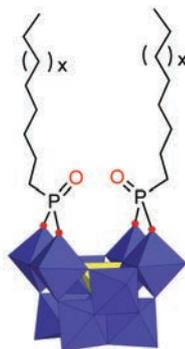


Figure 86 : Représentation polyédrique de  $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{PO})_2]^{4-}$ .

Le POM amphiphile  $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{PO})_2]^{4-}$  est synthétisé en mettant en suspension le POM bilacunaire  $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{8-}$ , de l'acide alkylphosphonique  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{PO}(\text{OH})_2$  et du TBABr dans de l'acétonitrile. Puis de l'acide chlorhydrique 4 M est ajouté goutte-à-goutte. Le mélange est porté à reflux de l'acétonitrile durant une nuit. Après retour à température ambiante, les sels sont filtrés et le milieu est condensé par évaporation de l'acétonitrile. Le POM hybride en sel de TBA est précipité par ajout d'un large excès d'eau puis filtré sur un fritté. Il est ensuite lavé successivement par de l'eau, de l'éthanol et de l'éther. Les rendements obtenus sont de l'ordre de 80%. Des composés analogues en sels de TMABr peuvent être obtenus simplement en remplaçant le TBABr par du TMABr, le reste étant identique. Hormis les spectres de RMN  $^1\text{H}$ , les autres analyses sont similaires.

#### • RMN $^1\text{H}$

Les spectres RMN  $^1\text{H}$  des composés montrent les atomes d'hydrogène des chaînes hydrocarbonées avec des signaux compris entre 0,8 et 1,8 ppm d'une part, et des contre-ions TBA avec des signaux situés entre 1,0 ppm et 3,2 ppm d'autre part. La RMN  $^1\text{H}$  ne permet pas de montrer le greffage des groupements organiques sur la structure du POM ; pour prouver cela, d'autres analyses sont nécessaires. Seul le nombre de TBA comme contre-ions est accessible grâce aux intégrations entre les six atomes d'hydrogène des bouts de chaînes ("triplet" à 0,89 ppm) et les groupements N-CH<sub>2</sub>- des TBA (massif vers 3,2 ppm). La longueur des chaînes sur le POM peut être déterminée grâce aux valeurs des intégrations. Pour obtenir les intégrations des chaînes hydrocarbonées des POMs, il est nécessaire de soustraire les contributions des TBA. Le spectre RMN du POM amphiphile en sel de TMA présenté après permet de bien visualiser les signaux des chaînes hydrocarbonées du POM amphiphile.

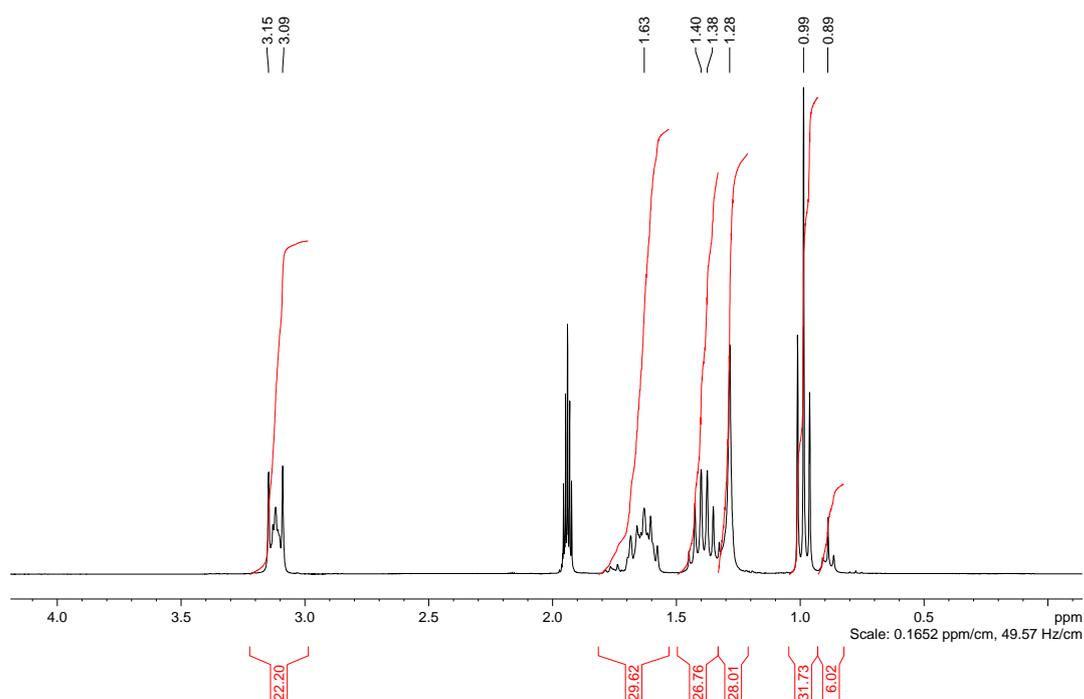


Figure 87 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  de  $\text{TBA}_3\text{K}[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{PO})_2]$  dans  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

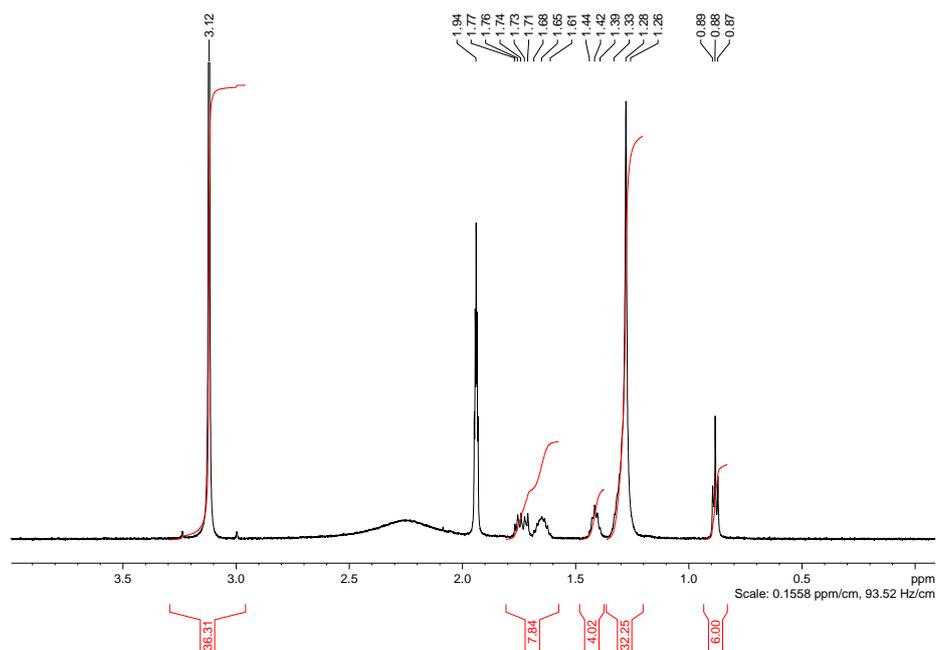


Figure 88 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  de  $\text{TMA}_3\text{K}[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{PO})_2]$  dans  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

### • RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$

Les spectres RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  sont très similaires quelle que soit la longueur des chaînes hydrocarbonées. En effet, l'ajout de quelques atomes de carbone au bout de la chaîne hydrocarbonée ne change que très faiblement l'environnement des atomes de phosphore de la fonction. Les spectres montrent la présence d'un seul signal vers 30 ppm qui possède deux satellites dus au couplage  $^{31}\text{P}\text{-}^{183}\text{W}$ . En effet, l'isotope 183 du tungstène d'abondance isotopique 14% possède un spin nucléaire de 1/2 et

conduit à la présence d'un doublet centré sur le signal principal. La constante de couplage associée est de 9,8 Hz.

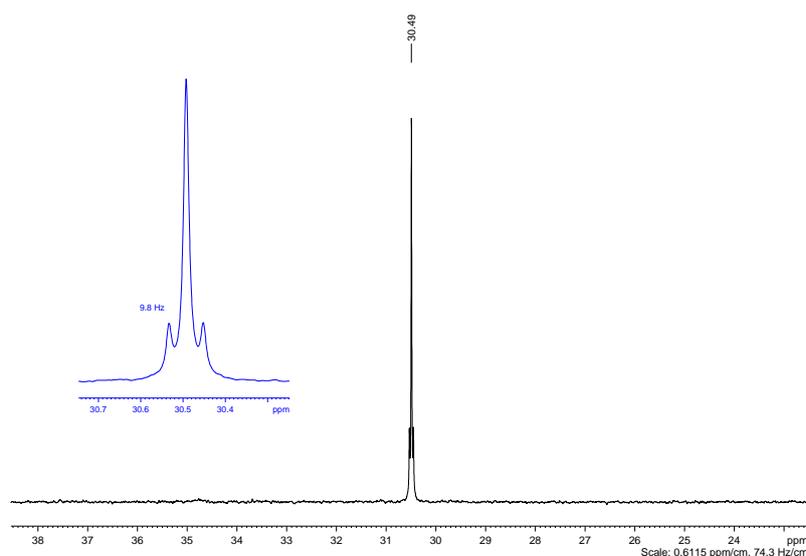


Figure 89 : Spectre RMN  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  de  $\text{TMA}_3\text{K}[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{PO})_2]$  dans  $\text{CD}_3\text{CN}$ . En bleu : zoom avec présence du couplage  $^2J_{\text{P-W}}$ .

- RMN  $^{29}\text{Si}$

Les spectres RMN  $^{29}\text{Si}$  sont également très similaires quelle que soit la longueur des chaînes hydrocarbonées. Tous les spectres montrent la présence d'un unique signal vers -86 ppm, ce qui prouve l'absence du POM précurseur  $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{8-}$  ou de toute forme du POM recombéné (dont  $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ ).

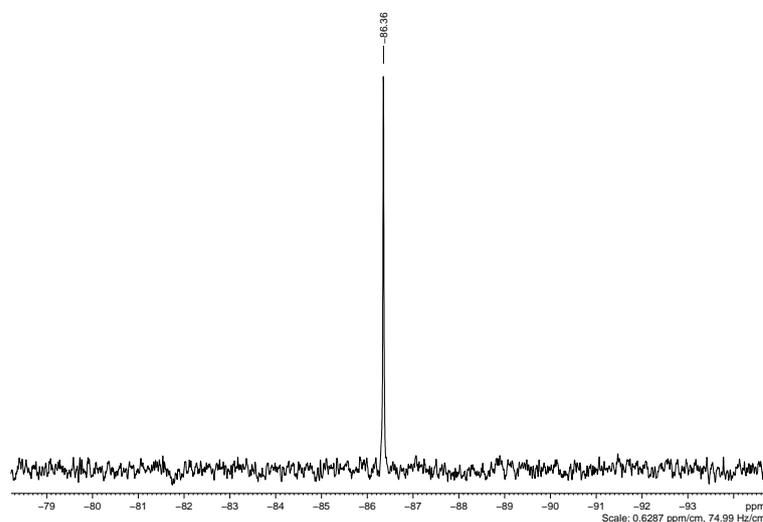


Figure 90 : Spectre RMN  $^{29}\text{Si}$  de  $\text{TMA}_3\text{K}[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{PO})_2]$  dans  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

- RMN  $^{183}\text{W}$

Les analyses par RMN  $^{183}\text{W}$  des POMs amphiphiles sont déterminantes pour confirmer la structure des squelettes polyoxotungstiques. En effet, le nombre de signaux est déterminé par la symétrie des molécules étudiées. Le précurseur  $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{8-}$  a une symétrie  $\text{C}_{2v}$  et possède trois types d'atomes de tungstène, ce qui conduit à la présence de trois signaux en RMN  $^{183}\text{W}$ .<sup>[149]</sup> Les spectres RMN  $^{183}\text{W}$  des POMs amphiphiles sont très similaires quelle que soit la longueur des chaînes hydrocarbonées. Trois

signaux d'intensité 4 - 4 - 2 sont visibles et peuvent être attribués sans ambiguïté. En effet, les signaux intégrant pour 2 W correspondent aux deux atomes de tungstène équivalents au centre de la structure. Le signal le plus blindé est un doublet avec une constante de couplage  $^2J_{P-W}$  de 9,8 Hz et peut donc être attribué aux quatre atomes de tungstène liés aux fonctions phosphonylées. Le dernier signal intégrant pour quatre atomes de tungstène correspond aux quatre atomes de tungstènes restant. Ce maintien de la symétrie prouve que la structure du POM a été maintenue au cours de la synthèse. Par ailleurs, des petits couplages sont visibles au pieds des trois signaux : ce sont les couplages W-W qui ont déjà été étudiés auparavant.<sup>[146]</sup>

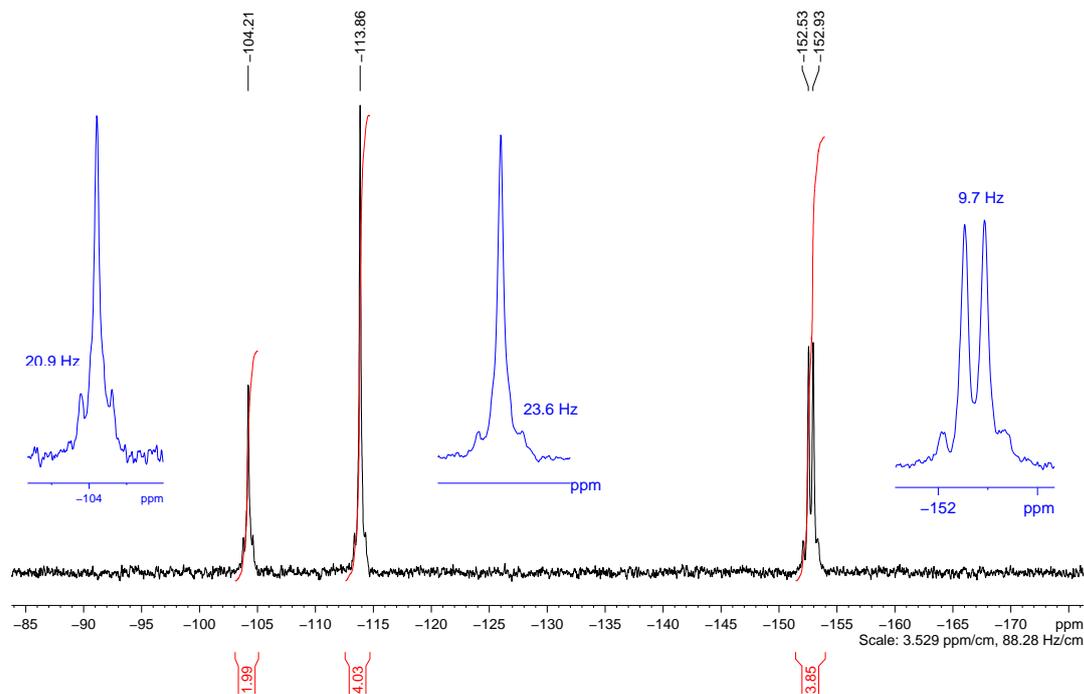


Figure 91 : Spectre RMN  $^{183}\text{W}$  de  $\text{TMA}_3\text{K}[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{PO})_2]$  dans  $\text{CD}_3\text{CN}$ . En bleu : zoom sur les trois signaux avec présence des couplages P-W (9,8 Hz) et W-W (20,9 Hz et 23,6 Hz).

- **Spectrométrie de masse**

La spectrométrie de masse a été effectuée sur les composés  $\text{TMA}_3\text{K}[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{PO})_2]$  par Sandra Alvès et Jean Boulicault de l'IPCM. Les expériences ont été réalisées sur un spectromètre LTQ-Orbitrap (ultra haute résolution) en mode ESI négatif. Les composés comportant 8, 10 et 12 atomes de carbone par chaîne ont été analysés et les résultats obtenus sont cohérents avec les spectres simulés. Pour plus de détail, il est possible de se référer à la partie expérimentale.

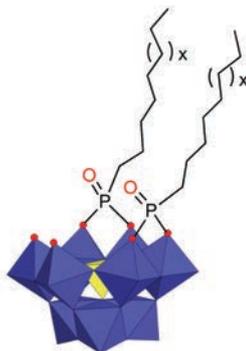
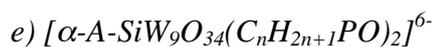


Figure 92 : Représentation polyédrique de  $[\alpha\text{-A-SiW}_9\text{O}_{34}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{PO})_2]^{6-}$ .

La synthèse des composés  $[\alpha\text{-A-SiW}_9\text{O}_{34}(\text{RPO})_2]^{6-}$  (la notation "A" de l'isomère a été enlevée par la suite) n'a pas encore été décrite de façon propre dans la littérature. Le seul exemple de cette synthèse est présenté dans le manuscrit de doctorat de Perkins. Néanmoins, le composé doté de deux groupements organiques n'avait pas pu être isolé de façon pure. La réaction était effectuée dans l'acétonitrile.

La synthèse du POM amphiphile  $[\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{PO})_2]^{6-}$  a été testée en mettant en suspension le POM trilacunaire  $[\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$ , de l'acide alkylphosphonique  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{PO}(\text{OH})_2$  et du TBABr dans de l'acétonitrile. Puis de l'acide chlorhydrique 4 M est ajouté goutte-à-goutte. Le mélange est porté à reflux de l'acétonitrile durant une nuit. Après retour à température ambiante, la RMN  $^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$  a été effectuée sur le brut réactionnel et le spectre montre la présence de nombreux signaux. Vu l'abondance des signaux, la modification des conditions de synthèse semblait plus pertinente qu'une tentative de purification.

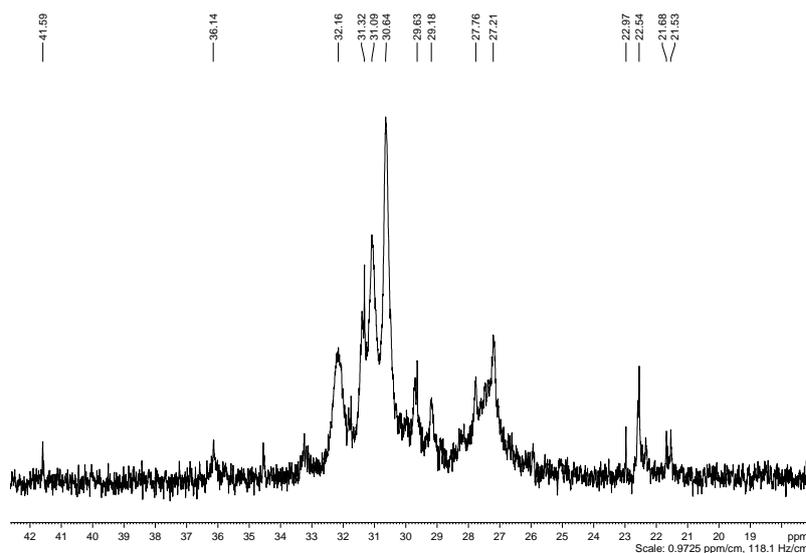


Figure 93 : Spectre RMN  $^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$  de la synthèse de  $(\text{TBA})_{3,5}\text{Na}_{2,5}[\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{PO})_2]^{6-}$  menée dans l'acétonitrile (solvant deutéré :  $\text{CD}_3\text{CN}$ ).

Ensuite, la synthèse du POM amphiphile  $[\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{PO})_2]^{6-}$  a été menée avec succès en utilisant les mêmes réactifs dans des proportions identiques, mais en utilisant cette fois du DMF comme solvant de réaction. Comme l'acétonitrile, le DMF est un solvant organique polaire qui permet la solubilisation des POMs hybrides. Les synthèses ont été effectuées à trois températures différentes (60°C, 80°C et 100°C) pour déterminer la température optimale. Les analyses de RMN  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  montre que 100°C est la température présentant le moins d'impuretés. Les synthèses ont donc été menées à cette température. Les synthèses ont pu être effectuées en sels de TBA et de TMA dans le DMF à 100°C. De façon surprenante, les composés en sels de TMA de  $[\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{PO})_2]^{6-}$  sont solubles dans l'eau. Cette solubilité est attribuée à la charge élevée du POM hybride et à la présence de contre-ions  $\text{Na}^+$ , ce qui a été démontré par absorption atomique. Les contre-ions  $\text{Na}^+$  sont supposés être localisés au sein de la lacune, à proximité des deux atomes d'oxygène non-fonctionnalisés.

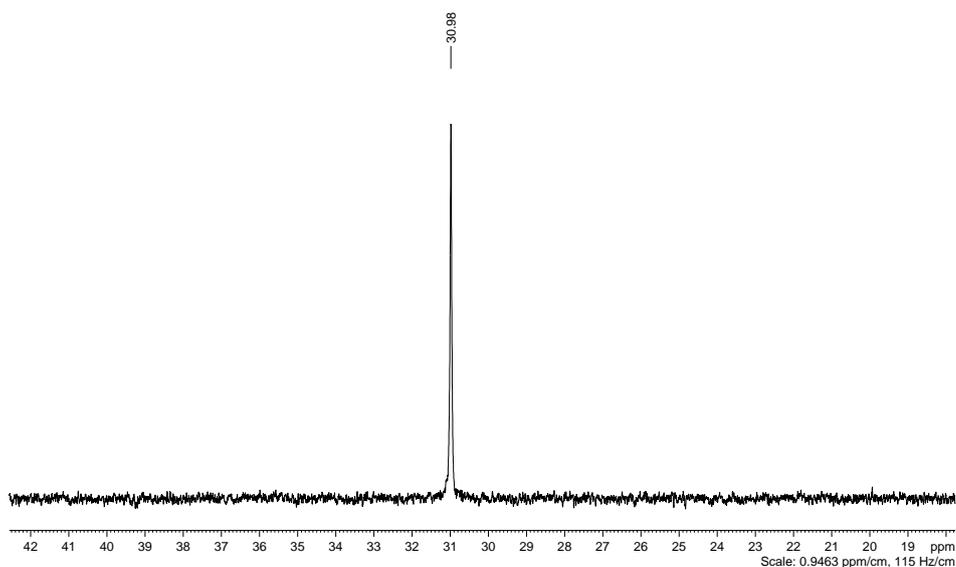


Figure 94 : Spectre RMN  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  de la synthèse de  $[\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{PO})_2]$  menée dans le DMF (solvant deutéré :  $\text{CD}_3\text{CN}$ ).

- **RMN  $^1\text{H}$**

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  montre la présence de plusieurs signaux correspondant d'une part aux contre-ions TBA (1,0 - 1,40 - 1,63 - 3,14 ppm), et d'autre part aux chaînes alkyles du POM hybride (0,88 - 1,28 - 1,63 ppm). Les intégrations montrent la présence de 3,5 TMA par POM. La présence de contre-ions  $\text{Na}^+$  a été démontrée par absorption atomique.

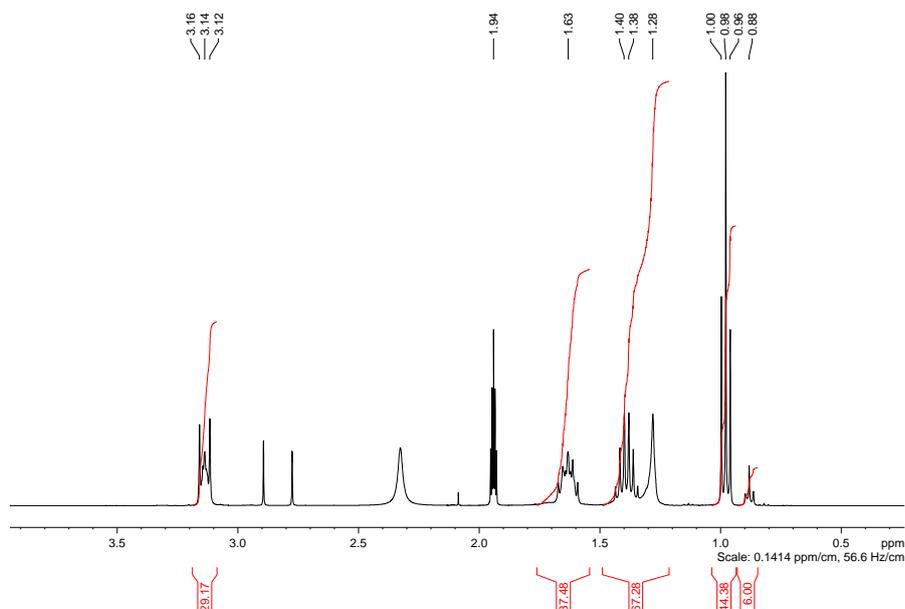


Figure 95 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  de  $\text{TBA}_{3.5}\text{Na}_{2.5}[\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{PO})_2]$  dans  $\text{CD}_3\text{CN}$ . Les pics à 2,90 - 2,78 - 2,1 ppm appartiennent à des traces de DMF.

- RMN  $^{29}\text{Si}$

La RMN  $^{29}\text{Si}$  montre la présence d'un signal à -84 ppm associé à l'atome de silicium situé au centre du POM. L'absence de signaux de  $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$  ou de  $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{8-}$  démontre la pureté du composé synthétisé.

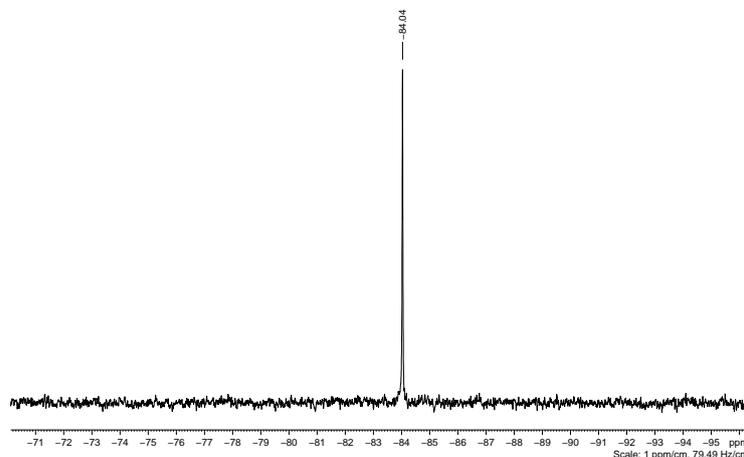


Figure 96 : Spectre RMN  $^{29}\text{Si}$  de  $\text{TBA}_{3.5}\text{Na}_{2.5}[\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{PO})_2]$  dans  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

- RMN  $^{183}\text{W}$

À nouveau, la RMN  $^{183}\text{W}$  est très pertinente pour déterminer la structure des POMs hybrides. En effet, le POM trilacunaire  $[\alpha\text{-A-SiW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$  possède une symétrie  $\text{C}_{3v}$  donc la RMN  $^{183}\text{W}$  montre la présence de deux signaux d'intégrations 6 et 3. Le greffage de deux groupements R-PO sur le squelette oxotungstique abaisse la symétrie au groupe  $\text{C}_s$ . Cinq signaux d'intensité 1 - 2 - 2 - 2 - 2 sont présents mais ils n'ont pas pu tous être attribués. Le signal intégrant pour 1 W correspond à l'atome de tungstène de la triade du dessous du POM situé dans le plan de symétrie. Le signal situé à -198 ppm possède un

couplage  ${}^2J_{P,W}$  de 7,6 Hz et peut donc être attribué à deux atomes de tungstène liés aux fonctions phosphonates. Le signal situé à proximité du précédent, à -202 ppm, est très large et pourrait correspondre aux deux autres atomes de tungstène liés aux phosphonates. Les deux derniers signaux situés à -122 ppm et -177 ppm correspondent aux deux atomes de tungstène de la lacune non-liés aux phosphonates et aux deux atomes de tungstène équivalents de la triade du bas, mais ils n'ont pas pu être attribués. Les analyses des spectres RMN  ${}^{183}W$  réalisés dans l'article décrivant les POMs hybrides  $[\alpha\text{-A-PW}_9\text{O}_{34}(\text{}^t\text{BuPO})_2]$  n'ont pas pu être exploitées car la modification de l'hétéroélément entraîne une variation des déplacements chimiques de plusieurs dizaines de ppm.<sup>[148]</sup>

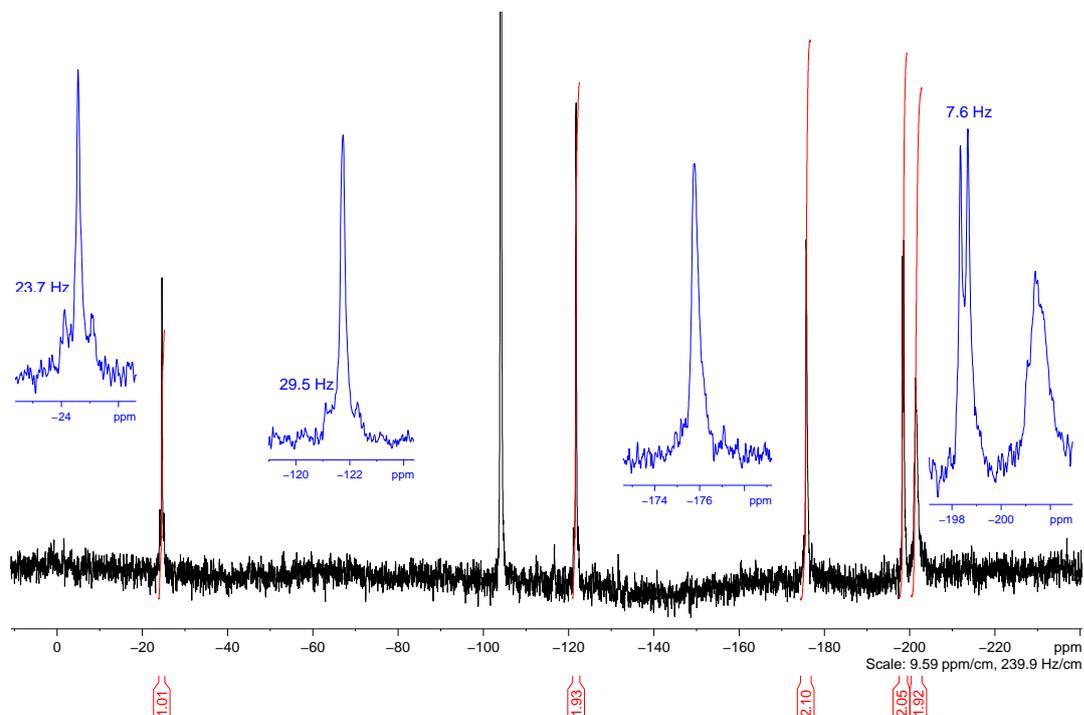


Figure 97 : Spectre RMN  ${}^{183}W$  de  $TBA_{3,5}Na_{2,5}[\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{PO})_2]$  dans  $CD_3CN$ . En bleu : zoom sur les cinq signaux avec présence des couplages  ${}^{31}P\text{-}{}^{183}W$  (7,6 Hz) et  ${}^{183}W\text{-}{}^{183}W$  (23,7 Hz et 29,5 Hz). Remarque : le pic à 104 ppm correspond à  $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ . L'échantillon analysé par RMN  ${}^{183}W$  n'est pas le même que celui analysé par RMN  ${}^{29}Si$  qui ne comportait pas de  $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ .

- **Spectrométrie de masse**

Un spectre de masse a été réalisé entre des m/z compris entre 200 et 2000. Plusieurs signaux sont présents et le pic majoritaire chargé 3- est présenté ci-dessous. En comparant le spectre massif isotopique obtenu par analyse avec les massifs isotopiques obtenus par simulation, il est possible de donner la formule  $H_3[\text{SiW}_9\text{O}_{34}(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{PO})_2]^{3-}$  au POM analysé. Les signaux chargés 4- et 2- sont également cohérents avec les simulations. L'apparence des massifs est due à la présence de nombreux isotopes du tungstène.

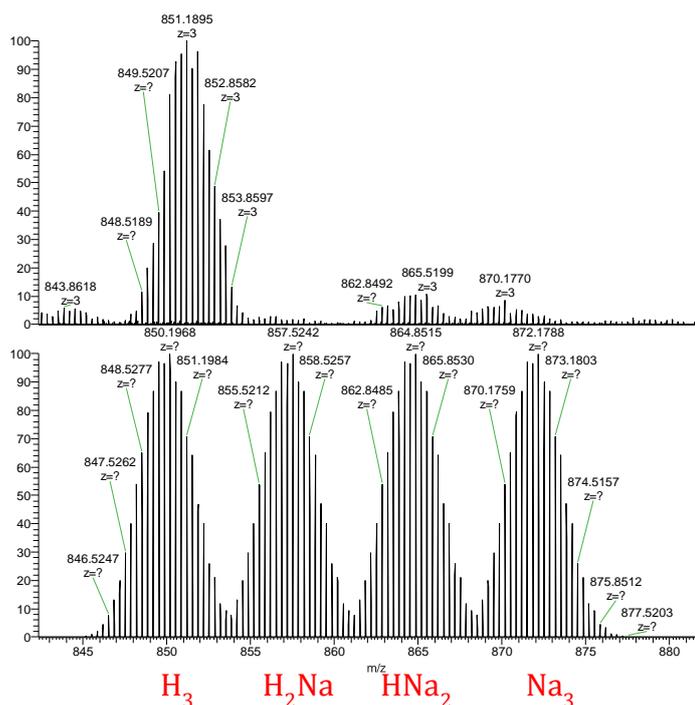


Figure 98 : Spectres de masse expérimental (haut) et simulés (bas) pour le composé  $\text{Na}_6[\text{SiW}_9\text{O}_{34}(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{PO})_2]$ .

- **Electrochimie**

Des voltammogrammes cycliques ont été réalisés sur le composé  $(\text{TMA})_{3,5}\text{Na}_{2,5}[\text{SiW}_9\text{O}_{34}(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{PO})_2]$  dans l'eau et dans l'acétonitrile. Les résultats sont similaires pour les deux composés : ils présentent trois vagues en réduction. Seules les deux premières sont réversibles, ce qui signifie qu'il est possible d'insérer un ou deux électrons dans le POM sans changement notable de la structure. En abaissant le potentiel imposé en-dessous de -1,0 V, une troisième vague de réduction apparaît, mais le voltammogramme n'est alors plus réversible, signifiant que le POM amphiphile s'est dégradé. Un tel changement de charge des têtes polaires de tensioactifs a probablement une influence sur la nature des agrégats formés en solution aqueuse.

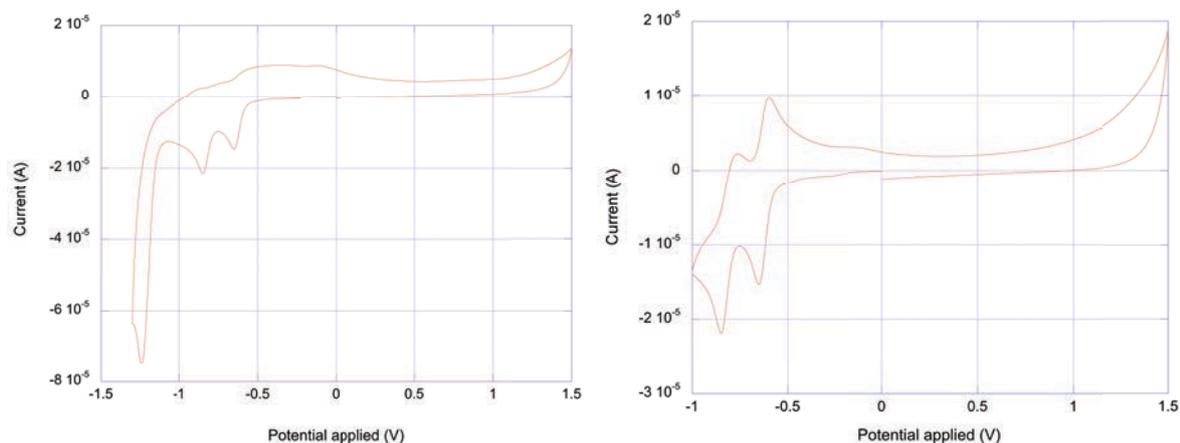


Figure 99 : Voltamogrammes cycliques de  $(TMA)_{3,5}Na_{2,5}[SiW_9O_{34}(C_8H_{17}PO)_2]$  à 1 mM effectués dans l'eau. Tampon acétate 0,1 M (pH 4,8) Électrode de travail : carbone, contre-électrode : platine, électrode de référence : calomel saturé (LiCl). Vitesse de balayage : 0,1 V/s. Gauche : potentiel imposé entre -1,3 et + 1,5 V. Droite : potentiel entre -1,0 et + 1,5 V.

$E^{1/2}$	$\Delta E_p$
- 0,625 mV	50 mV
- 0, 805 mV	90 mV

Tableau 5 : Valeurs des potentiels de demi-réduction et des différences entre les extrema des deux vagues pour les deux vagues de réduction dans la figure ci-dessus à droite.

### 3°) Synthèse sans agent de transfert de phase

Généralement, les synthèses des POMs hybrides sont effectuées en utilisant des agents de transfert de phase pour solubiliser les POMs dans le solvant réactionnel. Les composés les plus souvent utilisés comme agents de transfert de phase sont les ammonium quaternaires : TMA, TBA, ... Cependant, l'ajout d'agents de transfert de phase lors de la synthèse conduit à l'obtention de composés généralement insolubles dans l'eau. Hill a décrit la synthèse du POM hybride  $Cs_4[SiW_{11}O_{39}(RSi)_2O]$  directement dans l'acétonitrile, sans ajout d'agent de transfert de phase.<sup>[143]</sup> Ainsi, la présence d'agents de transfert de phase ne semble donc pas être une nécessité et pour cette raison des synthèses ont été menées sans ajout d'ammonium. En outre, la présence des longues chaînes hydrocarbonées améliore la solubilité des POMs amphiphiles dans les solvants organiques polaires.



La synthèse de  $[\alpha-PW_9O_{34}(C_nH_{2n+1}PO)_2]^{5-}$  sans ammonium a été essayée en utilisant les mêmes conditions opératoires que décrites précédemment. Cependant, alors que la synthèse fonctionne en présence d'agent de transfert de phase, la synthèse en son absence ne marche pas de façon satisfaisante. Cet échec est bien visible grâce au nombre de pics sur le spectre RMN  $^{31}P \{^1H\}$  effectué en fin de réaction qui montrent les probables isomérisations et recombinaisons du POM lacunaire au cours de la synthèse.

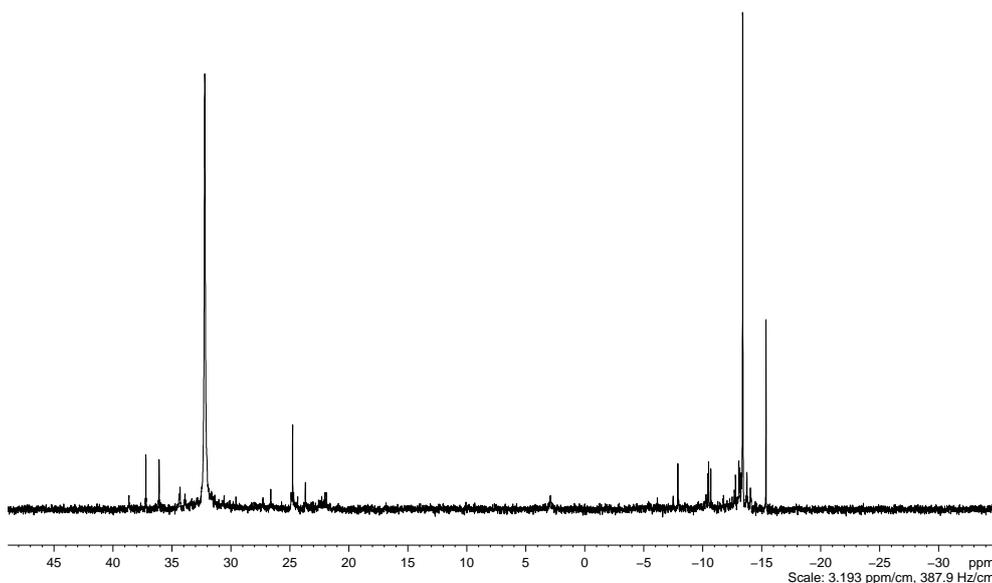


Figure 100 : Spectre RMN  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  de la synthèse de  $\text{Na}_5[\alpha\text{-PW}_9\text{O}_{34}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{PO})_2]$  dans le  $\text{CD}_3\text{CN}$ .



La synthèse de  $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{PO})_2]^{4-}$  sans ammonium a été effectuée en utilisant les mêmes conditions opératoires que décrites précédemment. Cette fois, la synthèse fonctionne convenablement et le POM amphiphile en sel alcalin a pu être obtenu. Cependant, le POM lacunaire étant introduit sous forme d'un sel de potassium, le POM amphiphile l'est nécessairement aussi. L'absorption atomique a été réalisée et a montré la présence de trois potassium comme contre-ions. Le pH d'une solution aqueuse de  $\text{K-SiW}_{10}\text{-PC}_{12}$  à  $10^{-2}\text{M}$  est de 2,6. L'acidité de la solution prouve la présence d'un proton libéré lors de la dissolution du POM dans l'eau. La formule brute de ce POM amphiphile est donc  $\text{K}_3\text{H}[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{PO})_2]$ . Cette voie de synthèse est intéressante car elle est beaucoup plus rapide que celle procédant par échange d'ion décrite après, mais une petite impureté (à 2%) ne peut être éliminée. Malheureusement, le POM bilacunaire en sel de sodium n'étant pas décrit, il n'est pas possible d'obtenir le POM amphiphile  $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{PO})_2]^{4-}$  en sel de sodium par synthèse directe.

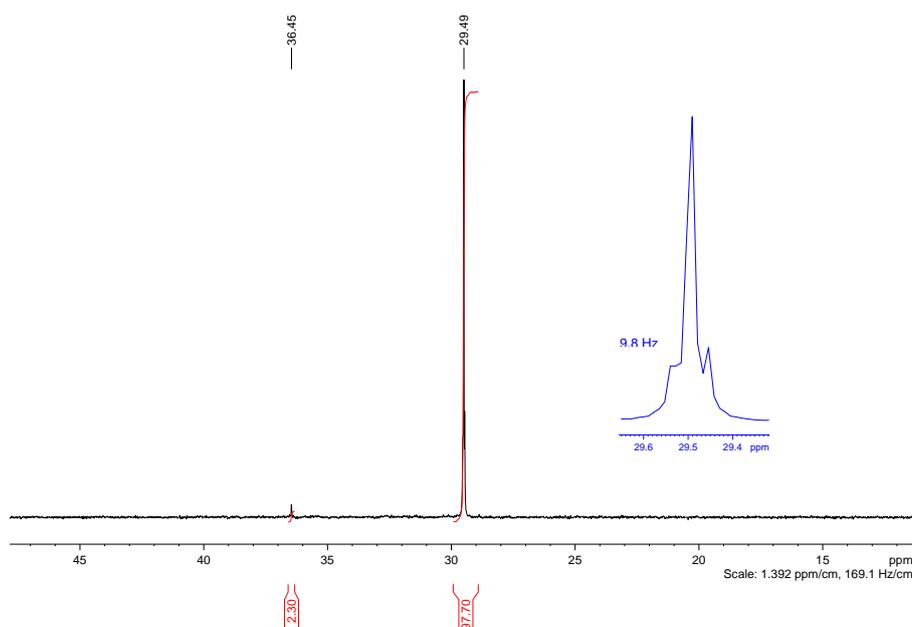


Figure 101 : Spectre RMN  $^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$  de  $\text{K}_3\text{H}[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{PO})_2]$  dans  $\text{CD}_3\text{CN}$ . En bleu : zoom avec présence du couplage  $^2J_{\text{P-W}}$ .



La synthèse de  $[\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{PO})_2]^{6-}$  sans ammonium a été effectuée en utilisant les mêmes conditions opératoires que décrites précédemment. Cette fois, la synthèse fonctionne convenablement et le POM amphiphile en sel alcalin a pu être obtenu. Le couplage  $^{31}\text{P}\text{-}^{183}\text{W}$  n'est pas visible sur les spectres RMN  $^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$  enregistrés dans le  $\text{CD}_3\text{CN}$ . Néanmoins, en effectuant l'analyse dans le  $\text{D}_2\text{O}$ , le couplage apparaît et démontre ainsi que la fonctionnalisation a été correctement réalisée. Malheureusement, le spectre RMN effectué dans l'eau montre la présence de petits signaux supplémentaires.

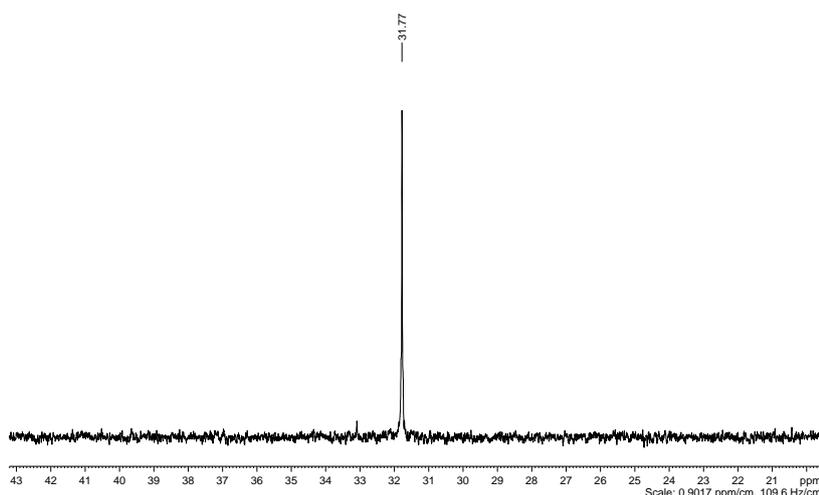


Figure 102 : Spectre RMN  $^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$  de la synthèse de  $\text{Na}_6[\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{PO})_2]$  menée dans le DMF (solvant deutéré :  $\text{CD}_3\text{CN}$ )

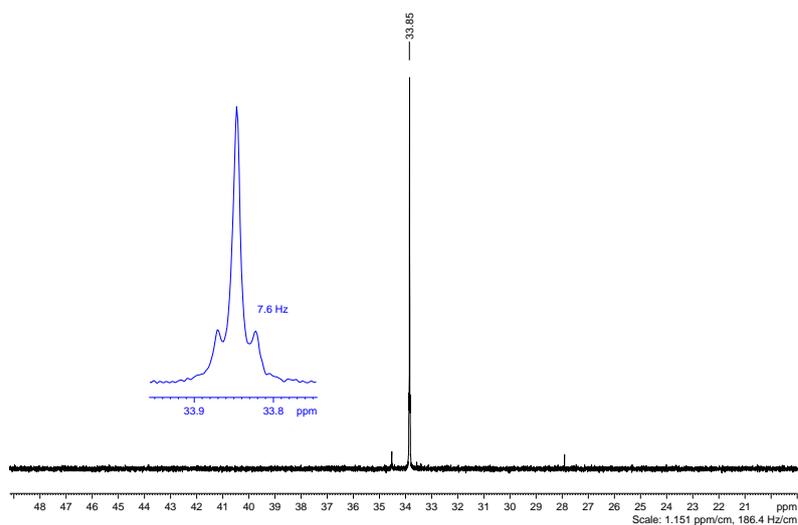


Figure 103 : Spectre RMN  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  de la synthèse de  $\text{Na}_6[\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{PO})_2]$  menée dans le DMF (solvant deutéré :  $\text{D}_2\text{O}$ ).

Le POM lacunaire utilisé étant sous forme d'un sel de sodium, le POM amphiphile l'est nécessairement aussi. La dissolution du POM amphiphile  $\text{Na}_6[\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{PO})_2]$  dans l'eau à une concentration de  $10^{-2}\text{M}$  donne un pH de 4,1. Cette valeur étant proche de celle de l'eau carbonatée, il n'y a pas de proton en contre-ion de ce POM amphiphile. En outre, l'absorption atomique montre la présence de 6  $\text{Na}^+$ . La formule brute de ces POMs amphiphile est donc  $\text{Na}_6[\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{PO})_2]$ . Le POM trilacunaire en sel de potassium n'étant pas décrit, il n'est pas possible d'obtenir le POM amphiphile  $[\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{PO})_2]^{6-}$  en sel de potassium par synthèse directe.

Afin de confirmer le greffage des chaînes hydrocarbonées sur les POMs lacunaires, une expérience de RMN HMQC  $^{31}\text{P}\text{-}^{183}\text{W}$   $\{^1\text{H}\}$  a été menée sur le composé  $\text{Na}_6[\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{PO})_2]$  dans  $\text{D}_2\text{O}$ . Cette expérience de RMN, décrite en annexe, permet de voir uniquement les signaux de couplage  $^{31}\text{P}\text{-}^{183}\text{W}$  sur le spectre. La constante de couplage est similaire à celle obtenue par RMN dans  $\text{D}_2\text{O}$ , ce qui permet de prouver la nature covalente du lien entre le POM et les chaînes. De petites traces de dégradation sont également visibles sur le spectre RMN de chaque côté du signal principal.

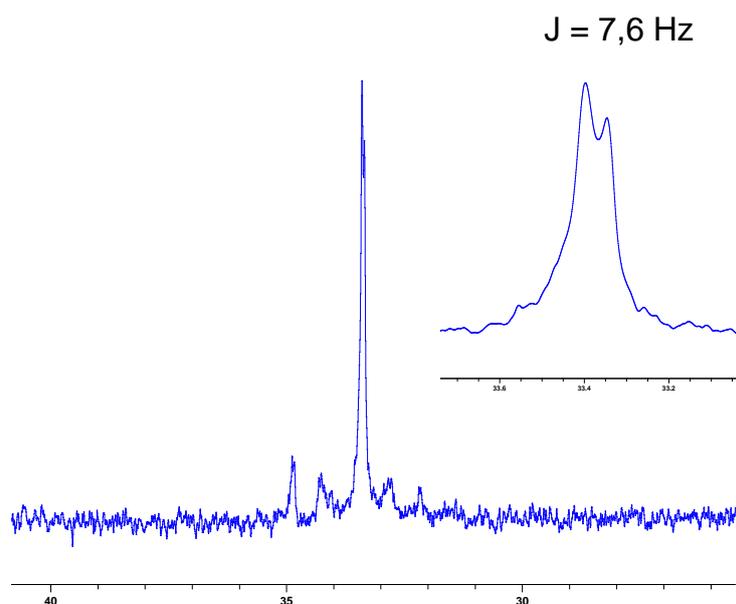


Figure 104 : Spectre RMN HMQC  $^{31}\text{P}$ - $^{183}\text{W}$   $\{^1\text{H}\}$  de  $\text{Na-SiW}_9\text{-PC}_8$  dans  $\text{D}_2\text{O}$ .

En outre, la RMN HMQC  $^{31}\text{P}$ - $^{183}\text{W}$   $\{^1\text{H}\}$  a été menée en deux dimensions sur le même système. L'intérêt d'une telle analyse est de pouvoir visualiser une tâche de corrélation entre les signaux du phosphore et du tungstène. Cette analyse confirme donc le greffage des chaînes sur le POM.

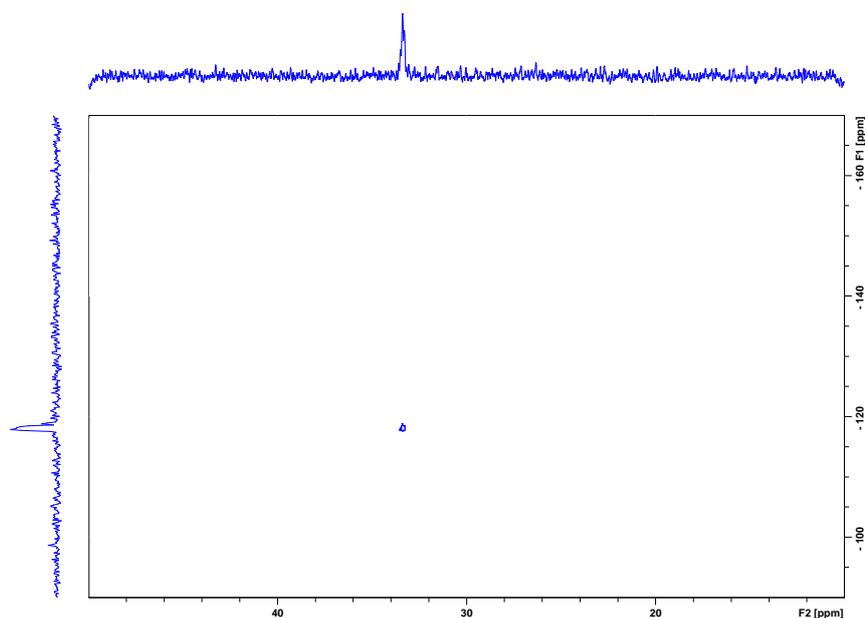


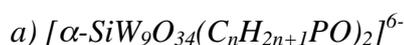
Figure 105 : Spectre RMN HMQC  $^{31}\text{P}$ - $^{183}\text{W}$   $\{^1\text{H}\}$  2D de  $\text{Na-SiW}_9\text{-PC}_8$  dans  $\text{D}_2\text{O}$ . Horizontal :  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$ . Vertical :  $^{183}\text{W}$ . Zoom sur la zone présentant le pic de corrélation.

Les synthèses par voie directe ont été menées sur trois POMs lacunaires. Celle testée sur  $[\alpha\text{-PW}_9\text{O}_{34}]^{9-}$  a probablement échoué en raison du réarrangement du POM au cours de la synthèse. Cette voie de synthèse permet d'obtenir le POM amphiphile  $\text{K}_3\text{H}[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{PO})_2]$  en un temps réduit par rapport à la procédure par échange d'ion décrit ci-dessous. En outre, il s'agit de la seule voie de synthèse disponible pour obtenir le POM amphiphile  $\text{Na}_6[\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{PO})_2]$ . Les POMs ainsi

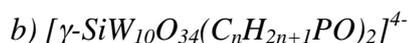
synthétisés, en plus d'être solubles dans les solvants organiques polaires, deviennent solubles dans l'eau, ce qui permet l'étude de leurs propriétés d'agrégation dans l'eau.

#### 4°) Contrôle de la solubilité des POMs amphiphiles par modulation des contre-ions

Le contrôle de la nature et du nombre des contre-ions est très important pour la solubilité et l'étude des propriétés d'agrégation des tensioactifs dans l'eau et les mélanges de solvants. Généralement, les POMs hybrides sont solubles dans les solvants organiques polaires, et ceux en sel d'ammonium sont insolubles dans l'eau. La technique classique pour l'échange d'ions est l'utilisation de résine échangeuses d'ions. Une résine DOWEX<sup>®</sup> comportant des groupements sulfonate a été utilisée pour l'échange des cations. En outre, une méthode alternative a été mise au point pour pallier les difficultés rencontrées. Les échanges d'ions ont été menés sur les composés qui furent le plus étudiés dans le cadre de ce travail de recherche :  $[\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{PO})_2]^{6-}$  et  $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{PO})_2]^{4-}$ .



Le composé  $[\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{PO})_2]^{6-}$  peut être synthétisé en sel de TBA, de TMA ou de  $\text{Na}^+$ . Des échanges d'ions ont été menés afin d'obtenir la forme  $\text{K}^+$  à partir de la forme TMA. Néanmoins, les essais effectués n'ont pas permis d'observer d'échange d'ion. De façon surprenante, la RMN  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  de la solution dans l'acétonitrile montre la présence de plusieurs signaux indiquant une dégradation du POM hybride. Ainsi, ce composé a uniquement pu être obtenu dans les formes accessibles par synthèses directes : TBA, TMA,  $\text{Na}^+$ .



Comme la synthèse directe du composé  $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{PO})_2]^{4-}$  ne peut être réalisée qu'en sel de TBA, de TMA ou de  $\text{K}^+$ , l'échange d'ions a été largement étudié afin d'augmenter la variété des contre-ions.

##### • échange d'ions sur colonne

L'échange d'ions a d'abord été testé en faisant passer une solution de  $\text{TBA}_3\text{K}[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{PO})_2]$  dans l'acétonitrile sur une résine chargée en cations  $\text{H}^+$  ou  $\text{Na}^+$ . Cependant, quelles que soient les conditions opératoires utilisées, il n'a jamais été possible d'échanger plus de la moitié des TBA présents comme contre-ions. Les sels mixtes obtenus ne sont pas satisfaisants et l'échange total des ammonium doit être recherché pour mieux contrôler la solubilité des POMs hybrides. Les POMs en sel de TBA sont donc de mauvais candidats pour l'échange d'ion et ne peuvent être utilisés que sous leur forme TBA.

Des expériences d'échange d'ions ont ensuite été menées en faisant passer les composés en sel de TMA de formule  $(\text{TMA})_3\text{K}[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{PO})_2]$  sur une résine chargée en cations  $\text{Na}^+$ . À nouveau, l'échange n'est que partiel et atteint un équilibre lorsqu'environ la moitié des TMA sont échangés ; à ce

stade, ni l'ajout de résine ni le temps supplémentaire ne peuvent conduire à un échange supérieur. Le dernier essai mené pouvant conduire à l'échange des contre-ions ammonium a consisté à faire passer une solution du POM en sel de TMA sur une résine chargée en cations  $H^+$ . Cette fois, l'échange des TMA par les protons est à la fois rapide et total. Les POMs hybrides ainsi préparés possèdent quatre protons en contre-ions. Ce nombre de protons peut être indirectement prouvé par la RMN  $^1H$  qui montre l'absence de TMA et par les analyses d'absorption atomique qui montrent l'absence de  $K^+$ . Le POM hybride ayant quatre charges négatives, il ne peut s'agir que de quatre protons.

Le composé  $H_4[\gamma-SiW_{10}O_{34}(C_{12}H_{25}PO)_2]$  est obtenu en solution dans l'acétonitrile après échange d'ions sur la résine. Cependant, le composé à l'état solide n'a pas pu être isolé, quelles que soient les conditions d'évaporation ou de précipitation utilisées. En effet, le spectre de RMN  $^{31}P \{^1H\}$  montre la présence d'un grand nombre de signaux, dont certains possédant des couplages  $^{31}P-^{183}W$ . Cette dégradation est attribuée à l'acidité du milieu engendrée par la présence des  $H^+$  en contre-ions qui augmente fortement lors de la concentration du solvant. En outre, des précipitations à l'éther ont été effectuées, sans succès.

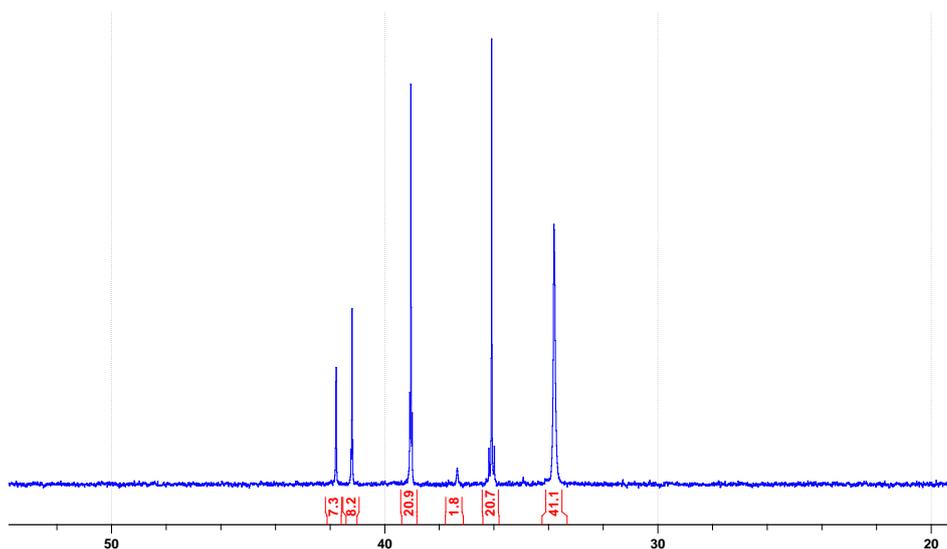


Figure 106 : Spectre RMN  $^{31}P \{^1H\}$  de  $H_4[\gamma-SiW_{10}O_{34}(C_{12}H_{25}PO)_2]$  dans  $CD_3CN$  après évaporation de l'acétonitrile.

Certes, le composé acide ne peut pas être isolé sous forme solide, mais son passage en solution aqueuse est possible. Pour ce faire, il suffit d'ajouter de l'eau à une solution du POM acide dans l'acétonitrile et de mettre sous pression réduite le mélange de solvants pour évaporer l'acétonitrile. En répétant cette opération, il est possible d'éliminer la plus grande partie de l'acétonitrile. Le POM acide ainsi obtenu en solution aqueuse peut ensuite être étudié, par exemple pour déterminer les agrégats présents en solution. Le signal RMN  $^{31}P \{^1H\}$  du POM acide est beaucoup plus large que celui obtenu pour le même POM en sel d'ammonium ou alcalin, ce qui semble indiquer l'agrégation des tensioactifs en solution aqueuse.

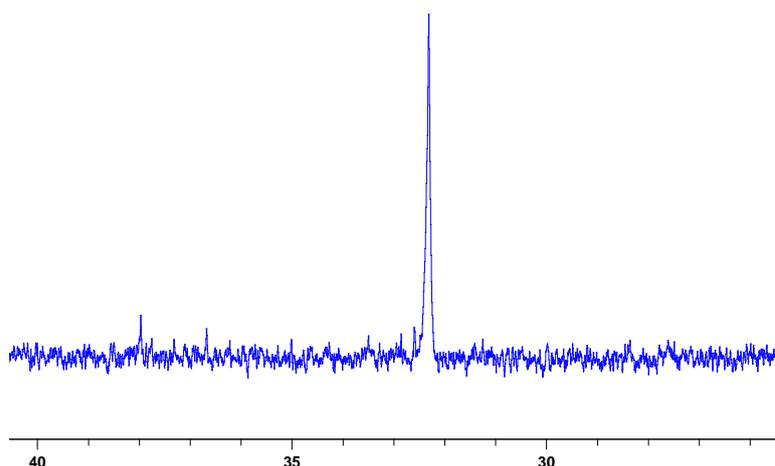


Figure 107 : Spectre RMN  $^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$  de  $\text{H}_4[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{PO})_2]$  sans évaporation dans  $\text{D}_2\text{O}$ .

- **échange à partir du sel acide**

Une stratégie basée sur l'ajout de soude NaOH a été testée pour échanger les contre-ions  $\text{H}^+$  de  $\text{H}_4[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{PO})_2]$  par des  $\text{Na}^+$ . Ce principe est couramment employé en utilisant NaOH ou TBAOH pour doser les protons présents en contre-ions des POMs (thèse de doctorat de C. Diablmont - UPMC). Cette stratégie consistait à effectuer des ajouts croissants de soude en défaut pour titrer les protons du POM un par un, en suivant la stabilité du POM par RMN  $^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$ . Cependant, le POM hybride se dégrade et précipite dès le premier ajout de soude, probablement car les ions hydroxyde attaquent d'abord la fonction W-O-P. Ainsi, cette stratégie n'est pas adaptée pour l'échange des contre-ions  $\text{H}^+$  par des contre-ions alcalins dans le cas de ces POMs amphiphiles.

Deux stratégies rationnelles avaient été conçues pour effectuer l'échange des ions  $\text{H}^+$  de solutions dans l'acétonitrile de  $\text{H}_4[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{PO})_2]$  par des ions  $\text{Na}^+$  ou  $\text{K}^+$ . La première consistait à ajouter du NaCl ou du KCl solide à une solution du POM hybride acide dans l'acétonitrile. La seconde consistait à dissoudre le POM hybride acide dans un solvant non-miscible à l'eau et à ajouter une solution aqueuse de NaCl ou de KCl. Cependant, une troisième stratégie a été mise en oeuvre. Cette stratégie a consisté à ajouter une solution aqueuse saturée de NaCl ou de KCl à une solution du POM acide dans l'acétonitrile. Étonnamment, les deux phases ne sont pas miscibles. La raison de cette séparation de phase pourrait être attribuée à une différence de densité entre la phase aqueuse saturée en sel ( $d = 1,2$  pour une solution saturée de NaCl à température ambiante) et la phase acétonitrile (0,79 à température ambiante). Cependant, une autre explication plus convaincante est la force ionique très élevée de la solution aqueuse saturée qui empêche la solubilisation de l'acétonitrile. C'est effet est appelé le *salting-out*.

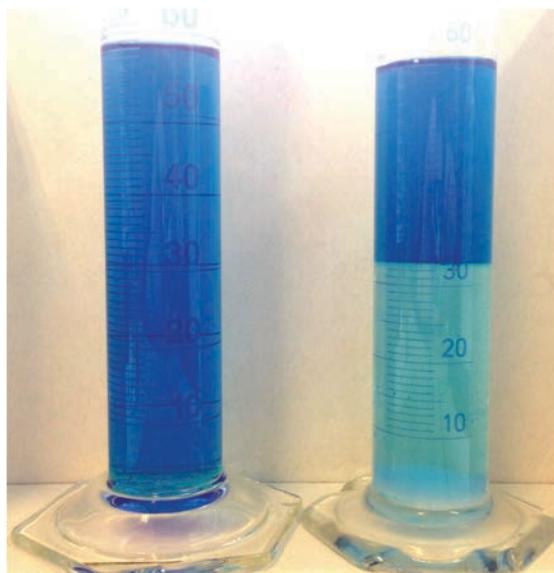


Figure 108 : Photographie d'un mélange de 30 mL d'acétonitrile et 30 mL d'eau (gauche), et de 30 mL d'acétonitrile et 30 mL d'une solution aqueuse saturée de NaCl (droite). Coloration par du bleu de méthylène.

En quelques minutes, les contre-ions protons des POMs de la phase organique s'échangent avec les cations alcalins présents dans la solution aqueuse. Cependant, l'expérience a montré que pour éviter la dégradation partielle détectée par RMN  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  sur les POMs amphiphiles en sel alcalin, il est préférable de laisser agiter le système pendant quelques jours (un jour pour le potassium, trois à quatre jours pour le sodium). Cet échange a été prouvé de plusieurs manières. Les mesures de pH des solutions aqueuses indiquent que 2,6 à 4,0 équivalents de protons par rapport aux POMs sont passés dans les phases aqueuses saturées en KCl ou en NaCl. La mesure du pH est une méthode relativement peu précise mais elle permet de prouver la migration des protons dans la phase aqueuse. Ensuite, le solide récupéré après évaporation de l'acétonitrile ne présente plus de trace de dégradation par RMN  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$ , ce qui semble indiquer que les protons conduisant à la dégradation de  $\text{H}_4[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{PO})_2]$  ne sont plus présents. Ce résultat tend à confirmer que les POMs hybrides synthétisés sont sensibles à des concentrations trop grandes d'acide. Enfin, l'absorption atomique a été réalisée sur des solutions aqueuses des composés obtenus après traitement par les solutions aqueuses saturées de NaCl ou de KCl. Les résultats sont reproductibles et montrent la présence d'environ 2,6  $\text{Na}^+$  ou 3  $\text{K}^+$  par POM. La présence d'un proton en contre-ion est confirmée par la mesure du pH acide (pH = 2,6) d'une solution de  $\text{K}_3\text{H}[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{PO})_2]$  à  $10^{-2}$  M.

Le changement de phase des contre-ions  $\text{H}^+$  et  $\text{Na}^+$  peut être expliqué par le fait que les protons sont plus solvatés (donc stabilisés) en phase aqueuse que dans l'acétonitrile. Ainsi, lorsque les deux phases sont mélangées, les protons migrent spontanément vers la phase aqueuse, et les  $\text{Na}^+$  doivent nécessairement migrer pour équilibrer les charges dans les deux phases.

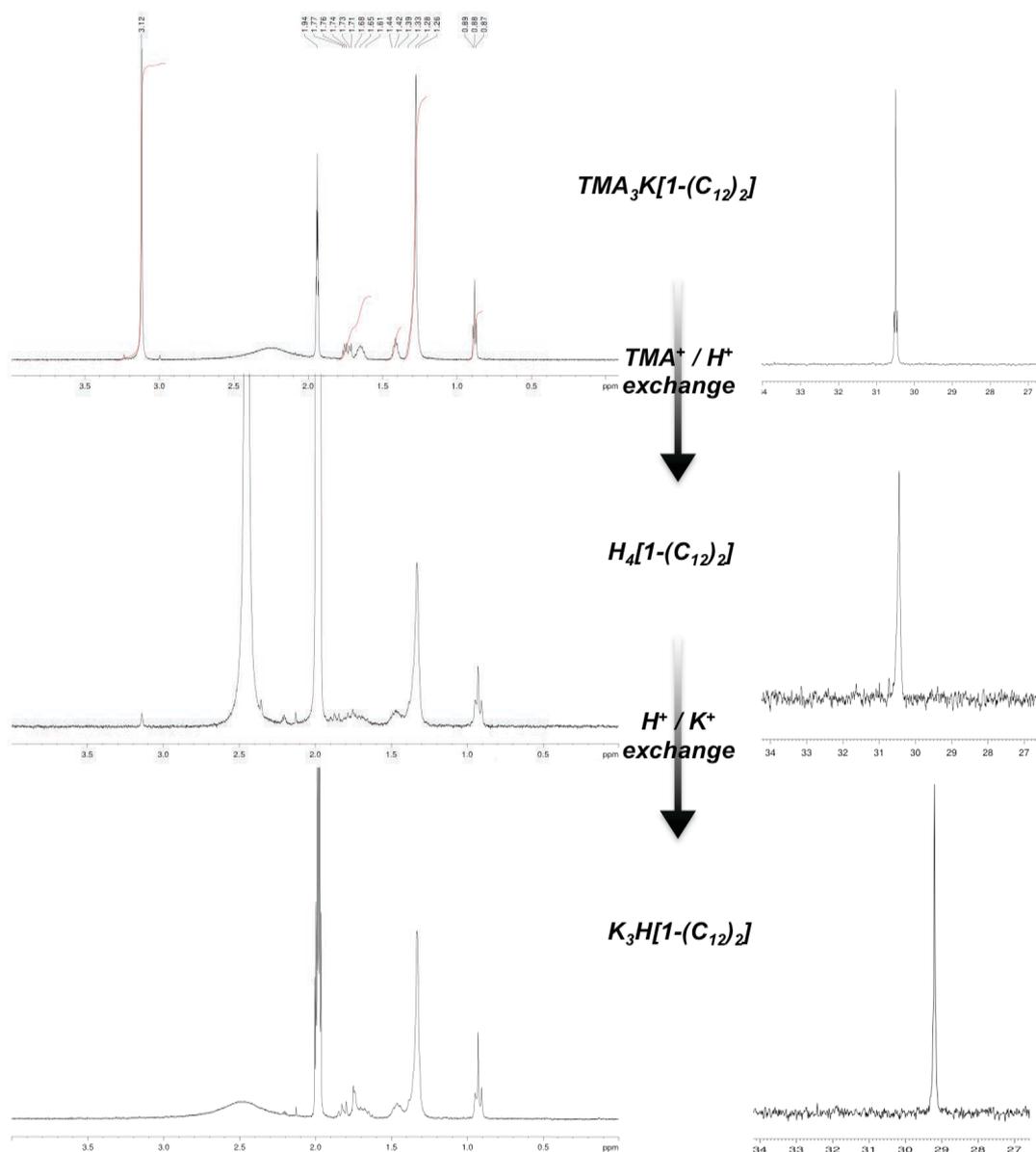


Figure 109 : Spectres RMN  $^1H$  (gauche) and  $^{31}P \{^1H\}$  (droite) montrant l'échange de cations TMA -  $H^+$  -  $K^+$  dans le cas de  $TMA_3K[\gamma-SiW_{10}O_{36}(OPC_{12}H_{21})_2]$  ( $TMA_3K(1-(C_{12}))$ ). Le signal du TMA est situé à 3,12 ppm.

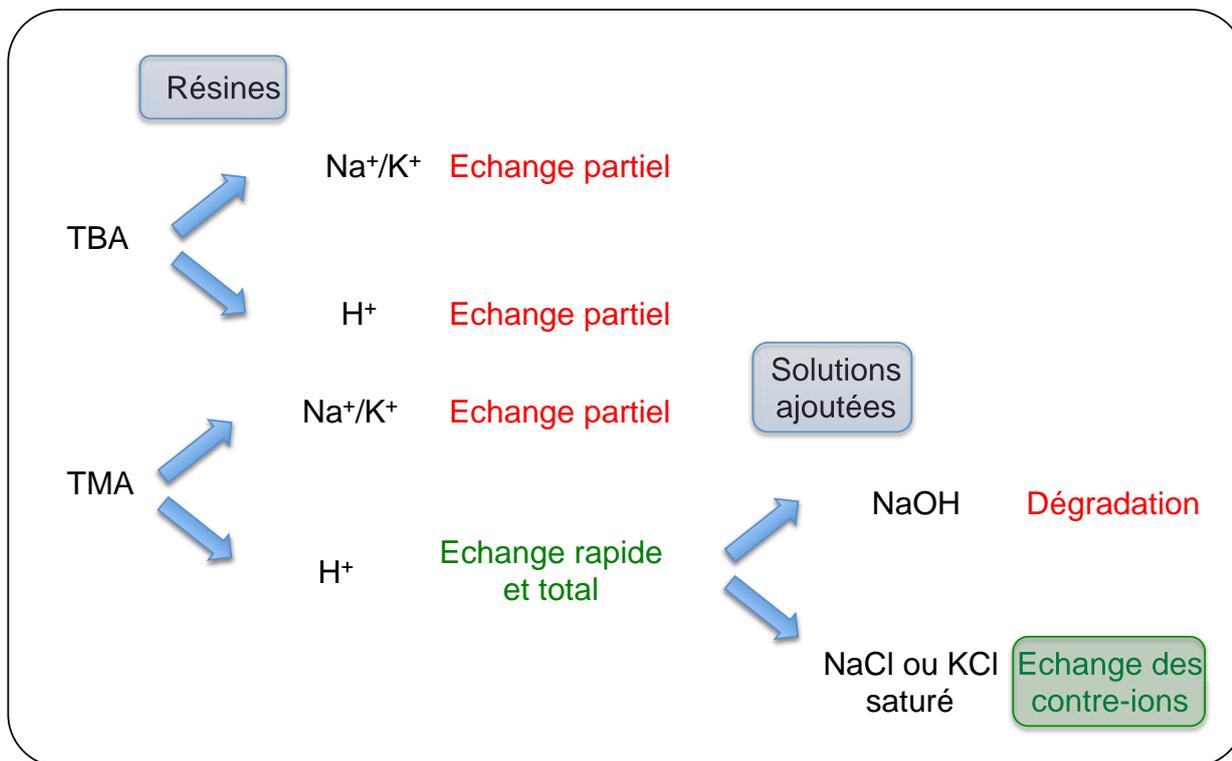


Figure 110 : Schéma récapitulatif de la procédure d'échange d'ions mise en oeuvre.

L'échange des contre-ions H<sup>+</sup> vers les cations Li<sup>+</sup> a été testé de la même façon que ci-dessus, sans succès : le POM hybride se dégrade. L'obtention de POMs amphiphiles en sels de Rubidium ou de Césium n'a pas été testée.

Ainsi, l'échange d'ion a été mis en oeuvre sur les POMs amphiphiles  $[\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{PO})_2]^{6-}$  et  $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{PO})_2]^{4-}$  afin d'élargir la palette des composés disponibles en vue de l'étude de leurs propriétés d'agrégation dans l'eau et dans des mélanges de solvants. L'échange des contre-ions du composé  $[\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{PO})_2]^{6-}$  n'a pas pu être réalisé. Néanmoins, les contre-ions de  $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{PO})_2]^{4-}$  ont pu être largement échangés en mettant au point une nouvelle méthode d'échange d'ions pour pallier l'échec des techniques classiques. Cette méthode innovante permet d'accéder à deux nouvelles formes du POM amphiphile  $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{PO})_2]^{4-}$  non-accessibles par la synthèse : les sels H<sub>4</sub> et Na<sub>2,6</sub>H<sub>1,4</sub>. En outre, la forme K<sub>3</sub>H peut également être obtenue de façon propre en utilisant ce procédé. Les POMs amphiphiles  $[\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{PO})_2]^{6-}$  sont donc disponibles en sels de TBA, TMA et Na<sup>+</sup>, tandis que les POMs amphiphiles  $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{PO})_2]^{4-}$  sont disponibles en sels de TBA, TMA, H<sup>+</sup> (en solution), Na<sup>+</sup> et K<sup>+</sup>.

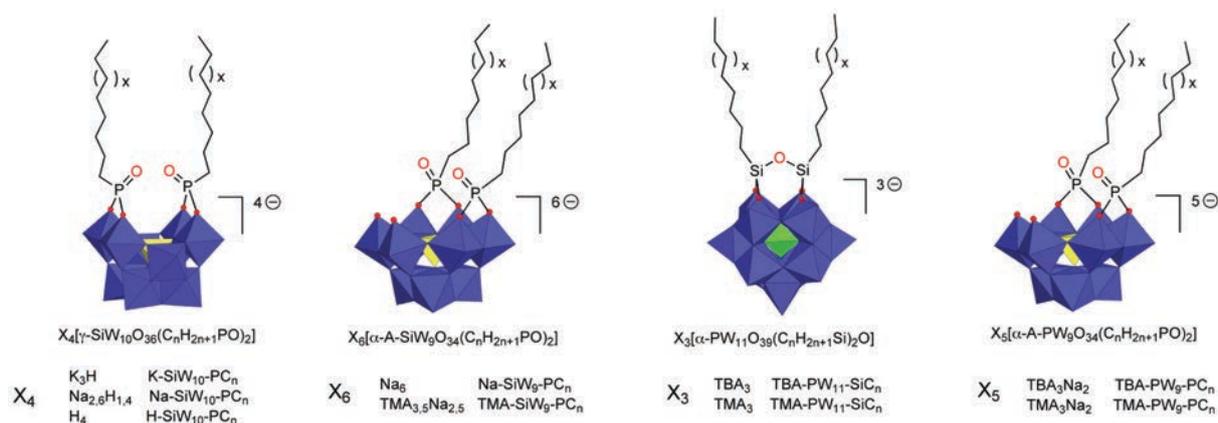


Figure 111 : Liste des POMs amphiphiles disponibles et étudiés dans le reste du manuscrit.

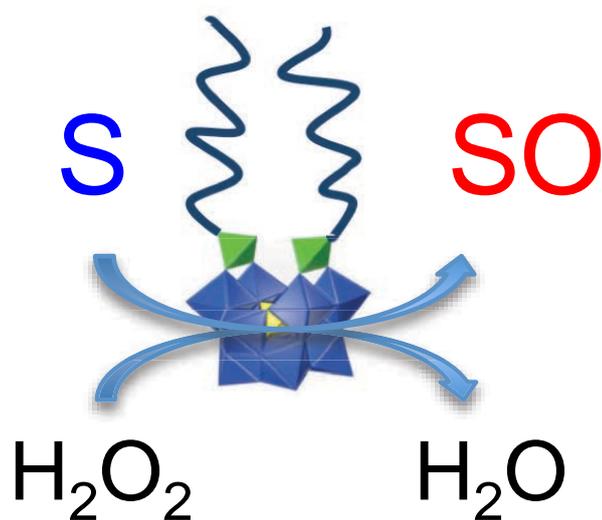
## Conclusion du chapitre 2

La synthèse des POMs hybrides a été réalisée en faisant réagir des POMs lacunaires à structure de Keggin avec des dérivés organiques électrophiles de type acides alkylphosphoniques ou alkylsilanes. Les POMs fonctionnalisés par des groupements phosphonylés ont été préférentiellement étudiés en raison de la flexibilité des deux chaînes organiques et de la conservation d'atomes d'oxygène sur la lacune lors de la fonctionnalisation de POMs trilacunaires, ce qui est particulièrement intéressant pour la comparaison des réactivités catalytiques dans le chapitre 3. Les molécules ainsi synthétisées possèdent une partie hydrophile et une partie hydrophobe : il s'agit donc de molécules amphiphiles. Ainsi, deux classes de molécules amphiphiles ont été synthétisées et pleinement caractérisées :  $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{PO})_2]^{4-}$  et  $[\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{PO})_2]^{6-}$ , la fonctionnalisation de  $[\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$  par des acides phosphoniques n'ayant pas été décrite auparavant. En outre, les POMs amphiphiles ont pu être solubilisés dans l'eau grâce à la modulation des contre-ions des POMs par échanges d'ions. Enfin, des synthèses ont été réalisées sans utilisation d'agent de transfert de phase, permettant l'obtention de dérivés alcalins sans mise en oeuvre d'un processus d'échange d'ions.



## Chapitre 3

### *Étude de l'activité catalytique des polyoxométallates amphiphiles en phase homogène*





## Introduction

Les polyoxométallates sont des molécules bien connues pour catalyser les réactions d'oxydation de substrats organiques tels que les alcènes,<sup>[132,150]</sup> les silanes<sup>[128]</sup> et les alcools.<sup>[137]</sup> Cependant, les réactions sont couramment menées en solution homogène dans l'acétonitrile<sup>[126]</sup> ou bien en milieu biphasique dans des mélanges d'eau et de solvants chlorés en présence d'un agent de transfert de phase.<sup>[151,152]</sup> Les systèmes décrits sont relativement efficaces mais les solvants utilisés rendent difficile le développement à l'échelle industrielle de tels systèmes. Il existe également quelques exemples de réactions d'oxydation des alcools dans l'eau.<sup>[137]</sup> Cependant, la grande versatilité des POMs permet leur dispersion dans des milieux organisés comme des émulsions<sup>[153,154]</sup> ou des microémulsions.<sup>[121]</sup> En effet, les contre-ions des POMs peuvent être échangés, ce qui permet de moduler leur solubilité. Par ailleurs, le greffage covalent de groupements organiques sur les POMs peut également conduire à modifier leur solubilité.<sup>[18,19]</sup> Il est notamment possible de leur adjoindre des chaînes organiques aliphatiques afin de former des tensioactifs<sup>[89]</sup> et permettre d'une part une solubilisation dans des solvants réactionnels plus pertinents, et d'autre part de stabiliser des milieux organisés de type émulsion.<sup>[97]</sup> Cependant, la catalyse d'oxydation de substrats organiques par les POMs hybrides est un champ relativement peu exploré. En 2006, Bonchio a étudié leur réactivité dans l'acétonitrile,<sup>[140]</sup> et l'utilisation de liquides ioniques a montré une amélioration des conversions.<sup>[155]</sup> Il n'existe pas de catalyse d'oxydation de substrats organiques dans des microémulsions stabilisées par des POMs.

Au chapitre 2, nous avons décrit la fonctionnalisation de plusieurs POMs lacunaires par des acides alkylphosphoniques ou des alkylsilanes permettant l'obtention de POMs amphiphiles. La forme et la charge de la tête polaire peuvent être largement modifiées en changeant le POM lacunaire utilisé. La longueur de la chaîne peut également être modulée en modifiant le précurseur alkylé, ce qui change sensiblement les propriétés de solubilité des tensioactifs dans l'eau et dans des mélanges eau-huile. La nature de la fonctionnalisation peut également être modifiée pour changer le nombre et la directionnalité des chaînes hydrophobes. Nous avons choisi de nous focaliser sur la fonctionnalisation par des liens phosphonylés et silylés de POMs lacunaires à structure de Keggin. Ces POMs ont été choisis pour étudier l'influence sur l'activité catalytique de la charge et de la stabilité des POMs, du type de fonctionnalisation (silylée ou phosphonylée) et de la présence éventuelle d'atomes d'oxygène non-fonctionnalisés sur la lacune. L'étude des catalyseurs amphiphiles en phase homogène est un moyen de comprendre leurs réactivités avant leur étude en microémulsion, ce qui était l'objectif le plus ambitieux de ce travail de recherche. Les POMs hybrides étudiés sont capables d'oxyder les molécules organiques, et plus spécifiquement d'époxyder les alcènes. Dans la littérature, le *cis*-cyclooctène (couramment appelé "cyclooctène") est la molécule la plus étudiée en raison de sa réactivité élevée et de la formation d'un unique produit d'oxydation - l'époxyde - qui rend plus aisée la description du système. En effet, les conversions sont déterminées par rapport à la quantité de cyclooctène ayant réagi, et les sélectivités sont proches de 100% envers l'époxyde. Les conversions peuvent être déterminées par RMN <sup>1</sup>H ou par chromatographie gazeuse et, les résultats étant comparables, la technique peut être librement choisie. Seules les études menées dans les solvants organiques variés imposent l'utilisation de la chromatographie gazeuse car plusieurs solvants possèdent des signaux en RMN <sup>1</sup>H qui masquent le signal du produit de la

réaction de catalyse (l'époxyde), empêchant ainsi une analyse correcte de la conversion. En outre, les réactions de contrôle ont été régulièrement effectuées en absence de peroxyde d'hydrogène ou en absence de catalyseur : les conversions étaient nulles dans tous les cas. Cependant, il faut être conscient que le substrat organique généralement étudié dans ce chapitre, le *cis*-cyclooctène, est plutôt à considérer comme un substrat modèle que comme une cible industriellement pertinente.<sup>[156]</sup>

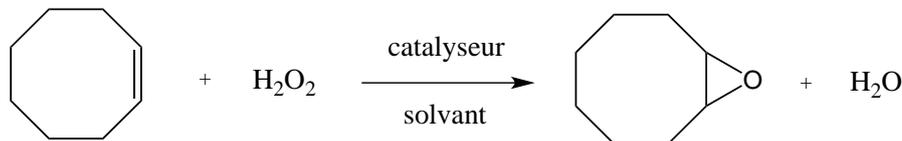


Figure 112 : Schéma de la réaction catalytique d'époxydation du *cis*-cyclooctène par le peroxyde d'hydrogène.

## I. Réactivité des POMs lacunaires

### Introduction

Les POMs lacunaires à structure de Keggin ont été largement étudiés par Mizuno depuis dix ans pour la catalyse d'oxydation de molécules organiques.<sup>[126,127,157]</sup> Les POMs monolacunaire, bilacunaire et trilacunaire ont été testés et comparés au POM complet  $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ , et il s'avère que le composé bilacunaire  $(\text{TBA})_4[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{H}_2\text{O})_2]$  est le seul à présenter une activité catalytique très forte, les autres étant inactifs dans les conditions utilisées. La raison de la réactivité particulière de ce POM bilacunaire par rapport aux autres n'a pas été éclaircie pour le moment. Cependant, la réactivité catalytique de ce POM est limitée à la catalyse homogène dans l'acétonitrile et dans quelques solvants chlorés ou nitrilés<sup>[127]</sup> : dans les autres solvants testés, les activités catalytiques sont faibles, voire nulles. La synthèse de  $(\text{TBA})_4[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{H}_2\text{O})_2]$  s'effectue en acidifiant une solution aqueuse de  $\text{K}_8[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]$  et en faisant précipiter le POM avec du bromure de tétrabutylammonium (TBABr). Des études cristallographiques et théoriques ont permis de démontrer que parmi les quatre ligands oxo de la lacune, deux ligands oxo sont doublement protonés et deviennent donc des ligands aqua, les deux autres demeurant des ligands oxo. Afin de permettre une solubilisation de ce catalyseur dans des solvants plus intéressants voire dans des mélanges de solvants, il est envisageable d'effectuer un échange des contre-ions classiques ( $\text{K}^+$  ou TBA) par des contre-ions amphiphiles. Cet échange conduirait à l'obtention d'un composé amphiphile constitué du POM comme catalyseur et tête polaire, et de l'ammonium comme partie hydrophobe. Un tel POM amphiphile pourrait être utilisé pour stabiliser des milieux organisés et y catalyser des réactions d'oxydation. Cependant, il est nécessaire d'étudier au préalable l'activité catalytique de  $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{8-}$  dans différents solvants, et en présence d'eau pour vérifier si sa réactivité demeure performante, ce qui permettrait son utilisation dans des (micro)-émulsions.

### 1°) Étude bibliographique de la réactivité du catalyseur $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{8-}$

L'activité catalytique des POMs lacunaires et complets de type  $\{\text{SiW}_x\}$  a été étudiée par Mizuno.<sup>[126,127]</sup> Il apparaît que les composés  $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ ,  $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$  et  $[\text{SiW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$  présentent des

activités catalytiques nulles alors que  $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{8-}$  possède une activité catalytique modérée. Cependant, l'activité catalytique de  $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{8-}$  peut être améliorée en abaissant le pH de la solution à 2,0 lors de la synthèse de  $(\text{TBA})_4[\gamma\text{-H}_4\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}]$ . La réactivité de  $[\gamma\text{-H}_4\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{8-}$  a été largement étudiée dans la littérature par Mizuno, Musaev et Bonchio afin de comprendre le mécanisme réactionnel. Les études mécanistiques avaient notamment pour but de déterminer l'espèce formée par protonation de  $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{8-}$ . En effet, les quatre protons peuvent se fixer soit sur les quatre atomes d'oxygène de la lacune ( $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{32}(\text{OH})_4]^{4-}$ ), soit sur deux atomes d'oxygène de la lacune ( $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{H}_2\text{O})_2]^{4-}$ ). De façon générique, le POM tétraprotoné est noté  $[\gamma\text{-H}_4\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{4-}$ .

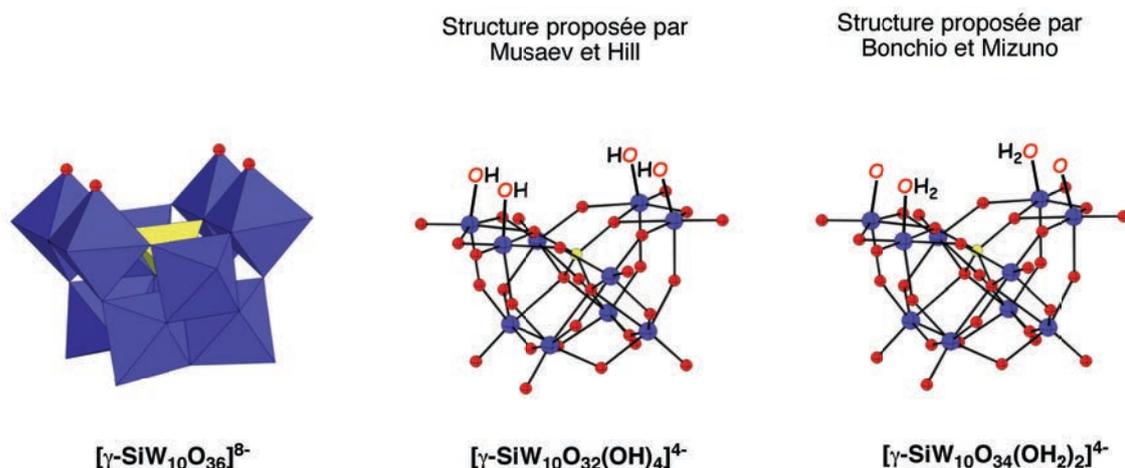


Figure 113 : Représentations de  $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{8-}$ . Gauche : représentation polyédrique de  $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{8-}$ . Milieu : représentation boules et bâtons de la structure proposée par Musaev et Hill. Droite : structure boules et bâtons de la structure proposée par Bonchio et Mizuno.

Mizuno a décrit le catalyseur  $(\text{TBA})_4[\gamma\text{-H}_4\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}]$  pour la première fois en 2003.<sup>[126]</sup> Des études de DRX ont été menées afin de déterminer la nature exacte du catalyseur. Les *bond valence sum* (BVS) et les distances entre les atomes d'oxygène de la lacune et ceux de tungstène associés indiquent la présence de deux ligands aqua et de deux ligands oxo, ce qui a conduit Mizuno à donner la formule :  $(\text{TBA})_4[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{H}_2\text{O})_2]$ . Les études de stabilité ont montré que ce POM ne se dégrade pas au cours de la réaction de catalyse.

Cependant, Musaev a étudié la stabilité et le mécanisme réactionnel de  $(\text{TBA})_4[\gamma\text{-H}_4\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}]$  de façon théorique par DFT,<sup>[158,159]</sup> et les résultats obtenus ne sont pas cohérents avec ceux de Mizuno. En effet, Mizuno explique la présence de deux ligands aqua notamment par les différences de longueurs des liaisons  $\text{W-O}_{\text{lac}}$  pour deux des quatre atomes d'oxygène de la lacune. Musaev a calculé les longueurs de liaisons  $\text{W-O}_{\text{lac}}$  pour les deux configurations possibles de ce POM :  $(\text{TBA})_4[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{32}(\text{OH})_4]$  et  $(\text{TBA})_4[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{H}_2\text{O})_2]$ . Les liaisons  $\text{W-O}_{\text{lac}}$  obtenues par DFT n'étant pas identiques dans le cas de  $(\text{TBA})_4[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{32}(\text{OH})_4]$  en raison d'une dissymétrie de la molécule, les auteurs affirment que les différences de longueurs de liaisons obtenues par DRX ne permettent pas de prouver la présence de ligands aqua. En outre, les études DFT menées par Musaev montrent que  $(\text{TBA})_4[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{32}(\text{OH})_4]$  est légèrement plus stable que  $(\text{TBA})_4[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{H}_2\text{O})_2]$ .

	étude DRX	étude DFT de (TBA) <sub>4</sub> [ $\gamma$ - SiW <sub>10</sub> O <sub>32</sub> (OH) <sub>4</sub> ]	étude DFT de (TBA) <sub>4</sub> [ $\gamma$ - SiW <sub>10</sub> O <sub>34</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]
longueurs des liaisons longues	0,216 et 0,214 nm	0,2026 et 0,2026 nm	0,2231 et 0,2230 nm
longueurs des liaisons courtes	0,169 et 0,175 nm	0, 1906 et 0,1906 nm	0,1799 et 0,1881 nm

Tableau 6 : Longueurs des liaisons W-O<sub>lac</sub> déterminées par DRX et par DFT pour les composés (TBA)<sub>4</sub>[ $\gamma$ -SiW<sub>10</sub>O<sub>32</sub>(OH)<sub>4</sub>] et (TBA)<sub>4</sub>[ $\gamma$ -SiW<sub>10</sub>O<sub>34</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].<sup>[126,158,159]</sup>

Cette étude a été approfondie en 2006 par Musaev par l'étude du mécanisme de la réaction d'époxydation du tétraméthyléthène par le peroxyde d'hydrogène en présence de [ $\gamma$ -H<sub>4</sub>SiW<sub>10</sub>O<sub>36</sub>]<sup>4+</sup>. Cette étude confirme que le composé (TBA)<sub>4</sub>[ $\gamma$ -SiW<sub>10</sub>O<sub>32</sub>(OH)<sub>4</sub>] est légèrement plus stable que (TBA)<sub>4</sub>[ $\gamma$ -SiW<sub>10</sub>O<sub>34</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]. En outre, le mécanisme de la réaction de catalyse basé sur (TMA)<sub>4</sub>[ $\gamma$ -SiW<sub>10</sub>O<sub>32</sub>(OH)<sub>4</sub>] est un mécanisme par voie hydroperoxydique dont une version simplifiée est présentée ci-dessous. Une étude théorique plus poussée a également été menée en ajoutant des contre-ions tétraméthylammonium (TMA) dans le mécanisme réactionnel. Les calculs montrent l'influence des contre-ions TMA sur la réactivité catalytique de (TMA)<sub>4</sub>[ $\gamma$ -SiW<sub>10</sub>O<sub>32</sub>(OH)<sub>4</sub>] qui augmente grâce à la stabilisation apportée par les contre-ions TMA.

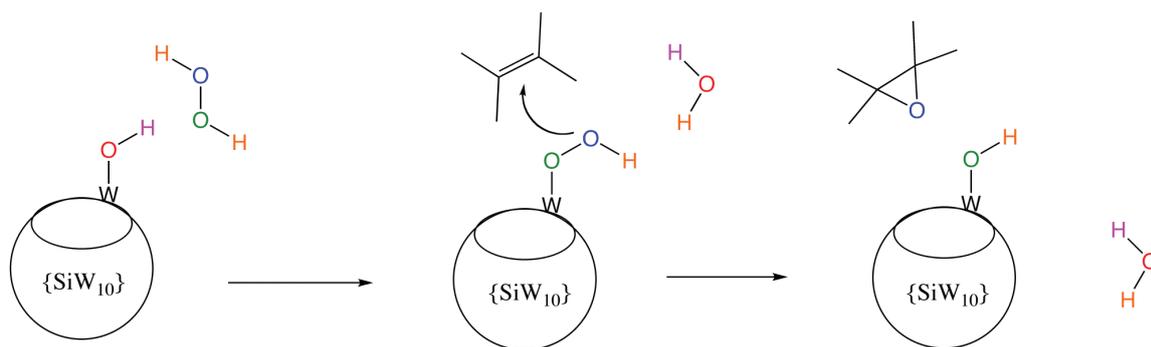


Figure 114 : Mécanisme simplifié proposé pour l'époxydation du tétraméthyléthylène par le peroxyde d'hydrogène à l'aide de [ $\gamma$ -SiW<sub>10</sub>O<sub>34</sub>(OH)<sub>4</sub>]<sup>4+</sup>. Adapté de<sup>[159]</sup>.

Bonchio a étudié le mécanisme réactionnel de la réaction d'époxydation des alcènes par le peroxyde d'hydrogène en présence de [ $\gamma$ -H<sub>4</sub>SiW<sub>10</sub>O<sub>36</sub>]<sup>4+</sup>.<sup>[160]</sup> Par étude DFT, des liaisons hydrogène intramoléculaires permettant de stabiliser le POM ont été mises en évidence, ce qui amène Bonchio à donner comme formule [ $\gamma$ -SiW<sub>10</sub>O<sub>34</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup>. En outre, les calculs DFT de cet article montrent que [ $\gamma$ -SiW<sub>10</sub>O<sub>34</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup> est légèrement plus stable que [ $\gamma$ -SiW<sub>10</sub>O<sub>32</sub>(OH)<sub>4</sub>]<sup>4+</sup>, ce qui est en contradiction avec les études DFT menées par Musaev. Des tests de catalyse ont été menés en effectuant des ajouts de TBAOH afin de doser les protons par des hydroxydes. L'évolution des courbes de suivi dans le temps des réactions de catalyse montre d'une part que la réactivité chute avec l'ajout de base et d'autre part que l'abstraction des troisième et quatrième protons n'a pas d'influence sur la catalyse d'oxydation du cyclooctène par le peroxyde d'hydrogène. Cette étude amène à penser que les ligands aqua de la lacune sont effectivement les sites actifs de la catalyse, et que leur remplacement par des ligands hydroxo ou oxo diminue la réactivité.

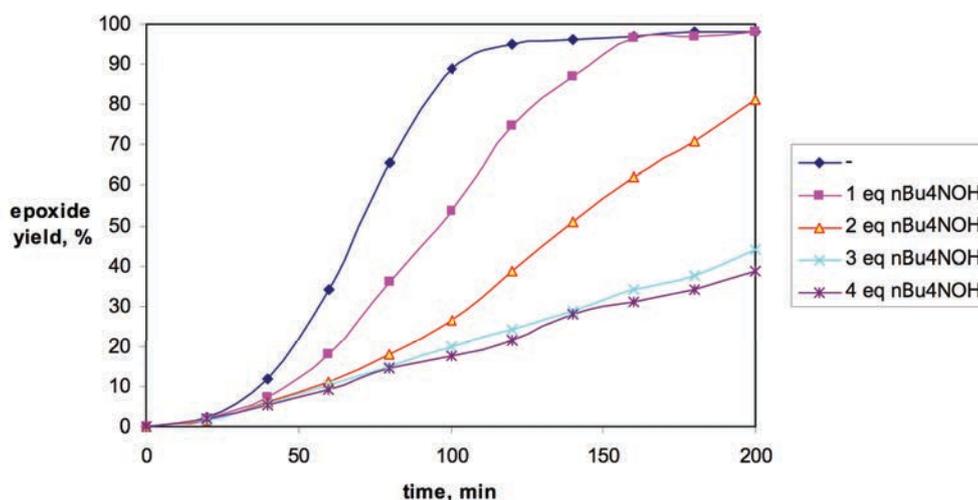


Figure 115 : Suivis dans le temps de la réaction d'époxydation du cyclooctène par le peroxyde d'hydrogène en présence de  $(TBA)_4H_4[\gamma-SiW_{10}O_{36}]$ , avec ajouts de 0, 1, 2, 3, 4 équivalents de base (courbes en supporting information).<sup>[160]</sup>

En outre, Mizuno a effectué une étude par DFT, RMN et spectrométrie de masse des produits formés lors de la réaction de  $(TBA)_4[\gamma-H_4SiW_{10}O_{36}]$  avec TBAOH.<sup>[161]</sup> Le but de cette étude étant de déterminer la localisation des protons dans les formes  $(TBA)_4H_4$ ,  $(TBA)_5H_3$ ,  $(TBA)_6H_2$  et  $(TBA)_7H_1$  de  $[\gamma-SiW_{10}O_{36}]^{8-}$ . Par DFT, les protons se déplacent des atomes d'oxygène de la lacune vers les autres d'atomes d'oxygène du POM lors de l'ajout de base. Pour aider à comprendre le mécanisme, des tests de catalyse ont été effectués sur la forme  $TBA_6H_2$  et en deux heures, la conversion du cyclooctène n'était que de 15% alors qu'elle est de 99% avec la forme  $TBA_4H_4$ . Cette chute de la réactivité lors du déplacement supposé des protons montre bien que les ligands aqua de la lacune correspondent au site réactionnel de la réaction de catalyse. Cependant, le maintien d'une activité catalytique plaide pour l'existence d'un second site réactionnel localisé sur les autres atomes d'oxygène.

Contre-ions de $[\gamma-SiW_{10}O_{36}]^{8-}$	Nombre de $H^+$ sur $O_{lac}$	Nombre de $H^+$ sur les autres O de surface
$(TBA)_4H_4$	4	0
$(TBA)_5H_3$	2	1
$(TBA)_6H_2$	0	2
$(TBA)_7H_1$	0	1

Tableau 7 : Étude théorique de la localisation des protons sur les atomes d'oxygène de  $(TBA)_xH_y[\gamma-SiW_{10}O_{36}]$  ( $x = 8 - y$ ,  $y = 1-4$ ) en fonction du nombre de protons en contre-ions.<sup>[161]</sup>

En 2007, Mizuno a étudié en détail la réactivité de  $(TBA)_4[\gamma-SiW_{10}O_{34}(H_2O)_2]$  afin de déterminer la nature des intermédiaires réactionnels. La réaction catalytique d'époxydation du cyclooctène par le peroxyde d'hydrogène en présence de  $(TBA)_4[\gamma-SiW_{10}O_{34}(H_2O)_2]$  montre la présence d'une période d'induction d'environ une heure, indiquant que le POM introduit est un pré-catalyseur. En effet, lorsqu'un pré-traitement de  $(TBA)_4[\gamma-SiW_{10}O_{34}(H_2O)_2]$  par le peroxyde d'hydrogène est effectué avant d'ajouter le substrat, la période d'induction n'est plus présente.

L'étude réalisée par spectrométrie de masse en mode positif a permis de montrer que le produit de réaction entre  $(\text{TBA})_4[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{H}_2\text{O})_2]$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$  est l'espèce  $(\text{TBA})_4[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{O}_2)_2]$  grâce à la détection de  $(\text{TBA})_5[\text{SiW}_{10}\text{O}_{32}(\text{O}_2)_2]^+$ , espèce dans laquelle les deux ligands aqua sont remplacés par des ligands peroxy. L'existence de  $(\text{TBA})_4[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{O}_2)_2]$  est confirmée par Bonchio à l'aide de calculs théoriques.<sup>[162]</sup> En outre, le spectre de RMN  $^{183}\text{W}$  montre la présence de cinq signaux, dont un situé à -554,6 ppm attribué aux atomes de tungstène porteurs des ligands peroxy. Une réaction de catalyse a été effectuée en faisant réagir  $(\text{TBA})_4[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{O}_2)_2]$  avec un alcène, mais aucune conversion n'a pu être observée. Ainsi,  $(\text{TBA})_4[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{O}_2)_2]$  n'est pas non plus l'espèce active de la réaction d'époxydation des alcènes.

Enfin, le composé  $(\text{TBA})_4[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{O}_2)_2]$  a été mis en solution avec  $\text{H}_2\text{O}_2$  et le substrat organique et a conduit à son époxydation avec une courte période d'induction de dix minutes. L'espèce catalytique n'a pas pu être détectée par RMN ou par IR, mais Mizuno estime qu'il s'agit d'un composé de type peroxy-hydroperoxy :  $(\text{TBA})_4[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{O}_2)(\text{OOH})]$ . Il n'existe pas de données expérimentales pour soutenir cette hypothèse. Cependant, des réactions de catalyse ont été effectuées avec ajout d'acide ( $\text{HClO}_4$ ) à  $(\text{TBA})_4[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{H}_2\text{O})_2]$ , et aucune période d'induction n'a été observée. Selon les auteurs, l'acidité favoriserait la formation de  $(\text{TBA})_4[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{O}_2)(\text{OOH})]$  et donc accélérerait la réaction catalytique.

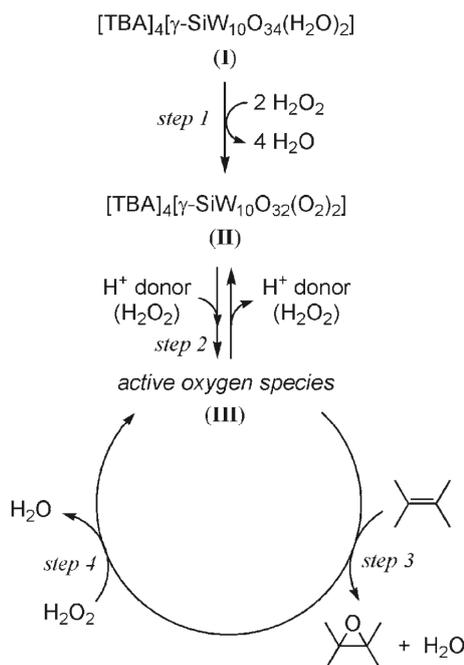
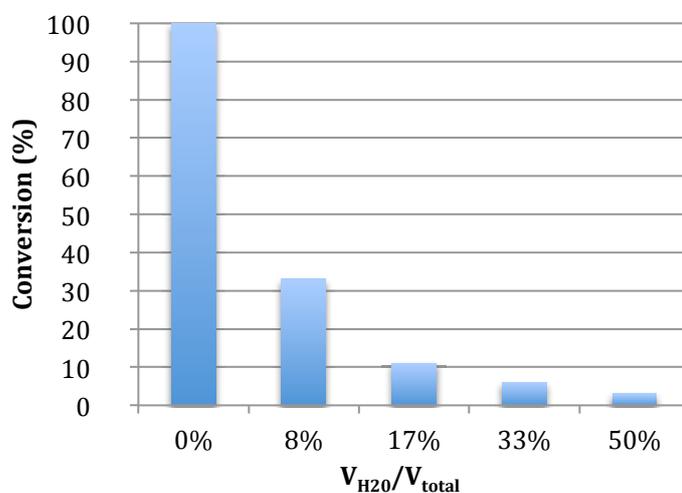


Figure 116 : Mécanisme proposé par Mizuno pour la réaction d'époxydation des alcènes par le peroxyde d'hydrogène en présence de  $(\text{TBA})_4[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{H}_2\text{O})_2]$ .<sup>[127]</sup>

## 2°) Activité catalytique de $(\text{TBA})_4[\gamma\text{-H}_4\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}]$ dans l'acétonitrile en présence d'eau

Nous avons synthétisé le composé  $(\text{TBA})_4[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{H}_2\text{O})_2]$  tel que décrit par Mizuno<sup>[126]</sup> puis nous avons effectué plusieurs tests d'oxydation en remplaçant une quantité croissante d'acétonitrile par de

l'eau, jusqu'à 50%. Ces deux solvants sont miscibles, ce qui conduit à l'existence d'une seule phase, quelle que soit la quantité d'eau ajoutée. En raison de la présence de TBA en contre-ion, le catalyseur  $(TBA)_4[\gamma-SiW_{10}O_{34}(H_2O)_2]$  est soluble dans l'acétonitrile mais insoluble dans l'eau ; ainsi, le catalyseur commence à précipiter à partir de 33% d'eau.



Graphique 1 : Conversion du cyclooctène par l'eau oxygénée en fonction de la quantité d'eau incorporée. Cyclooctène (1 mmol),  $H_2O_2$  50% (1,2 mmol), Catalyseur  $(TBA)_4[\gamma-SiW_{10}O_{34}(H_2O)_2]$  (0,01 mmol), Mélange acétonitrile / eau ( $V_{total} = 6$  mL). Température = 32°C, Durée = 4 heures.

Les résultats montrent clairement que l'ajout d'eau à l'acétonitrile réduit drastiquement l'activité du POM bilacunaire, jusqu'à atteindre une valeur presque nulle en présence de 50% d'eau. Cet effet peut être en partie attribué à la précipitation du catalyseur qui a lieu à partir de 33% d'eau, mais pas uniquement. En effet, à 17% d'eau la solution est toujours d'apparence homogène et pourtant l'activité a déjà diminué d'un ordre de grandeur. La raison de cette chute de réactivité n'a pas pu être comprise au cours de ce travail de recherche. Ainsi, la stabilisation d'émulsions par un POM lacunaire associé électrostatiquement à des contre-ions amphiphiles ne semble pas être utilisable. En effet, le POM serait présent dans la phase aqueuse et sa réactivité serait alors nulle.

### 3°) Activité catalytique de $(TBA)_4[\gamma-H_4SiW_{10}O_{36}]$ au sein de solvants organiques variés

Les microémulsions recherchées sont des mélanges entre de l'eau et un solvant organique non-miscible à l'eau. C'est pourquoi nous avons effectué des réactions d'oxydation catalysées par le POM bilacunaire au sein de divers solvants organiques non-miscibles à l'eau tels que le méthyl tertbutyl éther, le 2-méthyl-THF, le toluène et l'acétate de tertbutyl ; ces expériences ont pour but de se rapprocher des conditions présentes dans une microémulsion en terme de solvants. De plus, nous avons étudié d'autres solvants organiques miscibles à l'eau tels que l'acétone, l'éthanol et le DMF. Le comportement dans l'eau a également été étudié.

Solvants	Conversion (%)
MTBE	6
AcOtBu	10
toluène	14
DMF	0
2-m-THF	4
acétone	97
ACN	> 99,9
EtOH	16
H <sub>2</sub> O	2

Tableau 8 : Conversion du cyclooctène par l'eau oxygénée en fonction du solvant utilisé. Cyclooctène (1 mmol), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 50% (1,2 mmol), Catalyseur (TBA)<sub>4</sub>[ $\gamma$ -SiW<sub>10</sub>O<sub>34</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (0,01 mmol), Solvant (6 mL). Température = 50°C, Durée = 4 heures.

Les résultats montrent clairement que ce POM n'est très actif que dans l'acétonitrile et l'acétone ; dans les autres solvants, notamment les solvants "verts", l'activité est faible voire nulle. De plus, l'activité semble être assez faible dans l'eau, ce qui confirme les résultats obtenus précédemment dans le mélange eau-acétonitrile.

En conclusion, le POM bilacunaire (TBA)<sub>4</sub>[ $\gamma$ -SiW<sub>10</sub>O<sub>34</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] est un très bon catalyseur pour l'oxydation des alcènes mais sa réactivité est très faible dans des solvants autres que l'acétonitrile ou l'acétone qui ne peuvent pas être utilisés pour former des microémulsions en raison de leur miscibilité avec l'eau. De plus, sa faible tolérance à la présence d'eau semble interdire son utilisation comme tensioactif catalytique car le POM présent dans la phase aqueuse serait inactivé. Il ne semble donc pas possible d'effectuer de la catalyse en émulsion avec de tels systèmes. Ainsi, la fonctionnalisation covalente de POMs lacunaires semble être une voie plus intéressante en raison de la protection apportée au POM par les fonctions organiques et d'un meilleur contrôle de la solubilité des POMs amphiphiles.

## **II. Activité catalytique des POMs fonctionnalisés dans l'acétonitrile**

Au chapitre précédent, nous avons décrit la synthèse de plusieurs familles de tensioactifs à base de POMs. Afin de comprendre leurs réactivités, nous avons décidé d'étudier l'activité catalytique de quatre familles de POMs amphiphiles dans l'acétonitrile : [PW<sub>9</sub>O<sub>34</sub>(C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>PO)<sub>2</sub>]<sup>5-</sup>, [SiW<sub>9</sub>O<sub>34</sub>(C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>PO)<sub>2</sub>]<sup>6-</sup>, [SiW<sub>10</sub>O<sub>36</sub>(C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>PO)<sub>2</sub>]<sup>4-</sup>, et [PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>(C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>Si)<sub>2</sub>O]<sup>3-</sup>. D'abord, les deux POMs trilacunaires phosphonylés [PW<sub>9</sub>O<sub>34</sub>(C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>PO)<sub>2</sub>]<sup>5-</sup> et [SiW<sub>9</sub>O<sub>34</sub>(C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>PO)<sub>2</sub>]<sup>6-</sup> permettent de déterminer l'influence de l'hétéroélément sur la stabilité et l'influence de la charge sur la réactivité des catalyseurs. Ensuite, les deux POMs silicotungstiques phosphonylés [SiW<sub>9</sub>O<sub>34</sub>(C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>PO)<sub>2</sub>]<sup>6-</sup> et [SiW<sub>10</sub>O<sub>36</sub>(C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>PO)<sub>2</sub>]<sup>4-</sup> permettent d'étudier le site réactionnel privilégié. En effet, [SiW<sub>9</sub>O<sub>34</sub>(C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>PO)<sub>2</sub>]<sup>6-</sup> présente encore deux atomes d'oxygène sur la lacune tandis [SiW<sub>10</sub>O<sub>36</sub>(C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>PO)<sub>2</sub>]<sup>4-</sup> n'en conserve pas après fonctionnalisation. Or, selon les études menées par

Mizuno et Bonchio décrites dans la première partie de ce chapitre, les atomes d'oxygène de la lacune de  $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{8-}$  sont les sites actifs de la réaction catalytique. Enfin, l'activité catalytique de  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{Si})_2\text{O}]^{3-}$  a également été étudiée.

## 1°) Étude bibliographique de la réactivité des POMs fonctionnalisés

Le POM bilacunaire  $(\text{TBA})_4[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{H}_2\text{O})_2]$  présente des activités catalytiques remarquables pour l'époxydation des alcènes par le peroxyde d'hydrogène. Cependant, il s'agit du seul POM lacunaire doté de ces propriétés remarquables et sa réactivité remarquable est limitée à l'acétonitrile. La réactivité des POMs hybrides  $\{\text{PW}_{11}\}$ ,  $\{\text{SiW}_{11}\}$ ,  $\{\text{PW}_{10}\}$ ,  $\{\text{SiW}_{10}\}$ ,  $\{\text{PW}_9\}$  et  $\{\text{SiW}_9\}$  fonctionnalisés par des groupements organosilylés et organophosphonylés a été étudiée par Bonchio en 2006.<sup>[140]</sup> Les réactions étaient menées pendant 25 à 50 minutes dans l'acétonitrile à des températures très élevées (120°C), sous micro-ondes. Ces conditions très dures ont permis la conversion du cyclooctène en son époxyde par le peroxyde d'hydrogène avec des conversions généralement élevées (de 54 à 99% selon les POMs). Les réactions ont également été menées sur d'autres substrats à l'aide de  $[\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}(\text{PhPO})_2]^{4-}$  et ont conduit à de très bonnes conversions : alcènes linéaires (50-99 %), alcools linéaires (59-99 %), cétones cycliques (62 et 75 %), sulfures (> 99 %). Ces catalyseurs présentent donc une activité catalytique relativement importante. La stabilité du catalyseur  $[\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}(\text{PhPO})_2]^{4-}$  a été vérifiée à la fin des réactions de catalyse.

Ainsi, les études catalytiques et théoriques ont montré que le site actif de  $[\gamma\text{-H}_4\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{4-}$  est localisé sur les atomes d'oxygène de la lacune. La fonctionnalisation des POMs lacunaires conduisant au greffage de fonctions organiques sur les atomes d'oxygène nucléophiles de la lacune, la réactivité des POMs fonctionnalisés doit être inférieure à celle de  $[\gamma\text{-H}_4\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{4-}$  qui permet des conversions supérieures à 99 % à 32°C. Les réactivités des POMs fonctionnalisés ayant été étudiées à 120°C, il est probable qu'ils soient faiblement réactifs à température ambiante, ce qui confirme bien la localisation des sites actifs principaux sur les atomes d'oxygène de la lacune. Cependant, le maintien d'une certaine réactivité des POMs fonctionnalisés indique la présence d'un second site réactionnel ou d'une dégradation des POMs hybrides. Bonchio a proposé un mécanisme faisant intervenir des fonctions  $\text{W}=\text{O}$  (non lacunaires) de la structure du POM et qui conduit à la formation de fonctions hydroperoxy en présence de peroxyde d'hydrogène.

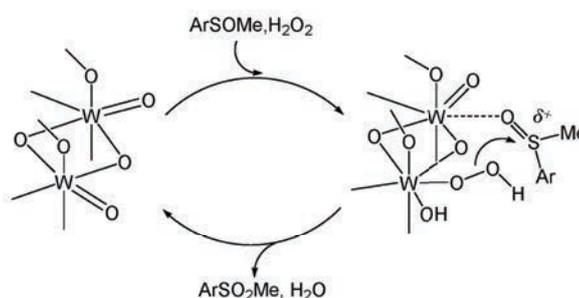


Figure 117 : Mécanisme proposé pour l'oxydation des sulfoxydes par le peroxyde d'hydrogène en présence des POMs hybrides.<sup>[140]</sup> Le mécanisme proposé est semblable pour tous les substrats oxydables.

Cette étude a été poursuivie en 2007 par les mêmes auteurs, en utilisant cette fois des liquides ioniques comme milieu réactionnel. Toujours en utilisant des micro-ondes, les conversions d'époxydation des alcènes ont pu être améliorées (de 77 à > 99%) en chauffant seulement à 80°C, en présence de  $[\gamma\text{-H}_4\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{4-}$ . L'amélioration des conversions est attribuée par les auteurs à la présence des liquides ioniques qui captent plus efficacement les micro-ondes que l'acétonitrile.

D'après les auteurs, l'étude de stabilité des POMs hybrides à la fin de la réaction de catalyse indique que la réactivité des POMs hybrides n'est pas due à leur dégradation en espèces réactives, mais à la présence d'un site actif localisé sur les ligands oxo des POMs hybrides. L'utilisation des micro-ondes, et notamment l'amélioration des conversions en utilisant un milieu plus réceptif aux micro-ondes, indique que le site actif postulé est relativement peu réactif. Cependant, la dégradation des POMs fonctionnalisés en espèces peroxotungstiques fortement réactives ne doit pas être écartée.

## 2°) Réactivité des POMs amphiphiles phosphotungstiques

### a) Réactivité de $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{Si})_2\text{O}]^{3-}$

Nous avons d'abord étudié l'activité catalytique du POM  $(\text{TBA})_3[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{Si})_2\text{O}]$  ( $\text{TBA-PW}_{11}\text{-SiC}_n$ ) dans l'acétonitrile pour évaluer sa réactivité pour la réaction d'époxydation du cyclooctène par le peroxyde d'hydrogène à différentes températures et dans quelques solvants organiques. Pour rappel, l'époxyde est la seule espèce détectée.

Solvant	Température (°C)	Conversion (%)
ACN	50	1
	60	1
	70	3
	80	4
AcOtBu	50	0
MTBE	50	0
Ethanol	50	0

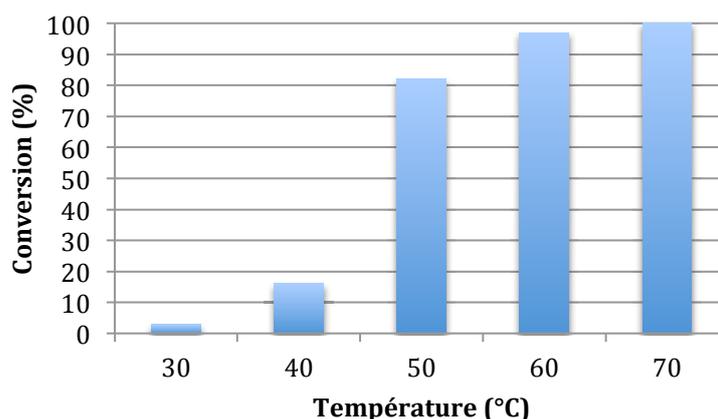
Tableau 9 : Conversion du cyclooctène par l'eau oxygénée en fonction du solvant utilisé. Cyclooctène (1 mmol),  $\text{H}_2\text{O}_2$  50% (1,2 mmol), Catalyseur  $\text{TBA-PW}_{11}\text{-SiC}_{12}$  (0,01 mmol), Solvant (6 mL), Durée = 4 heures.

Les conversions de la réaction d'époxydation du cyclooctène sont très faibles voire nulles quels que soient les températures ou les solvants étudiés. Ainsi, les POMs amphiphiles à base de  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{Si})_2\text{O}]^{3-}$  ne sont pas capables de catalyser de façon efficace la réaction d'époxydation du cyclooctène dans les conditions utilisées. Néanmoins, il est intéressant de noter que Hill a comparé l'activité catalytique des POMs  $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$  et  $\text{Na}_7[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$ .<sup>[163]</sup> Cette étude montre d'une part que ces deux POMs se dégradent en espèce d'Ishii-Venturello, et d'autre part que les conversions obtenues lors de l'époxydation du cyclooctène en milieu biphasique sont très proches (78% pour  $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ , 66% pour  $\text{Na}_7[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$ ). Ainsi, le POM  $(\text{TBA})_3[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{Si})_2\text{O}]$  ne catalysant pas la réaction d'époxydation du cyclooctène, il est raisonnable de penser qu'il ne se dégrade pas en espèce d'Ishii-Venturello. La fonctionnalisation du squelette phosphotungstique par les groupements organosilylés

semble avoir permis la stabilisation du POM. Ainsi, afin de se concentrer sur les catalyseurs plus intéressants, l'étude des catalyseurs  $(TBA)_3[PW_{11}O_{39}(C_nH_{2n+1}Si)_2O]$  n'a pas été poursuivie au-delà de ces quelques expériences préliminaires.

*b) Réactivité de  $[PW_9O_{34}(C_nH_{2n+1}PO)_2]^{5-}$*

L'activité catalytique du POM  $(TMA)_3Na_2[PW_9O_{34}(C_nH_{2n+1}PO)_2]$  dans l'acétonitrile a été étudiée après quatre heures de réaction à différentes températures en présence de 2,0 équivalents de  $H_2O_2$ .



Graphique 2 : Conversion du cyclooctène par l'eau oxygénée en fonction de la température utilisée. Cyclooctène (1 mmol),  $H_2O_2$  50% (2,0 mmol), Catalyseur TMA-PW<sub>9</sub>-PC<sub>12</sub> (0,01 mmol), Acétonitrile (6 mL). Température = 30-70°C, Durée = 4 heures.

À partir de 50°C, les activités catalytiques observées avec ce catalyseur sont fortes. Néanmoins, s'agissant d'un POM phosphotungstiques, il est nécessaire de vérifier sa stabilité avant de l'étudier plus en détail. Ainsi, nous avons étudié la réaction entre TBA-PW<sub>9</sub>-PC<sub>12</sub> et  $H_2O_2$  (125 équivalents) dans l'acétonitrile à 60°C, sans substrat organique à oxyder. En fin de réaction, le milieu réactionnel a été concentré et analysé par RMN  $^{31}P$  { $^1H$ } dans l'acétonitrile deutéré.

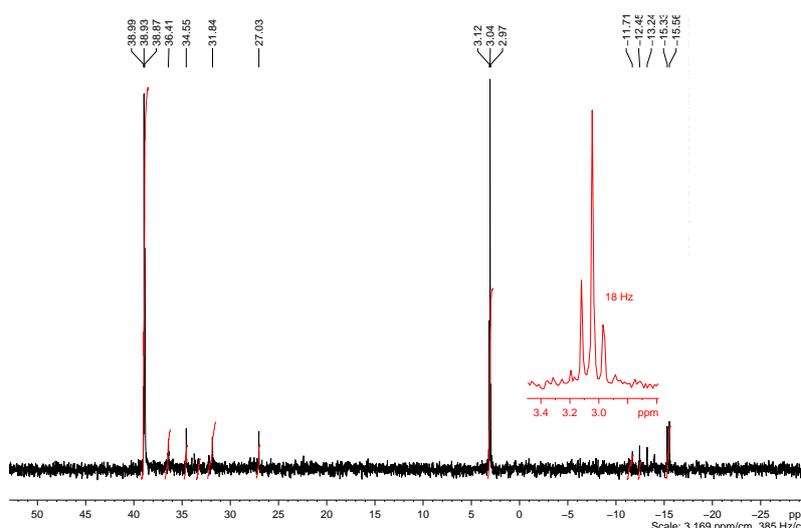


Figure 118 : Spectre RMN  $^{31}P$  { $^1H$ } de la réaction entre 1 équivalent de TBA-PW<sub>9</sub>-PC<sub>12</sub> et 125 équivalents de  $H_2O_2$  à 60°C pendant 2 heures.

Un pic est présent vers 3 ppm avec une constante de couplage  ${}^2J_{W,P} = 18$  Hz. Ce signal est décrit dans la littérature comme correspondant à une espèce d'Ishii-Venturello  $[\text{PO}_4\{\text{WO}(\text{O}_2)_2\}_4]^{3-}$ .<sup>[163]</sup> De plus, les deux signaux attribuables à l'espèce  $[\text{PW}_9\text{O}_{34}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{PO})_2]^{5-}$  ( $\text{PO}_4$  central du POM vers -13 ppm et P-R des phosphonates vers 30 ppm) ne sont plus présents mais plusieurs signaux sont observés avec des déplacements chimiques décalés de plusieurs ppm par rapport à ceux du précurseur. Ces signaux signifient que le POM hybride s'est dégradé pour former un peroxométallate agissant comme catalyseur, et d'autres espèces non-identifiées. D'autres réactions ont été menées à différentes températures en utilisant le POM étudié par Bonchio ( $[\text{PW}_9\text{O}_{34}(\text{PhPO})_2]^{5-}$ ) et en ajoutant du cyclooctène. Tous les tests effectués conduisaient à des spectres de RMN  ${}^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  similaires, même à 32°C.

Par ailleurs, l'activité catalytique de ce catalyseur a été testée dans les solvants déjà utilisés précédemment.

Solvant	Conversion (%)
MTBE	41
AcOtBu	68
Toluène	8
DMF	1
2-m-THF	1
Acétone	1
ACN	19
EtOH	38
H <sub>2</sub> O	4

Tableau 10 : Conversion du cyclooctène par l'eau oxygénée en fonction du solvant utilisé. Cyclooctène (1 mmol), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 50% (1,2 mmol), Catalyseur TMA-PW<sub>9</sub>-PC<sub>12</sub> (0,01 mmol), Solvant (6 mL). Température = 50°C, Durée = 4 heures.

Une activité convenable est observée dans le méthyl tertbutyl éther, l'acétate de tertbutyl et l'éthanol, alors que les autres solvants semblent moins adaptés pour la catalyse d'oxydation du cyclooctène. Cependant, le POM amphiphile TMA-PW<sub>9</sub>-PC<sub>12</sub> se dégradant en solution, il n'est pas possible de savoir s'il possède lui-même une activité catalytique.

Les hybrides basés sur les phosphotungstates phosphonylés ne sont pas suffisamment stables en présence de peroxyde d'hydrogène. La fonction organique est aisément décrochée et la partie phosphotungstique se réarrange pour conduire à des espèces d'Ishii-Venturello catalytiquement actives. En outre, le phosphotungstate silylé étudié ne possède aucune activité catalytique. Le but du projet étant d'effectuer de la catalyse en milieu organisé par des POMs amphiphiles (non-dégradés), ces deux familles de POMs amphiphiles n'ont pas été étudiées plus en détail dans la suite de ce travail de recherche.

### 3°) Réactivité des POMs amphiphiles silicotungstiques

Cette partie décrit des expériences de catalyse effectuées à l'aide des POMs amphiphiles  $[\text{SiW}_9\text{O}_{34}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{PO})_2]^{6-}$  et  $[\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{PO})_2]^{4-}$ . Les formes abrégées Na-SiW<sub>9</sub>-PC<sub>n</sub> et K-SiW<sub>10</sub>-PC<sub>n</sub> sont préférentiellement utilisées pour plus de clarté. L'influence de la présence d'eau, de la longueur des chaînes et des contre-ions sur les réactivités a été étudiée. En outre, les deux catalyseurs Na-SiW<sub>9</sub>-PC<sub>8</sub> et K-SiW<sub>10</sub>-PC<sub>12</sub> sont comparés entre eux afin de comprendre leurs réactivités pour l'oxydation du

cyclooctène et d'un sulfure. Notamment, l'influence du nombre d'atomes d'oxygène de la lacune disponibles sera discutée. Cette étude comparée permet de donner des indications quant à l'emplacement des sites actifs des catalyseurs.

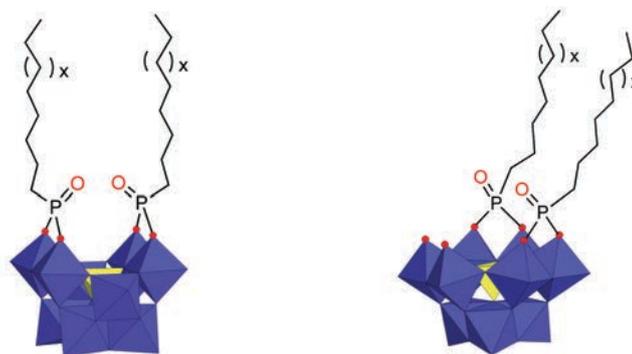
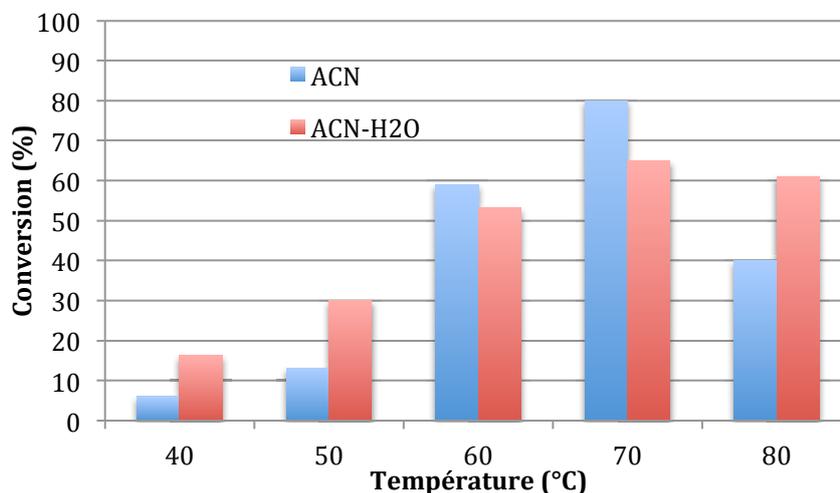


Figure 119 : Représentations polyédriques des POMs amphiphiles  $[\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{PO})_2]^{4+}$  (gauche) et  $[\text{SiW}_9\text{O}_{34}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{PO})_2]^{6-}$  (droite).

### a) Influence de l'ajout d'eau

D'abord, afin de vérifier si ces systèmes pourraient être utilisés pour effectuer de la catalyse dans des milieux organisés contenant de l'eau, les réactivités des POMs  $[\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}(\text{RPO})_2]^{4+}$  et  $[\text{SiW}_9\text{O}_{34}(\text{RPO})_2]^{6-}$  ont été étudiées au sein d'un mélange eau-acétonitrile.

Les conversions à différentes températures ont été analysées après quatre heures de réactions en présence du sel de tétraméthylammonium  $(\text{TMA})_{3,5}\text{Na}_{2,5}[\text{SiW}_9\text{O}_{34}(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{PO})_2]$  ( $\text{TMA-SiW}_9\text{-PC}_{10}$ ), dans l'acétonitrile pur, et dans un mélange  $\text{H}_2\text{O-ACN}$  contenant 17% d'eau.



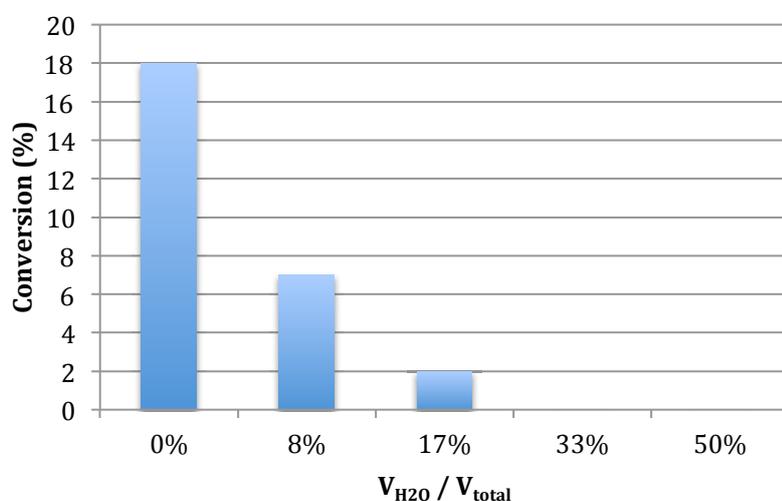
Graphique 3 : Conversion du cyclooctène par l'eau oxygénée en fonction de la température. Cyclooctène (1 mmol),  $\text{H}_2\text{O}_2$  50% (1,2 mmol), Catalyseur  $\text{TMA-SiW}_9\text{-PC}_{10}$  (0,01 mmol),  $\text{ACN}/\text{H}_2\text{O}$  0,83/0,17 ( $V_{\text{total}} = 6 \text{ mL}$ ). Température = 40-80°C, Durée = 4 heures.

L'activité catalytique de ce POM fonctionnalisé n'est pas fortement perturbée par la présence d'eau. La fonctionnalisation des POMs lacunaires semble préserver la réactivité du catalyseur  $\text{TMA-SiW}_9\text{-PC}_{10}$  en présence d'eau. Ainsi, contrairement au POM bilacunaire  $[\gamma\text{-H}_4\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{4+}$ , il paraît possible d'utiliser ces catalyseurs amphiphiles pour effectuer de la catalyse dans des milieux organisés contenant de l'eau

(émulsion, microémulsion, ...). Cependant, les températures relativement élevées nécessaires pour effectuer des réactions catalytiques avec des rendements maximum posent la question de la stabilité de tels systèmes réactionnels. En effet, les émulsions, et plus encore les microémulsions, sont très sensibles à des paramètres physico-chimiques comme la température, la salinité et le pH.

Remarque : la baisse de la réactivité est attribuée à une dégradation du catalyseur. Ce phénomène est général avec les catalyseurs étudiés dans ce chapitre. Le chapitre 4 décrit des études de stabilité des POMs amphiphiles qui montrent leur dégradation dans l'eau en chauffant.

Par ailleurs, l'influence de l'ajout d'eau sur les réactions réalisées dans l'acétonitrile en présence de  $K_3H[\gamma-SiW_{10}O_{36}(C_{12}H_{25}PO)_2]$  ( $K-SiW_{10}-PC_{12}$ ) a été évaluée. Ce POM étant soluble dans l'eau et dans l'acétonitrile, aucune précipitation n'a été observée, quelle que soit la quantité d'eau ajoutée.



Graphique 4 : Conversion du cyclooctène par l'eau oxygénée en fonction de la quantité d'eau incorporée. Cyclooctène (1 mmol),  $H_2O_2$  50% (1,0 mmol), Catalyseur  $K-SiW_{10}-PC_{12}$  (0,01 mmol), Mélange acétonitrile / eau ( $V_{total} = 6$  mL). Température = 50°C, Durée = 4 heures.

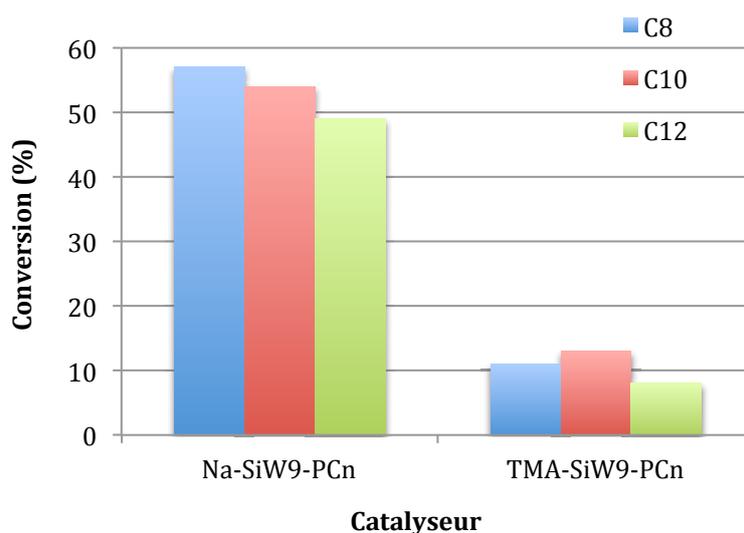
Manifestement, l'ajout d'eau a une influence significative sur la réactivité du POM fonctionnalisé puisque dès 33% d'eau incorporée, la conversion est totalement nulle. En raison de la solubilité totale de tous les constituants, la perte de réactivité ne peut pas être due à un mauvais transfert de matière comme dans le cas d'un mélange biphasique. Par conséquent, il y a probablement une désactivation du catalyseur en présence d'une grande quantité d'eau.

Les études catalytiques menées sur les composés  $[\gamma-H_4SiW_{10}O_{36}]^{4-}$  et  $K-SiW_{10}-PC_{12}$  utilisés pour l'époxydation du cyclooctène par le peroxyde d'hydrogène dans l'acétonitrile en présence d'eau ont montré une chute drastique de la réactivité. Ces résultats signifient que les deux sites actifs proposés par Mizuno et par Bonchio sont inactivés en présence d'eau. Cette baisse d'activité des POMs en présence d'eau peut être expliquée par leur encapsulation dans une coquille d'eau qui limite l'accès des substrats organiques au catalyseur.

### b) Influence de la longueur de la chaîne et du contre-ion

Les activités catalytiques en phase hétérogène dans l'acétate d'éthyl de plusieurs sels d'alkylammonium du POM  $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{8-}$  ont été étudiées par Mizuno sur des solides possédant comme contre-ions du tétraméthylammonium (TMA), du tétrapropylammonium (TPrA), du tétrabutylammonium (TBA) et du tétrapentylammonium (TPA).<sup>[164]</sup> Les réactions ont été menées dans l'acétate d'éthyl et la nature des contre-ions a montré une influence déterminante sur l'activité catalytique de ces POMs. En effet, pour l'époxydation du 1-hexène, lorsque les contre-ions ont des chaînes courtes (C1 ou C3), les catalyseurs hétérogènes possèdent des réactivités faibles (respectivement 1 et 19 %), alors que les catalyseurs dotés de contre-ions à chaînes plus longues (C4 et C5) ont des réactivités catalytiques beaucoup plus importantes (respectivement 92 et 94 %). Des études d'adsorption-désorption ont montré que les POMs dotés de contre-ions à chaînes longues sont plus poreux, ce qui semble faciliter la pénétration des réactifs dans le coeur du catalyseur et améliore donc leurs activités catalytiques. La nature des contre-ions joue donc un rôle crucial dans l'étude de la réactivité catalytique des POMs en phase hétérogène.

Des réactions de catalyse ont été effectuées avec différents catalyseurs à base de  $[\text{SiW}_9\text{O}_{34}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{PO})_2]^{6-}$  en faisant varier la longueur des chaînes d'une part, et le contre-ion d'autre part.



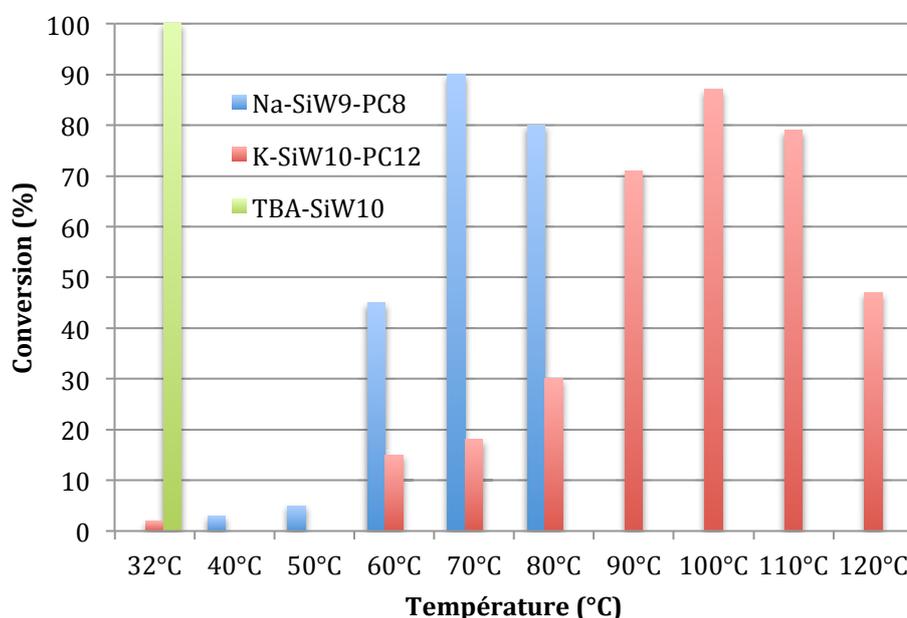
Graphique 5 : Conversion du cyclooctène par l'eau oxygénée en fonction de la longueur de la chaîne et du contre-ion du catalyseur. Cyclooctène (1 mmol),  $\text{H}_2\text{O}_2$  50% (2,0 mmol), Catalyseurs (0,01 mmol), ACN (6 mL). Température = 60°C, Durée = 4 heures.

Ce graphique montre que la longueur de la chaîne n'a pas d'influence notable sur l'activité du catalyseur. Ce résultat était plutôt attendu dans la mesure où la solubilité de ces molécules amphiphiles dans les solvants organiques polaires varie peu pour des chaînes en C<sub>8</sub>, en C<sub>10</sub> et ou en C<sub>12</sub>. Par ailleurs, une différence d'un facteur 5 entre les activités des POMs en sel de sodium et ceux en sel de tétraméthylammonium (TMA) est visible. Ainsi, le contre-ion semble jouer un rôle important dans l'activité catalytique et c'est peut-être la raison pour laquelle  $(\text{TBA})_x\text{H}_y[\text{SiW}_9\text{O}_{34}]$  ( $x + y = 10$ ) ne montre pas d'activité catalytique.<sup>[127]</sup> La raison de cette absence de réactivité de  $(\text{TBA})_x\text{H}_y[\text{SiW}_9\text{O}_{34}]$  n'est pas expliquée, mais elle pourrait être due à un réarrangement d'un POM trilacunaire peu stable en solution en présence de peroxyde d'hydrogène. L'étude des activités catalytiques de TBA-SiW<sub>9</sub>-PC<sub>n</sub> permettrait d'approfondir l'influence du contre-ion sur la réactivité de ce POM amphiphile.

*c) Influence du nombre d'atomes d'oxygène lacunaires sur la réactivité des POMs fonctionnalisés*

Les études expérimentales et théoriques ont mis en évidence le rôle fondamental des atomes d'oxygène de la lacune pour les réactivités des POMs lacunaires. Ainsi, les deux POMs amphiphiles  $K\text{-SiW}_{10}\text{-PC}_n$  et  $\text{Na-SiW}_9\text{-PC}_n$  sont en mesure d'apporter une contribution à l'étude du site actif des catalyseurs. En effet,  $K\text{-SiW}_{10}\text{-PC}_n$  ne possède plus d'atome d'oxygène sur la lacune donc sa réactivité devrait donc être beaucoup plus faible que celle de  $[\gamma\text{-H}_4\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{4+}$ .  $\text{Na-SiW}_9\text{-PC}_n$  possède deux atomes d'oxygène sur la lacune donc sa réactivité devrait être intermédiaire entre celles des deux autres POMs.

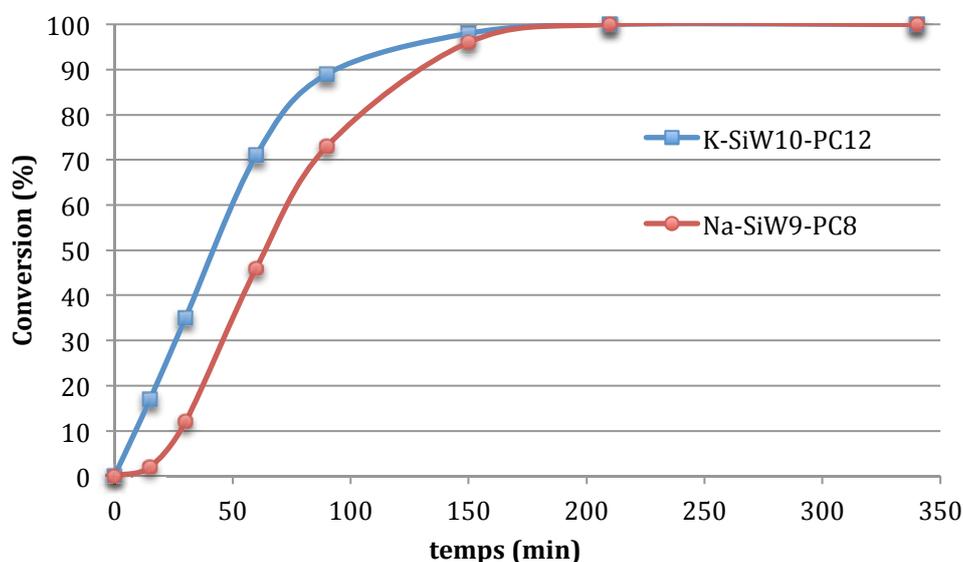
Dans un premier temps, nous avons étudié l'activité catalytique des deux POMs amphiphiles  $[\text{SiW}_9\text{O}_{34}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{PO})_2]^{6-}$  et  $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{PO})_2]^{4+}$  dans l'acétonitrile en faisant varier la température de réaction, toutes choses égales par ailleurs. La conversion obtenue à 32°C en utilisant  $(\text{TBA})_4[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{H}_2\text{O})_2]^{4+}$  ( $\text{TBA-SiW}_{10}$ ) est également indiquée.



*Graphique 6 : Conversion du cyclooctène par l'eau oxygénée en fonction de la température et du catalyseur. Cyclooctène (1 mmol),  $\text{H}_2\text{O}_2$  50% (2,0 mmol), Catalyseurs (0,01 mmol), ACN (6 mL). Durée = 4 heures. (Vert :  $(\text{TBA})_4[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{H}_2\text{O})_2]$ , Bleu :  $\text{Na-SiW}_9\text{-PC}_8$ , Rouge :  $\text{K-SiW}_{10}\text{-PC}_{12}$ ).*

Ce graphique montre que le greffage de fonctions R-P(O) sur les atomes d'oxygène nucléophiles de la lacune diminue très fortement l'activité catalytique des POMs. En effet,  $(\text{TBA})_4[\text{SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{H}_2\text{O})_2]^{4+}$  conduit à une conversion supérieure à 99% à 32°C, alors que  $\text{Na-SiW}_9\text{-PC}_8$  et  $\text{K-SiW}_{10}\text{-PC}_{12}$  montrent des conversions comparables de 90%, respectivement à 70°C et à 100°C. En outre, la conversion de  $\text{K-SiW}_{10}\text{-PC}_{12}$  à 32°C n'est que de 2% et celle de  $\text{Na-SiW}_9\text{-PC}_8$  à 40°C est de 3%. Ces résultats confirment l'hypothèse de Mizuno selon laquelle les atomes d'oxygène de la lacune de  $(\text{TBA})_4[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{H}_2\text{O})_2]$  sont les sites actifs de la catalyse d'oxydation. Ainsi, la réactivité supérieure de  $\text{Na-SiW}_9\text{-PC}_8$  par rapport à  $\text{K-SiW}_{10}\text{-PC}_{12}$  peut être expliquée par la présence de deux atomes d'oxygène non-fonctionnalisés.

Par ailleurs, la conversion du cyclooctène en son époxyde par les deux POMs hybrides étudiés a été suivie dans le temps. Pour cela, les températures donnant les conversions les plus élevées ont été utilisées, à savoir 70°C et 100°C, respectivement, pour les dérivés Na-SiW<sub>9</sub>-PC<sub>8</sub> et K-SiW<sub>10</sub>-PC<sub>12</sub>.



Graphique 7 : Suivi dans le temps de la conversion du cyclooctène par l'eau oxygénée pour deux catalyseurs. Cyclooctène (1 mmol), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 50% (2,0 mmol), Catalyseurs (0,01 mmol), ACN (6 mL). (Bleu : catalyseur K-SiW<sub>10</sub>-PC<sub>12</sub>, T = 100°C. Rouge : catalyseur Na-SiW<sub>9</sub>-PC<sub>8</sub>, T = 70°C).

Les deux profils du graphique ci-dessus sont relativement similaires. Cependant, il existe une légère période d'induction avec le catalyseur à base de {SiW<sub>9</sub>} alors que la conversion est linéaire dès l'origine pour le catalyseur à base de {SiW<sub>10</sub>}. Par ailleurs, la similarité des cinétiques pour ces deux réactions est réelle malgré une différence de température de 30°C, ce qui confirme la plus forte réactivité du catalyseur Na-SiW<sub>9</sub>-PC<sub>8</sub> et valide donc le mécanisme de Mizuno impliquant les atomes d'oxygène de la lacune dans le cycle catalytique. Cette absence de période d'induction importante semblerait indiquer que les POMs amphiphiles sont bien les espèces catalytiques. La dégradation très rapide des POMs hybrides est également une possibilité, notamment en raison des températures élevées utilisées. Ainsi, les deux atomes d'oxygène non-fonctionnalisés du composé Na-SiW<sub>9</sub>-PC<sub>8</sub> sont probablement le site actif de la réaction de catalyse d'oxydation.

#### • Optimisation du système catalytique

L'efficacité du catalyseur Na-SiW<sub>9</sub>-PC<sub>8</sub> a ensuite été étudiée en diminuant sa concentration. Habituellement, les tests sont menés en utilisant 1% de catalyseur par rapport au substrat organique. En diminuant la quantité de catalyseur, il a été possible d'augmenter le Turn-Over Number (TON) jusqu'à une valeur de 840 au bout d'un seul cycle de réaction.

$n_{\text{catalyseur}} (\mu\text{mol})$	$[\text{catalyseur}]/[\text{substrat}]$	Conversion (%)	TurnOver Number
10	1 %	100	> 100
2	0,2 %	96	480
0,5	0,05 %	42	840
0,1	0,01 %	6	600

Tableau 11 : Conversion du cyclooctène par l'eau oxygénée en fonction de la concentration en catalyseur. Cyclooctène (1 mmol),  $\text{H}_2\text{O}_2$  50% (2,0 mmol), Catalyseur Na-SiW<sub>9</sub>-PC<sub>8</sub>, Acétonitrile (6 mL). Température = 70°C, Durée = 6 heures.

Afin de vérifier l'influence de la concentration des réactifs sur la conversion et sur les TON, des tests catalytiques ont été effectués en diminuant la quantité de solvant. Pour cette étude, nous avons utilisé 0,05% de catalyseur.

$V_{\text{acétonitrile}} (\text{mL})$	$[\text{réactifs}] (\text{mol/L})$	Conversion (%)	TON
6 mL	0,167	42	840
3 mL	0,333	61	1220
1,2 mL	0,833	92	1840

Tableau 12 : Conversion du cyclooctène par l'eau oxygénée en fonction de la concentration en réactifs. Cyclooctène (1 mmol),  $\text{H}_2\text{O}_2$  50% (2,0 mmol), Catalyseur Na-SiW<sub>9</sub>-PC<sub>8</sub> (0,083 mmol/L), Acétonitrile (6 – 3 – 1,2 mL). Température = 70°C, Durée = 6 heures.

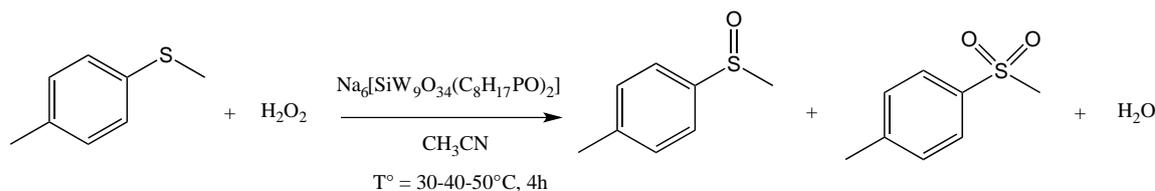
Ces expériences montrent clairement qu'une concentration du milieu réactionnel est associée à une augmentation significative de l'activité du catalyseur, puisqu'avec 0,05% de catalyseur par rapport au substrat, il a été possible d'atteindre 92% de conversion et un TON de 1840 en six heures à 70°C, ce qui indique que la performance du système peut être améliorée. Le rechargement répété des systèmes catalytiques en réactifs (cyclooctène +  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) permettrait d'étudier la stabilité dans le temps des catalyseurs et le nombre maximum de cycles catalytiques avant dégradation, ce qui est une donnée fondamentale pour l'industrialisation éventuelle d'une réaction catalytique.

Cependant, les TOF (*Turn-Over Frequency*) sont plus importants que les TON pour déterminer l'efficacité des catalyseurs. Les TOF sont déterminés à partir des suivis dans le temps de la conversion du substrat à oxyder. Ces TOF ont été déterminées pour Na-SiW<sub>9</sub>-PC<sub>8</sub> et K-SiW<sub>10</sub>-PC<sub>12</sub> à l'aide du Graphique 7. Ces deux composés donnent un TOF d'environ 70 cycles.h<sup>-1</sup>, respectivement à 70°C et 100°C.

#### d) Réaction d'oxydation des sulfures

La catalyse d'oxydation des sulfures est importante à étudier car elle permet d'éliminer les molécules soufrées présentes dans les fractions pétrolières. Les tests d'oxydation ont été menés sur un exemple de sulfure à oxyder : le 4-méthyl(thioanisole). Les sulfures étant des molécules relativement aisées à oxyder, les réactions ont été menées à températures plutôt douces. Les produits d'oxydation des sulfures sont d'une part les sulfoxydes (S=O) et d'autre part les sulfones (S(=O)<sub>2</sub>). Les tests de catalyse ont été menés avec les catalyseurs Na-SiW<sub>9</sub>-PC<sub>8</sub> et K-SiW<sub>10</sub>-PC<sub>12</sub>.

### Na-SiW<sub>9</sub>-PC<sub>8</sub>



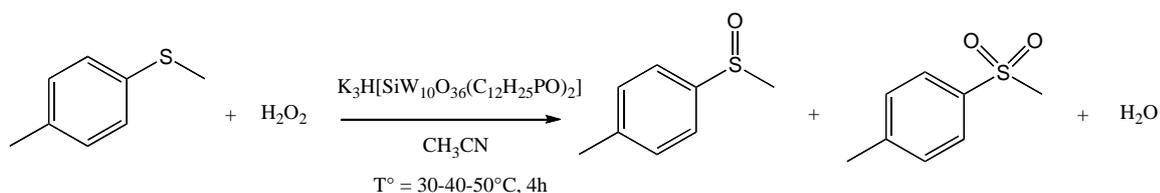
Température (°C)	Conversion (%)	Sélectivité sulfoxyde (%)
30	74	92
40	81	83
50	97	81

Tableau 13 : Conversions du sulfure modèle par l'eau oxygénée en fonction de la température. 4-méthyl(thioanisole) (1 mmol), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 25% (1,0 mmol), Catalyseur Na-SiW<sub>9</sub>-PC<sub>8</sub> (0,01 mmol), ACN (6 mL). Température = 30-50°C, Durée = 4 heures.

Ce tableau montre que ce catalyseur est très performant puisqu'à 50°C pendant quatre heures, une conversion de 97% avec 1,0 équivalent d'eau oxygénée est observée. Cependant, si les conversions augmentent avec la température jusqu'à obtenir une conversion quasiment totale, les sélectivités envers le sulfoxyde ont, elles, tendance à diminuer. Par ailleurs, en raison de la forte sensibilité des sulfures à l'oxydation, des réactions de contrôle ont été effectuées pour les trois températures, en absence de catalyseur d'une part, et en absence d'eau oxygénée d'autre part. Sans catalyseur, les conversions sont très faibles (< 5%), tandis que sans H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, les conversions semblent nulles (< 1%). Ces tests montrent donc que l'eau oxygénée et le catalyseur sont indispensables pour oxyder efficacement les sulfures.

### • K-SiW<sub>10</sub>-PC<sub>12</sub>

Une étude similaire a été réalisée en utilisant le POM K-SiW<sub>10</sub>-PC<sub>12</sub>. Ce catalyseur est plutôt efficace pour oxyder les sulfures puisqu'une conversion de 91% à 50°C est obtenue. Par ailleurs, les sélectivités envers le sulfoxyde sont très élevées, même à 50°C. Ce catalyseur est donc également plutôt performant pour l'oxydation du sulfure étudié.



Température (°C)	Conversion (%)	Sélectivité sulfoxyde (%)
30	55	98
40	84	94
50	91	92

Tableau 14 : Conversions du sulfure modèle par l'eau oxygénée en fonction de la température. 4-méthyl(thioanisole) (1 mmol), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 25% (1,0 mmol), Catalyseur K-SiW<sub>10</sub>-PC<sub>12</sub> (0,01 mmol), ACN (6 mL). Température = 30-50°C, Durée = 4 heures.

Ainsi, le sulfure étudié a pu être efficacement oxydé en utilisant deux POMs différents : Na<sub>6</sub>[SiW<sub>9</sub>O<sub>34</sub>(C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>PO)<sub>2</sub>] et K<sub>3</sub>H[SiW<sub>10</sub>O<sub>36</sub>(C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>PO)<sub>2</sub>]. Les conversions sont très bonnes puisqu'elles

ont atteint jusqu'à 97% à 50°C avec seulement 1,0 équivalent d'eau oxygénée. Cependant, si les conversions augmentent avec la température, il est notable que les sélectivités envers le sulfoxyde, quant à elles, diminuent. Enfin, le catalyseur  $K_3H[SiW_{10}O_{36}(C_{12}H_{25}PO)_2]$  possède une activité catalytique satisfaisante, mais inférieure à celle du catalyseur  $Na_6[SiW_9O_{34}(C_8H_{17}PO)_2]$  qui possède deux atomes d'oxygène libres sur la lacune. Cette étude permet donc de confirmer l'importance des atomes d'oxygène libres de la lacune pour la réactivité des catalyseurs à base de POMs amphiphiles dans l'acétonitrile.

## Discussion-conclusion

Les études de catalyse d'oxydation du cyclooctène par l'eau oxygénée dans l'acétonitrile ont permis de démontrer que les POMs phosphotungstiques étudiés ne sont pas des candidats pertinents pour la catalyse d'oxydation des substrats organiques. En effet, le catalyseur TMA-PW<sub>9</sub>-PC<sub>n</sub> possède une activité catalytique correcte, mais elle est due à la dégradation du POM et à la formation d'une espèce catalytique bien connue : l'espèce d'Ishii-Venturello.

Par ailleurs, les silicotungstates étudiés sont, eux, beaucoup plus actifs. En effet, la présence de cet atome de silicium augmente la stabilité du POM et empêche la formation d'espèces catalytiques secondaires. En outre, il ne semble pas exister, au mieux de notre connaissance, d'analogues au silicium de l'espèce d'Ishii-Venturello.

Enfin, l'utilisation des deux espèces hybrides phosphonylées basées sur les fragments silicotungstiques {SiW<sub>9</sub>} et {SiW<sub>10</sub>} (Na-SiW<sub>9</sub>-PC<sub>8</sub> et K-SiW<sub>10</sub>-PC<sub>12</sub>) a permis de mettre en évidence le rôle important des atomes d'oxygène de la lacune sur l'activité catalytique des POMs hybrides. Cette étude a permis de confirmer le mécanisme de Mizuno selon lequel deux des quatre atomes d'oxygène de la lacune sont les sites actifs probables de la catalyse d'oxydation. Des conversions élevées ont pu être atteintes dans l'acétonitrile pour l'oxydation du cyclooctène et du 4-méthyl(thioanisole). Les résultats semblent indiquer que le site actif est le même pour l'oxydation des alcènes et des sulfures.

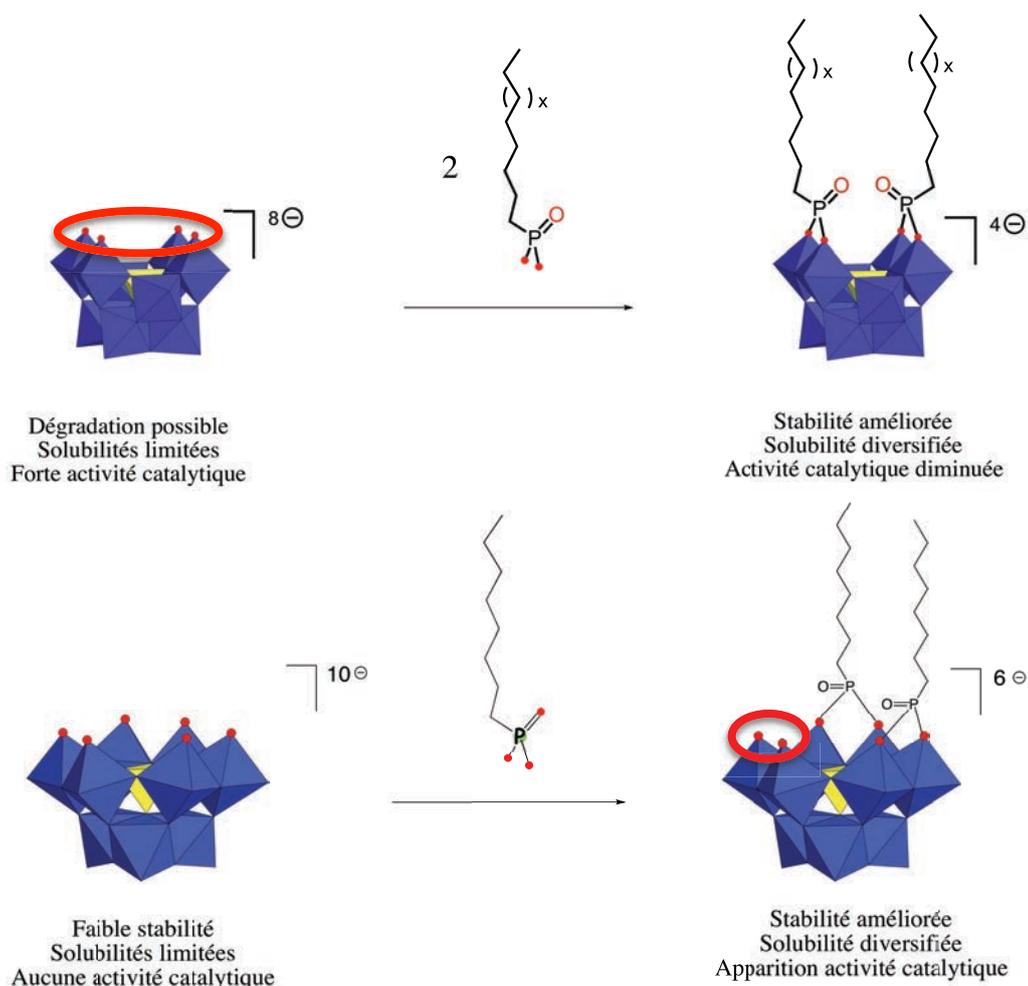


Figure 120 : Représentation schématique de l'influence de la fonctionnalisation sur les sites actifs supposés (entourés en rouge) des catalyseurs à base de  $\{\text{SiW}_{10}\}$  (haut) et de  $\{\text{SiW}_9\}$  (bas).

Le travail pourrait être poursuivi par des études avancées de cinétique et de mécanisme avec l'appui d'études de modélisations. Cependant, les réactivités de ces composés fonctionnalisés étant plus faibles que celles de  $[\gamma\text{-H}_4\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{4+}$ , de telles études ne semblent pas pertinentes. Malgré tout, le travail présenté est la première étude cohérente réalisée avec attention de l'activité catalytique d'espèces hybrides dans un solvant classique tel que l'acétonitrile. Nous avons également prouvé que l'eau réduit très fortement la réactivité des catalyseurs à base de POMs hybrides. Le greffage de chaînes organiques sur des POMs lacunaires peut conférer des solubilités accrues et permettre ainsi l'utilisation de solvants plus intéressants que l'acétonitrile.

### III. Réactivité des POMs amphiphiles dans les solvants "verts"

L'étude dans l'acétonitrile est certes intéressante d'un point de vue académique pour comprendre la réactivité des catalyseurs, mais pour rendre plus intéressant le système, il est préférable d'utiliser d'autres solvants réactionnels. En effet, la nocivité de l'acétonitrile rend ces procédés non-industrialisables. Ainsi, nous avons également étudié la réactivité des POMs amphiphiles au sein de divers solvants. Nous avons veillé à choisir des solvants ayant des propriétés très différentes en terme de polarité. Nous avons également choisi d'utiliser quelques solvants dits "verts" car biosourcés (MTBE, AcOtBu). Nous avons concentré l'étude dans les solvants variés aux POMs montrant les meilleures réactivités dans l'acétonitrile, à savoir : Na-SiW<sub>9</sub>-PC<sub>8</sub> et K-SiW<sub>10</sub>-PC<sub>12</sub>. Pour rappel, le substrat à oxyder est le cis-cyclooctène dont l'oxydation ne conduit généralement qu'à la formation de l'époxyde (sélectivité de 100%). Ainsi, le pourcentage de conversion de la réaction correspond au pourcentage d'époxyde.

#### **1°) Réactivité des POMs silicotungstiques phosphonylés dans différents solvants**

Dans le cadre de cette étude, neuf solvants ont été utilisés pour tester des réactions de catalyse d'oxydation du *cis*-cyclooctène par l'eau oxygénée. Ces solvants peuvent être regroupés en trois catégories. Premièrement, les solvants organiques peu miscibles à l'eau et qu'il est donc possible d'utiliser pour former des émulsions ou des microémulsions : l'acétate de tertbutyl, le méthyl tertbutyl éther et le toluène. Deuxièmement, les solvants organiques polaires miscibles à l'eau furent testés pour les comparer à l'acétonitrile : l'acétone, le DMF, l'éthanol et le 2-méthyl-THF. Troisièmement, l'eau a également été étudiée. En raison des faibles volumes d'eau oxygénée utilisés (entre 50 et 100 µL), il existe une seule phase pour tous les solvants, sauf avec le toluène où la miscibilité avec l'eau est trop faible pour permettre l'existence d'une phase unique. Par ailleurs, l'eau est le seul solvant réactionnel dans lequel le cyclooctène n'est pas soluble, ce qui conduit à l'existence de deux phases.

<b>Solvants</b>	<b>Conversions Na-SiW<sub>9</sub>-PC<sub>8</sub></b>	<b>Conversions K-SiW<sub>10</sub>-PC<sub>12</sub></b>
MTBE	64	87
AcOtBu	81	59
Toluène	14	29
DMF	0	1
2-m-THF	0	3
Ethanol	44	24
Acétone	0	0
Acétonitrile	5	7
H <sub>2</sub> O	2	2

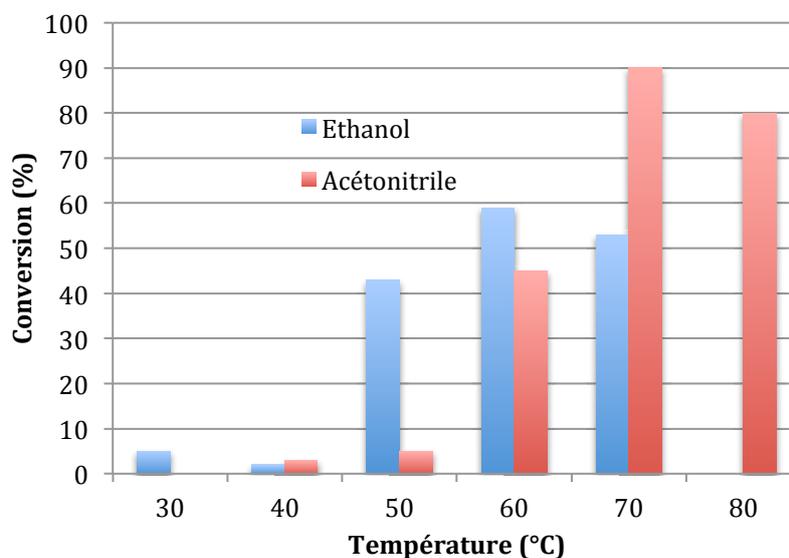
Tableau 15 : Conversions du cyclooctène par l'eau oxygénée en fonction du solvant réactionnel. Cyclooctène (1,0 mmol), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 50% (1,2 mmol), Catalyseurs Na-SiW<sub>9</sub>-PC<sub>8</sub> et K-SiW<sub>10</sub>-PC<sub>12</sub> (0,01 mmol), Solvant (6 mL). Température = 50°C, Durée = 4 heures. Remarque : l'oxydation de l'éthanol n'a pas été observée.

Ce tableau nous permet de dresser quelques tendances. D'abord, les solvants non-miscibles à l'eau donnent de bonnes conversions avec les deux catalyseurs étudiés (Na-SiW<sub>9</sub>-PC<sub>8</sub> et K-SiW<sub>10</sub>-PC<sub>12</sub>), sauf le toluène qui est un moins bon milieu réactionnel. Ensuite, les solvants miscibles à l'eau donnent des conversions très faibles, sauf l'éthanol. La réactivité du cyclooctène dans l'éthanol est étonnante dans la mesure où les alcools peuvent être oxydés par certains POMs. Après, l'eau n'est pas un milieu réactionnel permettant d'oxyder efficacement le cyclooctène. Enfin, l'une des conclusions les plus importantes apportée par ces résultats est la faible réactivité de ces POMs amphiphiles dans l'acétonitrile à 50°C par rapport à l'AcOtBu et le MTBE.

## 2°) Réactivité dans les alcools

Les alcools ne sont pas des solvants réactionnels couramment utilisés pour la catalyse d'oxydation de substrats organiques par l'eau oxygénée catalysée par des POMs car il existe des exemples de réactions d'oxydation des alcools par les POMs.<sup>[137]</sup> Cependant, en raison des résultats satisfaisants de conversion du cyclooctène obtenus dans l'éthanol et de l'absence de produits provenant de l'oxydation du solvant, la réactivité du catalyseur Na-SiW<sub>9</sub>-PC<sub>8</sub> a été étudiée dans l'éthanol puis dans une série de huit alcools linéaires afin de voir l'influence du caractère hydrophobe du solvant sur la réactivité du POM amphiphile.

### a) Réactions en température dans l'éthanol

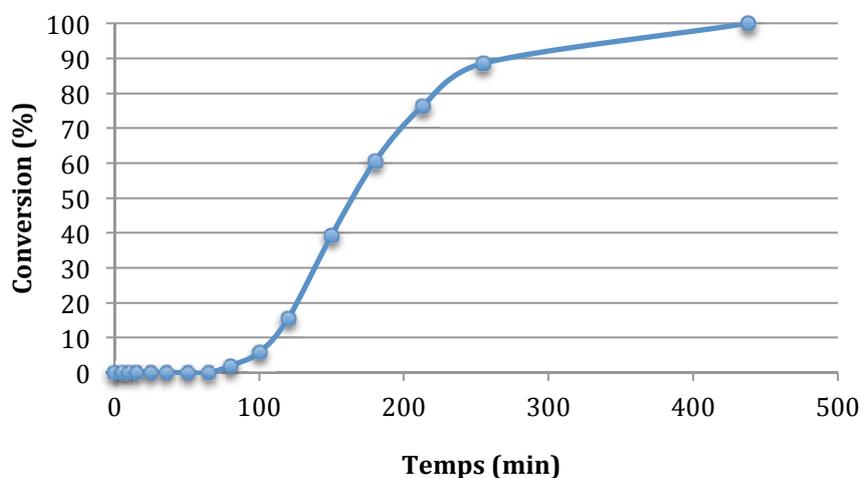


Graphique 8 : Cyclooctène (1 mmol), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 25% (1,2 mmol), Catalyseur Na-SiW<sub>9</sub>-PC<sub>8</sub> (0,01 mmol), Solvant (6 mL). Durée = 4 heures. (Ethanol : bleu, température = 30-70°C ; Acétonitrile : rouge, température = 40-80°C).

La réaction dans l'éthanol démarre à une température légèrement inférieure à celle observée dans l'acétonitrile. Cependant une conversion maximale est atteinte à plus basse température, indiquant que le catalyseur est moins stable à haute température mais plus réactif à basse température dans l'éthanol que dans l'acétonitrile.

### b) Suivi dans le temps dans l'éthanol

La réaction de catalyse amenant une conversion plus forte dans l'éthanol que dans l'acétonitrile à basse température, nous avons effectué le suivi dans le temps de la réaction d'oxydation du cyclooctène par Na-SiW<sub>9</sub>-PC<sub>8</sub> dans l'éthanol.



Graphique 9 : Suivi dans le temps de la conversion du cyclooctène par l'eau oxygénée. Cyclooctène (1 mmol), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 50% (2,0 mmol), Na-SiW<sub>9</sub>-PC<sub>8</sub> (0,01 mmol), Ethanol (6 mL). Température = 50°C.

La réaction de catalyse nécessite une période d'induction d'environ une heure avant de démarrer. L'éthanol est le seul solvant testé qui montre une telle période d'induction. La raison de cette période d'induction n'est pas éclaircie, mais le catalyseur devenant soluble en cours de réaction, il est probable que la réaction entre l'eau oxygénée et le POM introduit permet la formation d'une espèce soluble dans l'éthanol qui catalyse la réaction d'oxydation du cyclooctène par l'eau oxygénée. Une fois le catalyseur formé, la réaction de catalyse démarre et se termine entre quatre et cinq heures plus tard. Cette observation est à rapprocher de ce qui est décrit par Mizuno lors de l'oxydation des alcènes avec le catalyseur (TBA)<sub>4</sub>[ $\gamma$ -SiW<sub>10</sub>O<sub>34</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] : une période d'induction de 60 minutes est nécessaire avant l'oxydation des substrats organiques.<sup>[127]</sup>

### c) Réactions dans les alcools linéaires

En raison de la réactivité relativement importante dans l'éthanol, nous avons décidé d'explorer différents solvants de la famille des alcools linéaires en faisant varier la longueur de la chaîne alkyle. Des réactions ont donc été menées dans des alcools allant du méthanol à l'octanol en utilisant 1,0 équivalent d'eau oxygénée. Ces alcools linéaires ayant des propriétés amphiphiles plus ou moins prononcées selon la longueur de la chaîne, des réactivités différentes sont prévisibles. L'époxyde du cyclooctène a été quantifié dans les différents solvants après quatre heures de réaction. De plus, les solubilités de Na-SiW<sub>9</sub>-PC<sub>8</sub> et la miscibilité observée entre l'eau oxygénée et le solvant sont également indiquées.

Solvant	Conversion (%)	Solubilité POM	Miscibilité H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
méthanol	93	Oui	Oui
éthanol	59	Partielle	Oui
propanol	66	Non	Oui
butanol	66	Non	Oui
pentanol	56	Non	Oui
hexanol	92	Non	Non
heptanol	95	Non	Non
octanol	98	Non	Non

Tableau 16 : Cyclooctène (1 mmol), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 25% (1,0 mmol), Catalyseur Na-SiW<sub>9</sub>-PC<sub>8</sub> (0,01 mmol), Solvant (6 mL).  
Température = 60°C, Durée = 4 heures.

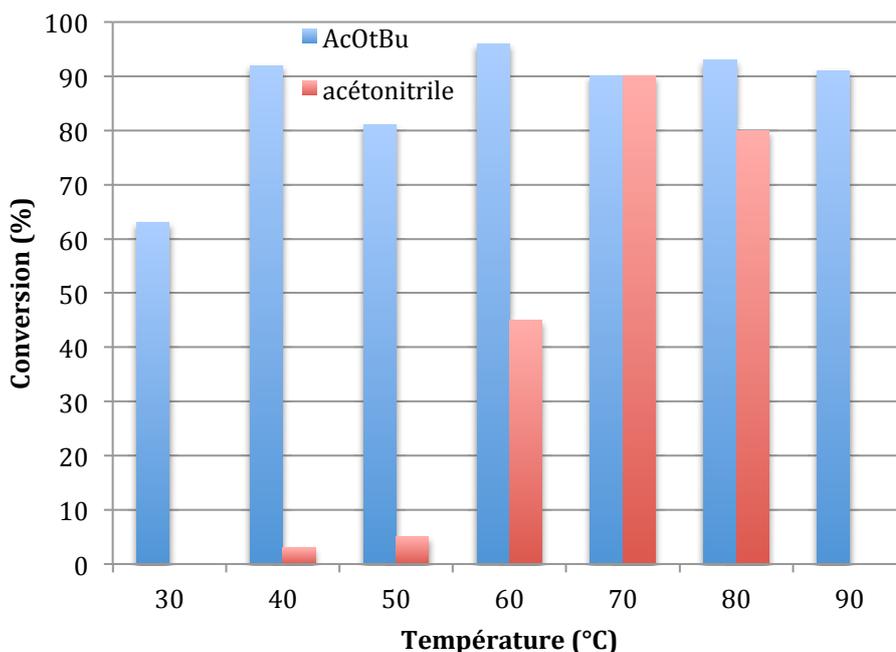
Trois comportements différents peuvent être observés dans ce tableau. D'abord, lorsque le POM est soluble et que l'eau oxygénée est miscible (cas du méthanol), la conversion est très élevée. Ensuite, lorsque le POM n'est pas soluble mais que l'eau oxygénée est miscible (cas de l'éthanol au pentanol), les conversions sont intermédiaires. Ces conversions limitées peuvent être expliquées par une adsorption de l'eau sur les sites actifs du catalyseur induisant son inhibition partielle. Enfin, lorsque le POM n'est pas soluble et que l'eau oxygénée n'est pas miscible (cas de l'hexanol à l'octanol), les conversions redeviennent très élevées. Ce dernier comportement peut être expliqué par la non-miscibilité de l'eau avec les alcools à longue chaîne, ce qui évite l'empoisonnement du catalyseur par l'eau et donc une baisse de la réactivité. Le fait que la réaction soit presque totale malgré l'absence de solubilisation du POM peut signifier que le POM agit probablement comme un catalyseur en phase hétérogène, tel que cela a été décrit par Mizuno dans l'acétate d'éthyl.<sup>[164]</sup>

Remarque : le catalyseur Na-SiW<sub>9</sub>-PC<sub>8</sub> est partiellement soluble dans la réaction de catalyse effectuée dans l'éthanol alors qu'il l'est totalement dans le cas du suivi dans le temps présenté au-dessus. Cette différence est attribuée à la différence de quantité d'eau ajoutée avec le peroxyde d'hydrogène (2,0 équivalents de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pour le suivi dans le temps, 1,0 pour l'étude dans les différents solvants).

### 3°) Réactivité dans deux solvants verts : le MTBE et l'AcOtBu

#### a) Suivi en température

En raison de la forte réactivité observée dans l'acétate de tertbutyl à 50°C, la réactivité du catalyseur Na-SiW<sub>9</sub>-PC<sub>8</sub> a été étudiée dans ce solvant à différentes températures et comparée à celle dans l'acétonitrile. Néanmoins, il faut noter que les quantités d'eau oxygénée ne sont pas identiques dans les deux solvants.

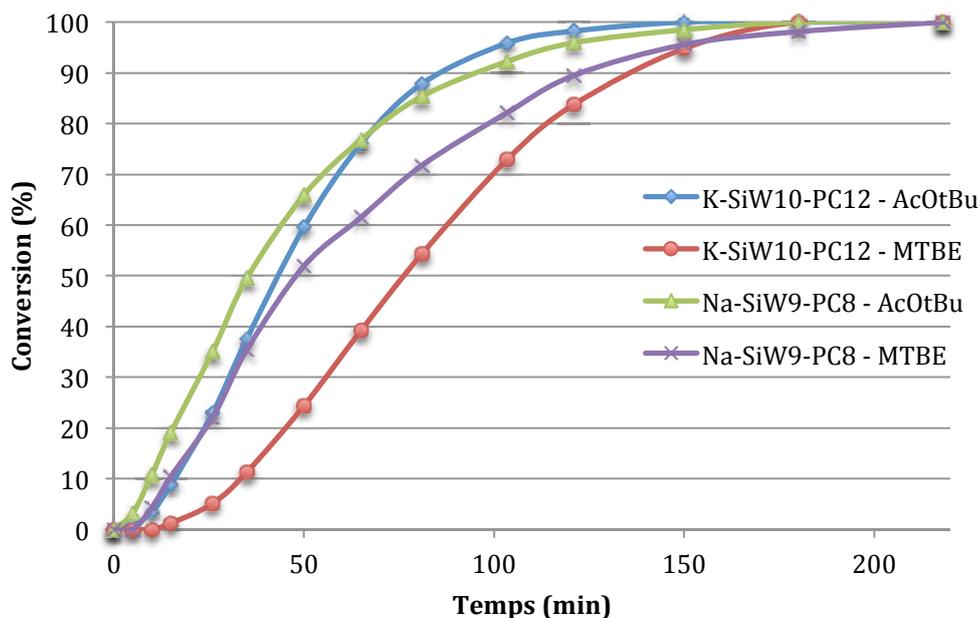


Graphique 10 : Conversion du cyclooctène par l'eau oxygénée. Cyclooctène (1 mmol), Catalyseur Na-SiW<sub>9</sub>-PC<sub>8</sub> (0,01 mmol), Solvant (6 mL). Durée = 4 heures. (AcOtBu : bleu, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 25% (1,2 mmol), température = 30-90°C ; Acétonitrile : vert, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 25% (2,0 mmol), température = 40-80°C)

Ce graphique montre que la réactivité du catalyseur Na-SiW<sub>9</sub>-PC<sub>8</sub> dans l'acétate de tertbutyl atteint un plateau autour de 90% de conversion dès 40°C et n'évolue plus de façon sensible à plus haute température. Cette température semble suffisante pour obtenir une conversion maximale et ce POM apparaît donc comme étant très efficace dans l'acétate de tertbutyl. En effectuant ces réactions dans l'acétonitrile, une conversion très faible est observée jusqu'à 50°C. La température nécessaire pour activer la catalyse se situe donc au dessus de 50°C. Mais dès que la température est élevée, la conversion monte très rapidement jusqu'à atteindre 90% à 70°C. Ce catalyseur a donc une activité forte dans l'acétonitrile mais le *supra* de température nécessaire pour atteindre des conversions élevées en comparaison avec l'AcOtBu rend l'utilisation de ce solvant moins intéressante. Ce graphique nous montre également que dans l'AcOtBu, au contraire de l'acétonitrile, il n'y a pas de diminution de l'activité catalytique au-delà d'une certaine température, ce qui pourrait signifier que le catalyseur est plus stable dans l'acétate de tertbutyl que dans l'acétonitrile (ou du moins que le catalyseur issu de la dégradation du POM par le peroxyde d'hydrogène l'est...).

#### b) Suivis dans le temps

Afin d'avoir une meilleure compréhension des systèmes étudiés, nous avons effectué les suivis dans le temps pour les deux POMs amphiphiles Na-SiW<sub>9</sub>-PC<sub>8</sub> et K-SiW<sub>10</sub>-PC<sub>12</sub> dans l'AcOtBu et le MTBE en se plaçant dans les mêmes conditions de température et de concentration pour toutes les réactions.



Graphique 11 : Suivis dans le temps des conversions du cyclooctène par l'eau oxygénée. Cyclooctène (1 mmol), Solvant (6 mL), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 50% (2,0 mmol), Catalyseur (0,01 mmol), Température = 50°C, Durée = 4 heures (bleu : catalyseur K-SiW<sub>10</sub>-PC<sub>12</sub>, solvant AcOtBu ; rouge : catalyseur K-SiW<sub>10</sub>-PC<sub>12</sub>, solvant MTBE ; vert : catalyseur Na-SiW<sub>9</sub>-PC<sub>8</sub>, solvant AcOtBu ; violet : catalyseur Na-SiW<sub>9</sub>-PC<sub>8</sub>, solvant MTBE).

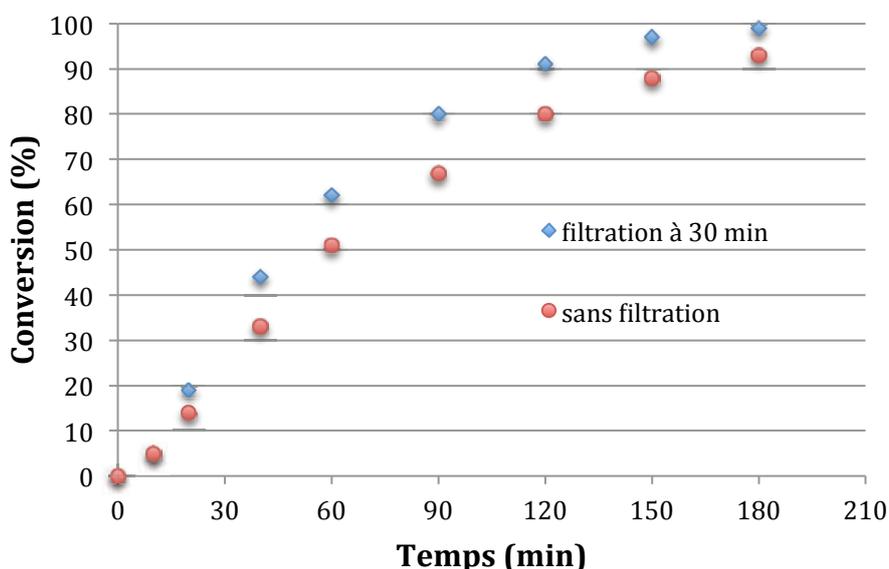
Des informations pertinentes en terme de réactivité peuvent être tirées de ces différentes courbes. D'abord les cinétiques sont très similaires pour les quatre réactions, et les temps nécessaires pour atteindre les conversions totales sont compris entre 2,5 h et 3,5 h. Les catalyseurs Na-SiW<sub>9</sub>-PC<sub>8</sub> et K-SiW<sub>10</sub>-PC<sub>12</sub> ont une réactivité similaires dans des solvants identiques, notamment pour les réactions ayant lieu dans l'AcOtBu. Les réactions se déroulant dans le MTBE sont également assez similaires, avec toutefois une période d'induction un peu plus longue pour K-SiW<sub>10</sub>-PC<sub>12</sub>. Ces courbes de suivis dans le temps montrent clairement que les réactivités de ces deux POMs sont semblables dans le MTBE ou l'AcOtBu. Ces résultats sont en contradiction avec ceux obtenus dans l'acétonitrile où l'activité de Na-SiW<sub>9</sub>-PC<sub>8</sub> est sensiblement supérieure à celle de K-SiW<sub>10</sub>-PC<sub>12</sub>. Ces différences peuvent signifier que le site actif du catalyseur impliqué est différent selon les solvants, ou que l'activation du catalyseur est plus aisée dans le MTBE et l'AcOtBu que dans l'acétonitrile.

### c) Détermination de l'espèce active

Les catalyseurs Na-SiW<sub>9</sub>-PC<sub>8</sub> et K-SiW<sub>10</sub>-PC<sub>12</sub> ne sont pas solubles dans le MTBE et l'AcOtBu. Néanmoins, lors de l'addition de l'eau oxygénée, les POMs amphiphiles se solubilisent partiellement. En fin de réaction, du solide est présent sur les parois et au fond du réacteur en verre. Nous avons essayé d'analyser ces solides par RMN. Néanmoins, il n'a pas été possible de les solubiliser dans aucun des solvants utilisés (D<sub>2</sub>O, CD<sub>3</sub>CN, DMSO). Les spectres d'absorption Infrarouge donnent peu d'informations hormis la présence attendue de structures polyoxotungstiques. Nous ne sommes actuellement pas en mesure de dire quelle est la nature du solide présent en fin de réaction, mais les spectres ne sont pas comparables à ceux des POMs introduits. En outre, ceux-ci se seraient solubilisés dans les solvants envisagés pour l'étude RMN et les signaux enregistrés auraient éventuellement pu être attribués. Par ailleurs, afin de déterminer la nature des catalyseurs, nous avons effectué de la spectrométrie de masse

ESI-MS en utilisant des tensions faibles afin d'éviter la fragmentation des molécules présentes en solution. Dans l'éthanol et dans l'AcOtBu, la présence de plusieurs massifs correspondant à des espèces polyoxotungstiques peut être observée grâce à la distribution isotopique du signal ESI-MS caractéristique des POMs (présenté dans le chapitre 1). Dans ces deux solvants, un signal à  $m/z = 718$  correspondant à une espèce chargée 4- et un autre à  $m/z = 958$  correspondant à une espèce chargée 3- peuvent être observés, ce qui signifie que la molécule analysée a une masse molaire d'environ 2873 g/mol, soit un excès de masse de 284 par rapport au catalyseur introduit dans le mélange réactionnel. Pour l'instant, nous n'avons pas été en mesure de déterminer la nature exacte des espèces observées.

Afin de déterminer la nature homogène ou hétérogène de la catalyse effectuée par Na-SiW<sub>9</sub>-PC<sub>8</sub> dans le MTBE, une étude a été menée avec deux réactions identiques en parallèle. Après trente minutes, l'une des deux solutions a été filtrée avec un filtre de porosité 450 nm pour éliminer toute trace de solide. Les conversions sont semblables tout le long du suivi cinétique, que l'échantillon ait été filtré ou non, ce qui signifie clairement que le catalyseur est une espèce non-retenue par le filtre utilisé (de porosité 450 nm). Le catalyseur est donc une espèce présente en solution ou très finement dispersée en suspension : une nanoparticule, une espèce agrégée ou une espèce moléculaire.



Graphique 12 : Suivis dans le temps des conversion du cyclooctène par l'eau oxygénée avec et sans filtration. Cyclooctène (1 mmol), MTBE (6 mL), Catalyseur Na-SiW<sub>9</sub>-PC<sub>8</sub> (0,01 mmol), (bleu : filtration à 450 nm après 30 minutes de réaction ; rouge : pas de filtration).

#### d) Stabilité des catalyseurs

La nature des espèces présentes en solution à la fin des réactions de catalyse d'époxydation du cyclooctène par le peroxyde d'hydrogène a été étudiée par RMN <sup>31</sup>P. Les POMs K-SiW<sub>10</sub>-PC<sub>12</sub> et Na-SiW<sub>9</sub>-PC<sub>8</sub> ont été analysés dans l'acétate de tertbutyl, le MTBE et l'acétonitrile. Le tableau ci-dessous indique le nombre de signaux présents sur les spectres RMN et le nombre de signaux dotés de couplages <sup>31</sup>P-<sup>183</sup>W pour les différents systèmes. Parmi les six spectres, seuls ceux des expériences effectuées dans l'acétonitrile possèdent des signaux comportant des couplages phosphotungstiques ; ceux des expériences effectuées dans l'AcOtBu ou le MTBE ne présentent aucun couplage. L'absence de couplage signifie que les catalyseurs sont fortement dégradés et que les chaînes sont probablement libérées dans la solution. Les

expériences de catalyse ayant été effectuées avec deux équivalents de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, il est probable que plusieurs signaux des expériences effectuées dans l'acétonitrile correspondent à des POMs amphiphiles comportant des groupements peroxy ou hydroperoxy qui sont possiblement les espèces actives en catalyse.

POM	Solvant	Température (°C)	Nombre de pics	Pics avec couplages <sup>31</sup> P- <sup>183</sup> W
K-SiW <sub>10</sub> -PC <sub>12</sub>	AcOtBu	50	> 5	0
K-SiW <sub>10</sub> -PC <sub>12</sub>	MTBE	50	> 9	0
K-SiW <sub>10</sub> -PC <sub>12</sub>	ACN	100	3	3
Na-SiW <sub>9</sub> -PC <sub>8</sub>	AcOtBu	50	> 3	0
Na-SiW <sub>9</sub> -PC <sub>8</sub>	MTBE	50	> 6	0
Na-SiW <sub>9</sub> -PC <sub>8</sub>	ACN	70	2	1 + 1 large

Tableau 17 : Tableau récapitulatif des études de stabilités des catalyseurs menées sur K-SiW<sub>10</sub>-PC<sub>12</sub> et Na-SiW<sub>9</sub>-PC<sub>8</sub>, dans l'AcOtBu, le MTBE et l'ACN. 1,0 équivalent de cyclooctène, 2,0 équivalents de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

#### e) Réutilisation du catalyseur

À la fin des expériences de catalyse, du solide est présent au fond des réacteurs en verre. Les solides présents ont été isolés et réintroduits pour effectuer des réactions dans les mêmes conditions que précédemment. Les conversions obtenues ont alors été nulles dans tous les cas. Ce résultat signifie que les espèces présentes dans les solides récupérés ne sont pas des catalyseurs d'oxydation efficaces dans les conditions opératoires utilisées. Par ailleurs, des réactions de catalyse ont été effectuées en rechargeant plusieurs fois un milieu réactionnel avec du cyclooctène et de l'eau oxygénée. Après la première réaction de catalyse, du solide était déposé au fond des réacteurs en verre et ce solide étant inactif, il n'a pas été éliminé. Deux autres réactions successives ont été menées et les réactivités étaient similaires à celles de la première réaction. Ce résultats indique que le catalyseur présent en solution conserve son activité catalytique.

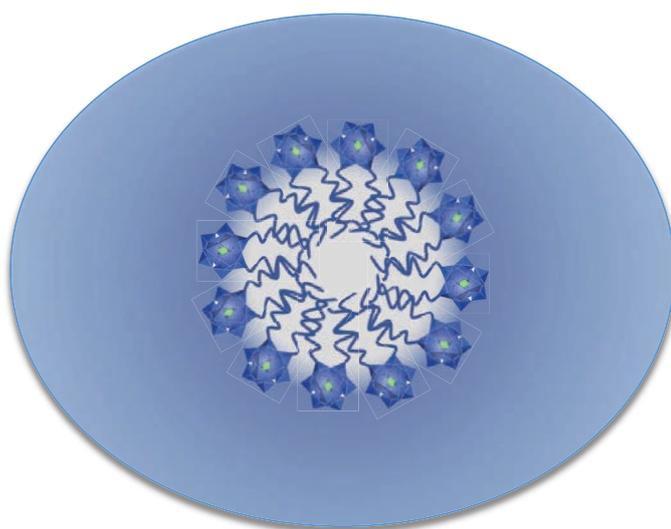
Pour conclure, nous avons étudié l'activité catalytique de K-SiW<sub>10</sub>-PC<sub>12</sub> et Na-SiW<sub>9</sub>-PC<sub>8</sub> dans différents solvants et nous avons montré que leurs réactivités sont très variables selon les solvants. Dans les solvants "verts" non-miscibles à l'eau, elles sont fortes alors que dans les solvants verts miscibles à l'eau, elles sont faibles voire nulles. Notamment l'AcOtBu et le MTBE se sont avérés être des solvants bien plus efficaces que l'acétonitrile pour la catalyse d'oxydation du cyclooctène et du sulfure étudié. Dans ces deux solvants, les réactivités des deux catalyseurs étudiés sont similaires. Cette différence de réactivité signifie que le site réactionnel n'est peut-être pas le même dans l'acétonitrile, le MTBE et l'AcOtBu.

### **Conclusion du chapitre 3**

Les POMs lacunaires sont des espèces soumises à des équilibres acido-basiques en solution aqueuse et qui peuvent se réarranger en fonction du pH. Ainsi, leur fonctionnalisation par des fonctions organiques peut être un moyen de les stabiliser et de leur conférer une propriété supplémentaire pour leur mise en forme. Nous avons montré que la nature de l'hétéroélément au centre du POM a une grande influence sur la stabilité et la réactivité des catalyseurs, ce qui nous a conduit à privilégier les POMs silicotungstiques et l'étude comparée de ces deux familles de POMs amphiphiles silicotungstiques nous a permis de montrer que les atomes d'oxygène de la lacune jouent effectivement un rôle important dans la catalyse d'époxydation des alcènes dans l'acétonitrile. Dans des solvants verts comme le MTBE ou l'AcOtBu, les deux familles de catalyseurs Na-SiW<sub>9</sub>-PC<sub>n</sub> et K-SiW<sub>10</sub>-PC<sub>n</sub> ont des réactivités semblables, indiquant que les espèces actives ne sont pas les mêmes dans le MTBE et l'AcOtBu que dans l'acétonitrile. Cette étude préliminaire pourrait être prolongée par des études cinétiques et mécanistiques plus poussées. Notamment, la réactivité relativement forte observée dans le MTBE et l'AcOtBu est associée à une dégradation des catalyseurs. Ainsi, la possibilité de la dégradation des POMs amphiphiles en espèces peroxotungstiques devrait être étudiée avec attention.

## Chapitre 4

*Agrégation des polyoxométallates amphiphiles en  
solution aqueuse et formation  
de films de Langmuir*





## **Introduction**

Les POMs amphiphiles sont capables de s'agréger en solution aqueuse pour former des micelles et des vésicules, mais leur étude est relativement récente et mérite donc d'être approfondie. Notamment, il existe très peu d'exemples de tensioactifs constitués d'un POM comme tête polaire et d'une chaîne alkyle apolaire, la plupart des tensioactifs étudiés étant bolaformes (tête - chaîne - tête) ou de type chaîne - tête - chaîne. L'agrégation des tensioactifs en solution aqueuse peut être analysée par de nombreuses techniques de caractérisation. La principale technique d'analyse employée dans ce travail de recherche pour détecter l'agrégation des tensioactifs à base de POM a été la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS). L'utilisation du SAXS pour l'étude des tensioactifs comportant des POMs est très pertinente car les POMs possédant une très forte densité électronique, le contraste est très important et l'analyse peut donc être réalisée rapidement. La présence d'une couche de POM peut également être observée grâce à la détection d'agrégats de type coeur-coquille. D'autres techniques comme la conductimétrie, la RMN et la diffusion des neutrons aux petits angles ont également été utilisées. Ces techniques de diffusion des rayons X et des neutrons aux petits angles ont été réalisées par Jonathan Lai et Pierre Bauduin de l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule.

En outre, la stabilité des POMs amphiphiles dans l'eau, et dans des solutions acides et basiques a également été étudiée. À notre connaissance, il s'agit de la première étude détaillée de la stabilité des POMs amphiphiles dans l'eau. La stabilité de ces tensioactifs est importante pour l'étude des microémulsions au chapitre 5.

La dernière partie de ce chapitre porte sur la formation de films de Langmuir à l'interface eau/air et leur dépôt sur un substrat hydrophile : le silicium. La formation de films n'est pas une agrégation des tensioactifs en solution aqueuse, mais cette étude préliminaire a été placée dans ce chapitre car il s'agit également d'un arrangement des tensioactifs en présence d'eau.

## **I. Agrégation des tensioactifs à base de POMs dans les solutions aqueuses**

### **1°) Rappels sur les agrégats formés en solution aqueuse**

Les tensioactifs sont des molécules capables de s'organiser sous forme d'agrégats au-delà de la concentration d'agrégation critique (CAC) dans l'eau ou des solvants organiques. Comme expliqué dans le chapitre introductif, la nature des agrégats formés dépend fortement de la forme du tensioactif qui peut être décrite à l'aide du paramètre d'empilement ( $p = V_c / (a_0 \cdot l_c)$ , avec  $a_0$  l'aire par tête,  $l_c$  la longueur de la partie apolaire et  $V_c$  le volume de la partie apolaire). Le paramètre  $p$  rend donc compte de la géométrie du tensioactif dans son environnement complet. En effet, les paramètres physicochimiques comme la nature du solvant, la température, la salinité et le pH ont une influence marquée sur le type d'agrégats formés. En solution aqueuse à faible concentration (< 10% en masse), il s'agit généralement de micelles (sphériques

ou ellipsoïdales) ou de vésicules. Ces agrégats possèdent une tête polaire de taille importante par rapport aux chaînes organiques et sont donc caractérisés par  $p \leq 1$

#### a) *Micelles*

Les micelles sont des agrégats formés d'une seule couche de tensioactif dans un solvant unique (eau ou solvant organique). Selon la forme du tensioactif, les micelles peuvent être sphériques ( $p < 0,33$  dans l'eau) ou cylindriques ( $0,33 < p < 0,5$  dans l'eau). Les micelles sphériques sont isotropes. Le nombre d'agrégation, c'est-à-dire le nombre de molécules dans une micelle, est de quelques dizaines d'unités. Les micelles sphériques ont un rayon légèrement inférieur à la longueur des tensioactifs dans leur conformation étendue. La théorie sur la formation des micelles dans l'eau est assez simple.<sup>[69]</sup> En outre, la formation des micelles est un processus spontané qui ne nécessite pas de traitement chimique particulier.

#### b) *Vésicules*

Lorsque le paramètre d'empilement d'un tensioactif est proche de 1, l'agrégat formé en solution aqueuse a une courbure nulle et est typiquement obtenu en formant une bicouche plane infinie. Cependant, ces bicouches sont peu favorables d'une part par la présence de bords non-stabilisés, et d'autre part par un effet entropique. Ainsi, il est souvent plus favorable de former des vésicules par repliement d'une bicouche. Les tensioactifs capables de former des bicouches possèdent généralement deux chaînes hydrocarbonées. C'est notamment le cas des phospholipides qui sont les constituants principaux des membranes cellulaires. Cependant, il existe des exemples de tensioactifs comportant une tête et une chaîne capables de former des vésicules.<sup>[165]</sup> Les théories expliquant la formation des vésicules sont relativement complexes et semblent être toujours en débat,<sup>[70,76,166,167]</sup> au contraire de la théorie de formation des micelles qui ne semble pas avoir changé depuis son développement par Israelachvili.<sup>[69]</sup>

Les vésicules peuvent être classées en fonction de leurs tailles. Les vésicules avec un diamètre compris entre 4 et 20 nm sont qualifiées de *small unilamellar vesicles* (SUV), celles avec un diamètre compris entre 50 nm et 10  $\mu\text{m}$  sont qualifiées de *large unilamellar vesicles* (LUV), tandis que celles avec un diamètre supérieur à 10  $\mu\text{m}$  sont qualifiées de *giant unilamellar vesicles* (GUV).

En outre, les vésicules peuvent être monocouches ou bicouches. Les vésicules monocouches possèdent une seule épaisseur de tensioactif dans la couche et nécessitent l'utilisation de tensioactifs de type bolaforme (tête - chaîne - tête) ; ce sont donc des vésicules plutôt rares.<sup>[98]</sup> Les vésicules bicouches sont les vésicules les plus courantes formées par des tensioactifs standards dotés d'une tête polaire.

Par ailleurs, selon la concentration en tensioactifs et le mode de préparation des vésicules, plusieurs structures de vésicules peuvent être formées. À faible concentration, des vésicules unilamellaires sont formées : ce sont des vésicules ne contenant que de l'eau à l'intérieur de la vésicules. À plus forte concentration, des agrégats oligovésiculaires et des vésicules multilamellaires peuvent être formés. Les agrégats oligovésiculaires contiennent plusieurs vésicules de tailles quelconques réparties aléatoirement au sein d'une grande vésicule, alors que les vésicules multilamellaires sont constituées de plusieurs vésicules de tailles décroissantes incorporées les unes dans les autres conduisant à une structure de type oignon. À des concentrations très élevées, des bicouches planes peuvent également se former. Les

vésicules se forment soit de façon spontanée, soit à l'aide d'un cisaillement dans des solutions aqueuses. Les vésicules ne sont généralement pas très homogènes en taille et en composition structurale, et conduisent rarement à la formation de vésicules unilamellaires. Plusieurs techniques ont été développées pour obtenir des vésicules bien définies. Les principales méthodes sont : la sonication d'une solution aqueuse, l'évaporation du solvant organique d'une émulsion (formation non spontanée), la dilution d'une solution aqueuse de concentration élevée (formation spontanée), et la filtration à travers un filtre de porosité contrôlée.

## 2°) Rappel de l'importance des contre-ions sur la solubilité des POMs

Les polyoxométallates sont des molécules polyanioniques dotées de plusieurs contre-cations. Ainsi, la nature chimique et le nombre des contre-ions ont une influence marquée sur la solubilité et donc les propriétés physico-chimiques des POMs. La théorie HSAB (*Hard Soft Acids Bases*) permet de décrire simplement l'interaction du POM avec ses contre-ions, et donc les propriétés de solubilité des POMs.<sup>[168]</sup>

Généralement, les POMs sont dotés de contre-ions alcalin ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , ...) qui permettent leur solubilisation dans l'eau. Selon la théorie HSAB, plus la taille des cations alcalins augmente, plus la densité de charge de surface diminue, ce qui conduit à augmenter le caractère "mou" du cation. Ainsi, le degré de "mollesse" des cations augmente comme ceci :  $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$ . Les POMs étant des espèces polychargées, ils pourraient être qualifiés d'anions "durs". Cependant, les tailles des POMs sont telles (environ 1 nm de diamètre pour les structures de Keggin) qu'ils peuvent être considérés comme des anions plutôt "mous", ce qui implique une interaction forte entre les POMs et les cations alcalins volumineux. Par conséquent, la solvatation des cations "mous" et du polyanion "mou" est plus faible, ce qui abaisse la solubilité dans l'eau. Ainsi, l'ordre de solubilité pour les POMs en fonction du contre-ion alcalin est le suivant :  $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$ .

Par ailleurs, il est possible de synthétiser des POMs avec des contre-ions alkylammoniums ( $\text{NR}_4^+$ ), ce qui permet leur manipulation dans des solvants organiques polaires comme l'acétonitrile, l'acétone, le DMF ou le DMSO. Les tensioactifs sont des molécules capables de s'organiser dans l'eau, et dans les solvants organiques. La modification de la polarité du solvant organique (ou du mélange de solvants) permet d'induire une dissociation plus ou moins importante du contre-ion et change les solubilités des POMs. Le tétraalkylammonium le plus couramment utilisé avec les POMs est le *n*-tétrabutylammonium car les chaînes *n*-butyl permettent de solubiliser efficacement les POMs dans les solvants organiques polaires. Il est également possible de solubiliser des POMs dans des solvants organiques non-polaires en utilisant des alkylammoniums à chaînes plus longues comme le *n*-tétraoctylammonium par exemple. L'utilisation d'ammonium amphiphiles permet également d'ajouter des propriétés de tensioactifs à un POM. Ainsi, les POMs amphiphiles (ou associés à des contre-ions amphiphiles) sont capables de former des agrégats par modification du milieu. Il est possible de déclencher ou de modifier l'agrégation de ces tensioactifs en ajoutant des solvants plus ou moins dissociants.

Les tensioactifs sont des molécules dont les propriétés d'agrégation sont généralement très sensibles à la variation de paramètres physicochimiques comme la température, la salinité, le pH, ... C'est pourquoi le contrôle de la nature et du nombre des contre-ions est fondamental pour l'étude des

polyoxométallates amphiphiles en solution aqueuse. Le contrôle du nombre des contre-ions peut s'effectuer à l'aide de la spectroscopie d'absorption IR ou, mieux, par la spectrométrie RMN qui permet de prouver la présence de cations alkylammonium et de les quantifier. La quantification des contre-ions alcalins nécessite quant à elle l'utilisation de la spectroscopie d'absorption atomique.

### 3°) Formation de micelles par les POMs amphiphiles

Dans la littérature, il n'existe que deux exemples de micelles formées à partir de POMs amphiphiles. Ces deux exemples ont été décrits par le même laboratoire, sur des systèmes relativement similaires à base de  $[PW_{11}O_{39}(C_nH_{2n+1}Si)_2O]^{3-}$ . Ces deux systèmes sont récapitulés Tableau 18.

Dans le premier exemple,<sup>[90]</sup> l'agrégation de ce POM amphiphile a été étudiée dans l'eau et dans un mélange eau/huile. L'utilisation du SAXS, du TEM et de la DLS a permis de mettre en évidence la présence d'objets de type coeur-coquille dont la forme varie selon les contre-ions et la longueur des chaînes alkyles. Les objets observés sont principalement des micelles sphériques ou cylindriques dont les rayons correspondent à la longueur d'une chaîne alkyle en conformation étendue (longueur calculée par la formule de Tanford décrite dans le chapitre introductif). En raison de la forte densité électronique des POMs, le contraste entre la coquille polyoxotungstique et le coeur hydrocarboné est très important en SAXS. Ainsi, les tensioactifs décrits semblent bien impliqués dans la formation des micelles.

En outre, la même équipe a publié une étude basée sur un tensioactif similaire, la seule différence notable étant le remplacement d'un groupement W=O par un cation  $Ru^{III}$ .<sup>[92]</sup> Les auteurs ont développé ce système afin de pouvoir moduler électrochimiquement la charge du tensioactif et observer son influence sur la nature et la taille des agrégats formés. Le contrôle de la charge des tensioactifs est un concept très intéressant qui nécessite des tensioactifs avec des têtes de charges différentes. Les POMs pouvant être réduits de façon électrochimique, les tensioactifs à base de POMs sont donc de très bons candidats. Les tensioactifs chargés -3, -2 et -1, obtenus par oxydations successives du Ru, forment des micelles sphériques de tailles similaires, tandis que le tensioactif chargé -4 conduit à la formation de micelles cylindriques. Cette étude soulève quelques questions. En effet, il semble étonnant que l'ajout de base ne conduise pas à la dégradation des POMs hybrides et donc à la libération des chaînes hydrocarbonées. Par ailleurs, alors que ce système à base de  $Ru^{III}$  est similaire à celui décrit précédemment, il est curieux que les spectres SAXS des micelles formées ne comportent pas de signature d'un système de type coeur-coquille ; cela semblerait indiquer que les micelles ne contiennent plus de POM et qu'elles sont formées uniquement par les chaînes hydrocarbonées.

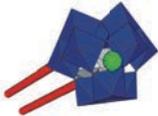
Réf	Formule chimique	Structure	Contre-ions	Agrégats	Caractérisation
[90]	$[PW_{11}O_{39}(SiC_nH_{2n+1})_2O]^{3-}$ n = 8-10-12-16-18		Na <sup>+</sup> H <sup>+</sup> TBA	Na-C <sub>12</sub> : mic. sphériques Na-C <sub>16</sub> : mic. cylindriques H-C <sub>16</sub> : lamelles NR <sub>4</sub> -C <sub>16</sub> : lamelles	microscopie à polarisation SAXS TEM DLS
[92]	$[Ru^{III}(L)_nPW_{10}O_{38}(SiC_{16}H_{33})_2O]^{4-}$		H <sup>+</sup>	<u>Charges</u> -1 : micelles sphériques -2 : micelles sphériques -3 : micelles sphériques -4 : micelles cylindriques	microscopie à polarisation SAXS TEM DLS

Tableau 18 : Tableau récapitulatif des tensioactifs à base de POM en mesure de former des micelles en solution aqueuse.

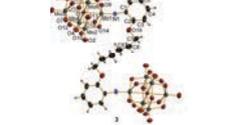
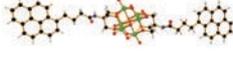
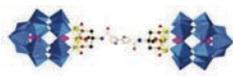
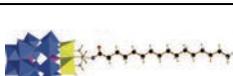
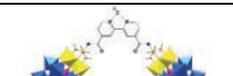
#### 4°) Formation de vésicules par les POMs amphiphiles

Depuis le premier exemple de vésicules formées à l'aide de POMs amphiphiles décrit en 2008 par Cronin,<sup>[95]</sup> de nombreuses vésicules ont été observées en utilisant des POMs amphiphiles de structures et de compositions chimiques variées. La plupart des tensioactifs étudiés sont bolaformes ou possèdent une chaîne organique de chaque côté d'un POM central. Ainsi, il n'existe qu'un seul exemple de vésicule composée d'un tensioactif avec une tête polaire et une chaîne apolaire. La plupart des articles mettent en évidence par diffusion de la lumière la présence de vésicules creuses, mais il ne semble pas y avoir d'étude approfondie de la composition de la structure et de l'agencement moléculaire de la couche des vésicules ; ainsi, la structure monocouche ou bicouche des vésicules semble être uniquement déduite de la forme des tensioactifs. Les différents systèmes ne seront pas détaillés individuellement, mais nous nous concentrerons sur les grandes tendances et les comportements marquants. Un tableau rassemble l'ensemble des informations marquantes pour tous les systèmes formant des vésicules.

D'abord, la plupart des composés sont synthétisés en sel de TBA et seuls quelques uns d'entre eux subissent ensuite une opération d'échange des contre-ions TBA par des contre-ions alcalins ou protons. Par conséquent, ces molécules ne sont pas solubles dans l'eau pure et ne peuvent donc pas y former de vésicules. Ainsi, les auteurs dissolvent les POMs amphiphiles en sel de TBA dans des solvants organiques polaires comme l'acétonitrile, l'acétone ou le DMSO puis ils ajoutent des quantités importantes d'eau (jusqu'à des ratio 50/50). Le solvant organique permet de solubiliser ces tensioactifs tandis que l'eau permet d'augmenter la polarité du mélange de solvants, ce qui dissocie plus fortement les contre-ions tétraalkylammonium de la tête polaire et augmente le caractère hydrophile et amphiphile du tensioactif. Ainsi, les POMs amphiphiles sont capables de s'organiser sous la forme de vésicules dans des mélanges solvant organique - eau.

Dans deux travaux, un phénomène de fluorescence a été observé lors de la formation des vésicules après échange des contre-ions TBA par des contre-ions alcalins ou protons.<sup>[169,170]</sup> Dans le premier cas, des groupements pyrène ont été ajoutés sur un hexavanadate. Le pyrène étant une molécule polycyclique aromatique, la fluorescence d'un hybride POM-pyrène est possible. En effet, les vésicules à base de POM-pyrène montrent une fluorescence, mais uniquement lorsque les contre-ions sont des protons, alors que ces molécules dotées de contre-ions TBA n'induisent pas de fluorescence. Les auteurs ont utilisé la technique RMN NOESY qui permet d'étudier des protons à travers l'espace pour démontrer l'existence d'excimères lorsque les contre-ions sont des protons, excimères à l'origine de la fluorescence des vésicules. Cependant, dans le cas du tensioactif constitué d'un hexavanadate fonctionnalisé par deux chaînes alkyles, une de chaque côté,<sup>[170]</sup> il paraît plus délicat d'expliquer l'origine de la fluorescence. En effet, d'une part les POMs inhibent la luminescence, et d'autre part les chaînes aliphatiques ne produisent pas de fluorescence. Les auteurs émettent l'hypothèse que la luminescence pourrait être due à une plus grande proximité des tensioactifs permise par des contre-ions de plus petite taille. Cependant, il n'existe pas de preuve expérimentale pour appuyer cette hypothèse.

*Tableau 19 : Tableau récapitulatif des tensioactifs à base de POM en mesure de former des vésicules en solution aqueuse. (page suivante)*

Réf.	Formule chimique	Structure des tensioactifs	Contre-ions	Solvants	Structure des vésicules	CAC (mg.mL <sup>-1</sup> ) (mol.L <sup>-1</sup> )	Diamètre moyen
[95]	[MnMo <sub>6</sub> O <sub>18</sub> {(OCH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -CNHCO-(CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> CH <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ] <sup>3-</sup>		TBA	ACN-eau	Bicouche	< 0,1 mg.mL <sup>-1</sup> < 42 μmol.L <sup>-1</sup>	115 nm 60 nm
[98]	[{P <sub>2</sub> V <sub>3</sub> W <sub>15</sub> O <sub>59</sub> (OCH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CCH <sub>2</sub> } <sub>2</sub> O] <sup>12-</sup>		TBA	acétone-eau	Monocouche	< 0,05 mg.mL <sup>-1</sup> < 4,5 μmol.L <sup>-1</sup>	60-120 nm
[170]	[V <sub>6</sub> O <sub>13</sub> {(OCH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CCH <sub>2</sub> OOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> CH <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup>		TBA, H, Na	acétone-eau	Bicouche	0,23 mg.mL <sup>-1</sup> 0,13 μmol.L <sup>-1</sup>	180-200 nm
[171]	[Mo <sub>6</sub> O <sub>18</sub> (N,N'-NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>n</sub> H <sub>2n</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N)Mo <sub>6</sub> O <sub>18</sub> ] <sup>4+</sup> , n = 2, 4, 6		TBA	ACN-toluène	Indéfinie	< 0,1 mg.mL <sup>-1</sup> < 33 μmol.L <sup>-1</sup>	50-85 nm
[169]	[V <sub>6</sub> O <sub>13</sub> {(OCH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CNHCO(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (C <sub>16</sub> H <sub>9</sub> )} <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup>		NR <sub>4</sub> , H	DMSO-eau ACN-eau	Indéfinie	< 0,1 mg.mL <sup>-1</sup> < 56 μmol.L <sup>-1</sup>	20-50 nm
[99]	[{P <sub>2</sub> V <sub>3</sub> W <sub>15</sub> O <sub>59</sub> (OCH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CCH <sub>2</sub> } <sub>2</sub> O] <sup>12-</sup>		TBA	acétone-eau	Indéfinie	1,1 mg.mL <sup>-1</sup> 100 μmol.L <sup>-1</sup>	100 nm
[172]	[P <sub>2</sub> V <sub>3</sub> W <sub>15</sub> O <sub>59</sub> (OCH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CNHCOC <sub>15</sub> H <sub>31</sub> ] <sup>6-</sup>		TBA, H	acétone, ACN, acétone-eau	Bicouche	0,02 mg.mL <sup>-1</sup> 3,5 μmol.L <sup>-1</sup>	50-120 nm
[173]	[{P <sub>2</sub> V <sub>3</sub> W <sub>15</sub> O <sub>59</sub> (OCH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NHCO} <sub>2</sub> -(C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> N) <sub>2</sub> ] <sup>12-</sup>		TBA	DMSO	Indéfinie	-	100 nm
[100]	[PW <sub>11</sub> O <sub>39</sub> (SiC <sub>11</sub> H <sub>22</sub> NH <sub>3</sub> Cl) <sub>2</sub> O] <sup>3-</sup>		H	eau	Monocouche	0,012 mg.mL <sup>-1</sup> 3,0 μmol.L <sup>-1</sup>	15 nm

## 5°) La stabilité des POMs hybrides

À notre connaissance, il n'existe pas d'étude aboutie de la stabilité des POMs hybrides dans les solvants organiques polaires ou dans l'eau. Néanmoins, en raison de l'expérience accumulée au laboratoire au cours des quinze dernières années dans l'étude des POMs fonctionnalisés, les POMs hybrides sont stables dans les solvants organiques polaires comme l'acétonitrile par exemple. L'étude des POMs fonctionnalisés dans l'eau étant récente, le recul est beaucoup plus faible en ce qui concerne leur stabilité dans l'eau. Cependant, les cations métalliques des POMs étant généralement à leur plus haut degré d'oxydation, les fonctions organiques greffées sur les POMs lacunaires sont probablement appauvries en électrons, ce qui peut avoir une influence sur leur stabilité dans l'eau. L'influence du pH sur la stabilité de tels hybrides doit notamment être surveillée.

Les POMs hybrides ont été relativement peu étudiés dans l'eau. Seul Hill a étudié la stabilité dans l'eau des POMs hybrides  $\text{Cs}_4[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}(\text{RSi})_2\text{O}]$  développés pour des applications anti-virales.<sup>[143]</sup> Les stabilités d'hybrides comportant différentes chaînes organiques ont été suivies dans le temps par RMN  $^1\text{H}$ .  $\text{Cs}_4[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si})_2\text{O}]$  montre une décomposition de 20% en 7 jours,  $\text{Cs}_4[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}(\text{NCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si})_2\text{O}]$  une décomposition de 50% en 24 h et de 70% en 48 h, et  $\text{Cs}_4[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}(\text{CH}_2\text{CHSi})_2\text{O}]$  est stable, même après 8 jours. Manifestement, la nature de la fonction organique sur la fonction silane a une influence marquée sur la stabilité des POMs organosilylés en solution aqueuse. En outre, le composé hybride comportant la chaîne organique la moins réactive chimiquement (l'alcène) a une stabilité qui semble très importante. Ce point est important dans la mesure où les POMs amphiphiles du travail de recherche de ce manuscrit se rapprochent de ceux décrits par Hill.

En outre, la stabilité du POM hybride  $(\text{TBA})_2\text{H}[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}(\text{PhPO})_2]$  a été succinctement étudiée dans l'acétonitrile en présence de 100 équivalents d'eau.<sup>[33]</sup> Après deux semaines à 60°C, une dégradation de 5% a été observée. Par ailleurs, l'étude de la stabilité du POM hybride a été menée dans du DMSO sec et en présence de dix équivalents de  $\text{D}_2\text{O}$ . La dégradation du POM hybride a lieu beaucoup plus rapidement en présence d'eau. En outre, le fait de chauffer les solutions entraîne une dégradation encore plus rapide.

## II. Comportement des POMs amphiphiles $\text{Na}_6[\alpha\text{-A-SiW}_9\text{O}_{34}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{PO})_2]$ en solution aqueuse

Cette partie décrit d'abord les assemblages formés en solution aqueuse par les POMs amphiphiles  $\text{Na}_6[\alpha\text{-A-SiW}_9\text{O}_{34}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{PO})_2]$  (aussi noté Na-SiW<sub>9</sub>-PC<sub>n</sub>). Plusieurs techniques de caractérisation ont été employées, mais c'est principalement l'étude par SAXS qui donne des informations pertinentes sur les agrégats formés. Ensuite, cette partie aborde la stabilité dans l'eau de ces POMs amphiphiles, puis l'influence d'acide ou de base sur la stabilité sera discutée.

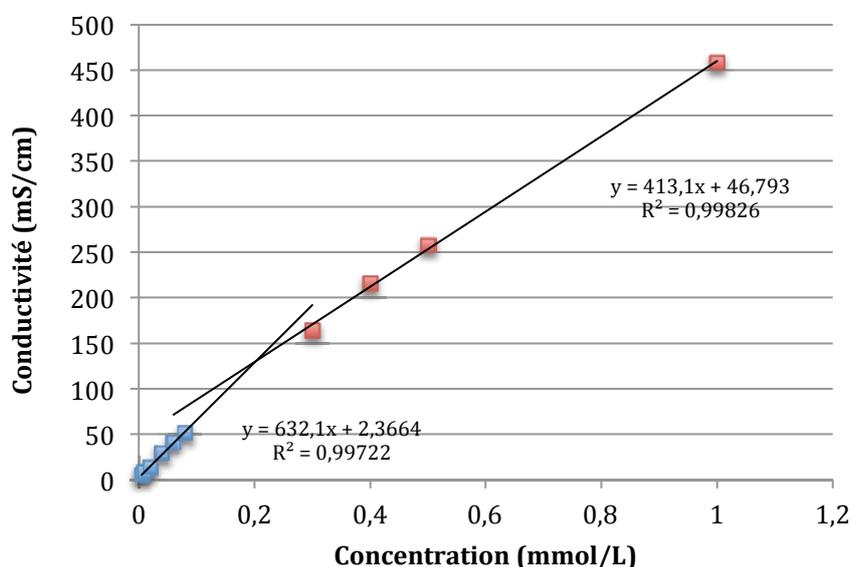
## 1°) Formation d'assemblages en solution aqueuse par $\text{Na}_6[\alpha\text{-A-SiW}_9\text{O}_{34}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{PO})_2]$

### a) Tensiométrie

Une étude de tensiométrie a été effectuée sur le composé  $\text{Na-SiW}_9\text{-PC}_8$  afin de déterminer la CAC. Cependant, même à  $10^{-3}$  M, il n'a pas été possible de voir une diminution de la tension de surface. Ce résultat signifie que le POM est trop soluble dans l'eau pour se mettre à la surface d'une solution aqueuse à des concentrations faibles, ou alors que la CAC est supérieure à  $10^{-3}$  M.

### b) Conductimétrie

Des mesures de conductivité ont été effectuées pour les composés  $\text{Na-SiW}_9\text{-PC}_n$ , avec  $n = 8, 10, 12$ . Un exemple de graphe obtenu est représenté ci-dessous.



Graphique 13 : Évolution de la conductivité d'une solution aqueuse de  $\text{Na-SiW}_9\text{-PC}_8$  en fonction de la concentration.

Nombre d'atomes de carbone	8	10	12
Ruptures de pentes (mM)	0,30	0,24	0,22

Tableau 20 : Valeurs des ruptures de pentes pour les tensioactifs  $\text{Na-SiW}_9\text{-PC}_n$  ( $n = 8, 10, 12$ ) obtenues par conductimétrie.

L'augmentation de la longueur des chaînes induit une diminution de la solubilité et la rupture de pente apparaît à plus faible concentration. Cependant, le résultat obtenu par conductimétrie sur le composé  $\text{Na-SiW}_9\text{-PC}_8$  n'est pas cohérent avec le résultat de tensiométrie. En effet, la tensiométrie n'a pas permis d'observer de baisse de la tension de surface donc ce POM amphiphile n'est sans doute pas un tensioactif. Les ruptures de pentes observées sur les mesures de conductimétrie pourraient s'expliquer par une condensation partielle des contre-ions sur le POM lors de l'augmentation de la concentration. Cette

condensation conduit à un abaissement de la charge apparente du POM et donc de sa conductivité molaire spécifique.

Par ailleurs, les composés en sel de TMA sont également solubles dans l'eau et des études ont été menées sur les composés  $TMA_{3,5}Na_{2,5}[SiW_9O_{34}(C_nH_{2n+1}PO)_2]$  (avec  $n = 8, 10, 12$ ). Ces composés sont moins solubles dans l'eau en raison des contre-ions TMA. Les concentrations auxquelles interviennent les ruptures de pentes sont similaires pour les composés en sels de TMA et de Na, pour les chaînes en  $C_8$  et en  $C_{10}$ . Cette similarité est étonnante dans la mesure où les sels de TMA sont beaucoup moins solubles et devraient donc s'agréger à beaucoup plus basses concentrations. De plus, les différences des pentes des droites avant et après la rupture de pente sont très faibles. Ainsi, il est probable que cette rupture de pente soit à nouveau due à une condensation des contre-ions sur le POM plutôt qu'à l'agrégation des tensioactifs en solution aqueuse.

Nombre d'atomes de carbone	8	10	12
Rupture de pente (mM)	0,26	0,24	0,10

Tableau 21 : Valeurs des ruptures de pentes pour les tensioactifs  $TMA_{3,5}Na_{2,5}[SiW_9O_{34}(C_nH_{2n+1}PO)_2]$  ( $n = 8, 10, 12$ ) obtenues par conductimétrie.

### c) SAXS

L'incertitude des résultats obtenus par conductimétrie et tensiométrie nous ont amenés à étudier l'agrégation des POMs amphiphiles par SAXS. En effet, en raison de la forte densité électronique des POMs, cette technique est très performante pour l'analyse des tensioactifs à base de POMs. Les POMs amphiphiles Na-SiW<sub>9</sub>-PC<sub>n</sub> (avec  $n = 8, 10, 12$ ) ont été étudiés par SAXS dans la gamme 1-6 % en masse (wt%) (3,5-14 mM). Pour les dérivés avec 8 et 10 atomes de carbone par chaîne, il n'a pas été possible de voir d'agrégat. Cependant, le composé en C<sub>12</sub> montre lui l'existence d'une agrégation. Les courbes en jaune et en gris enregistrées pour des concentrations de 1 et 2 % en masse de Na-SiW<sub>9</sub>-PC<sub>12</sub> ne montrent qu'un signal caractéristique de monomères. Les diminutions d'intensités à faibles valeurs du vecteur d'onde  $q$  indiquent la présence d'interactions entre les POMs amphiphiles en solution. Par ailleurs, les courbes orange (4 % en masse) et bleue (6 % en masse) montrent l'apparition d'un signal de micelle, bien visible grâce aux oscillations comprises entre 1 et 10 nm<sup>-1</sup>, et surtout par l'augmentation d'un ordre de grandeur de  $I(0)$  due au volume important des micelles par rapport aux monomères. Ces quatre courbes nous indiquent que la CAC est comprise entre 2 et 4 % en masse (7 et 10,5 mM) de tensioactifs. En utilisant la méthode d'étalonnage développée en annexe pour isoler le signal des micelles, la CAC est estimée à 2 % en masse pour le dérivé Na-SiW<sub>9</sub>-PC<sub>12</sub>. Les valeurs de CAC obtenues par SAXS sont cent fois plus importantes que les valeurs des ruptures de pente obtenues par conductimétrie. Ainsi, il ne s'agit manifestement pas du même phénomène et l'étude par SAXS est donc la plus pertinente pour étudier l'agrégation des POMs en solution aqueuse. Par ailleurs, les CAC obtenues avec ces composés sont très largement supérieures à toutes celles décrites dans la littérature pour les POMs amphiphiles. Notamment, le seul POM décrit ayant une structure similaire (avec une tête et une chaîne) de formule  $[P_2V_3W_{15}O_{59}(OCH_2)_3CNHCOC_{15}H_{31}]^{6-}$  montre une CAC de 3,5 μM, ce qui est environ trois ordres de grandeur en-dessous.

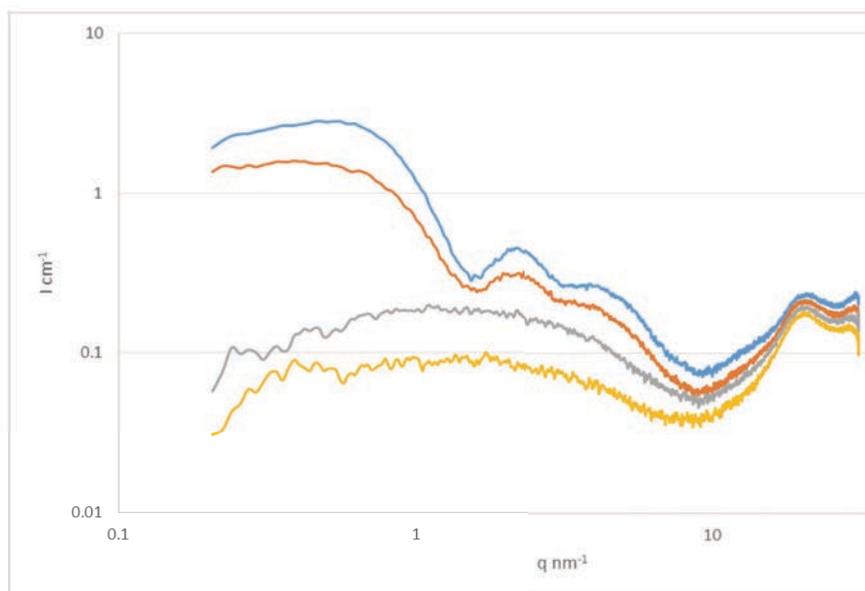


Figure 121 : Courbes SAXS obtenues avec le composé Na-SiW<sub>9</sub>-PC<sub>12</sub> à 1 - 2 - 4 - 6 wt% (courbe jaune : 1 wt% (3,5 mM), courbe grise : 2 wt% (7 mM), courbe orange : 4 wt% (10,5 mM), courbe bleue : 6 wt% (14 mM)).

La diminution du signal pour les petites valeurs du vecteur d'onde  $q$  sont dues aux interactions entre particules chargées (POMs et micelles). L'ajout de sel permet d'écranter les charges et de diminuer cette baisse de l'intensité du signal. De plus amples informations sont disponibles en annexe.

#### d) SANS

La diffusion des neutrons aux petits angles a été effectuée sur des échantillons de Na-SiW<sub>9</sub>-PC<sub>8</sub> et Na-SiW<sub>9</sub>-PC<sub>10</sub> afin d'étudier les agrégats présents en suspension. Les spectres ne montrent que la présence de monomères en solution, confirmant l'absence de micelle démontrée par SAXS. Malheureusement, l'étude sur le composé en C<sub>12</sub> n'a pas pu être effectuée lors de la session menée au HZB à Berlin en octobre 2013.

#### e) RMN

Les spectres RMN <sup>1</sup>H et <sup>31</sup>P de Na-SiW<sub>9</sub>-PC<sub>12</sub> sont identiques dans D<sub>2</sub>O et dans CD<sub>3</sub>CN, quelles que soient les concentrations étudiées (de 10<sup>-2</sup> à 10<sup>-5</sup> M). Notamment, il n'a pas été observé de pics larges attribuables à des agrégats.

#### f) Cryofracture-TEM

Une étude de cryofracture-TEM a été menée sur des solutions aqueuses des POMs Na-SiW<sub>9</sub>-PC<sub>8</sub> afin de détecter la présence de vésicules. Cette étude a été effectuée au CRPP de Bordeaux en novembre 2013 par le groupe de l'ICSM. L'étude préliminaire n'a pas permis de montrer la présence de vésicule (seuls des artefacts ont pu être détectés). D'autres essais ont été menés dans une solution aqueuse de NaCl à 1 M et n'ont pas non plus permis de détecter la présence de vésicules.

### g) DLS

Des études préliminaires de DLS ont permis de montrer la présence de vésicules avec un rayon hydrodynamique de 60-100 nm pour le composé Na-SiW<sub>9</sub>-PC<sub>8</sub>. La DLS est la seule technique ayant permis de détecter des vésicules. Les rayons hydrodynamiques observés sont similaires à ceux d'un article décrivant la formation de vésicules unilamellaires et multilamellaires par des acides alkylphosphoniques partiellement déprotonés.<sup>[72]</sup> Les vésicules décrites dans cet article étant de tailles similaires à celles observées par cryofracture-TEM, la possibilité que ces vésicules puissent être formées uniquement à l'aide des chaînes organiques des POMs amphiphiles doit être considérée. De surcroît, le faible nombre de vésicules observées par cryo-TEM peut être une indication supplémentaire de la formation des vésicules par la libération des chaînes due à une dégradation partielle des POMs amphiphiles

En conclusion, les analyses effectuées par SAXS sur les composés Na-SiW<sub>9</sub>-PC<sub>n</sub> ont permis de montrer la présence d'une CAC pour le composé en C<sub>12</sub>. Les analyses SAXS et SANS ont prouvé l'absence de CAC pour les composés en C<sub>8</sub> et en C<sub>10</sub> en-dessous de 10% en masse de tensioactif dans les solutions aqueuses. La tensiométrie réalisée sur Na-SiW<sub>9</sub>-PC<sub>8</sub> n'a pas permis de mettre en évidence la présence de molécules amphiphiles à la surface de la solution aqueuse. Ainsi, la DLS est la seule technique qui a permis la détection d'un petit nombre de vésicules probablement formées par les acides alkylphosphoniques libérés lors de la dégradation partielle des POMs en solution.

## 2°) Vieillessement d'une solution aqueuse de Na<sub>6</sub>[α-A-SiW<sub>9</sub>O<sub>34</sub>(C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>PO)<sub>2</sub>]

Les résultats présentés précédemment nous ont amenés à porter une attention particulière à la stabilité de ces POMs hybrides en solution aqueuse. L'étude de la stabilité d'une solution aqueuse du POM amphiphile Na-SiW<sub>9</sub>-PC<sub>8</sub> à 10<sup>-2</sup> M a été réalisée par RMN <sup>31</sup>P en analysant un tube RMN dans le temps. Ce tube a été chauffé afin d'accélérer le processus.

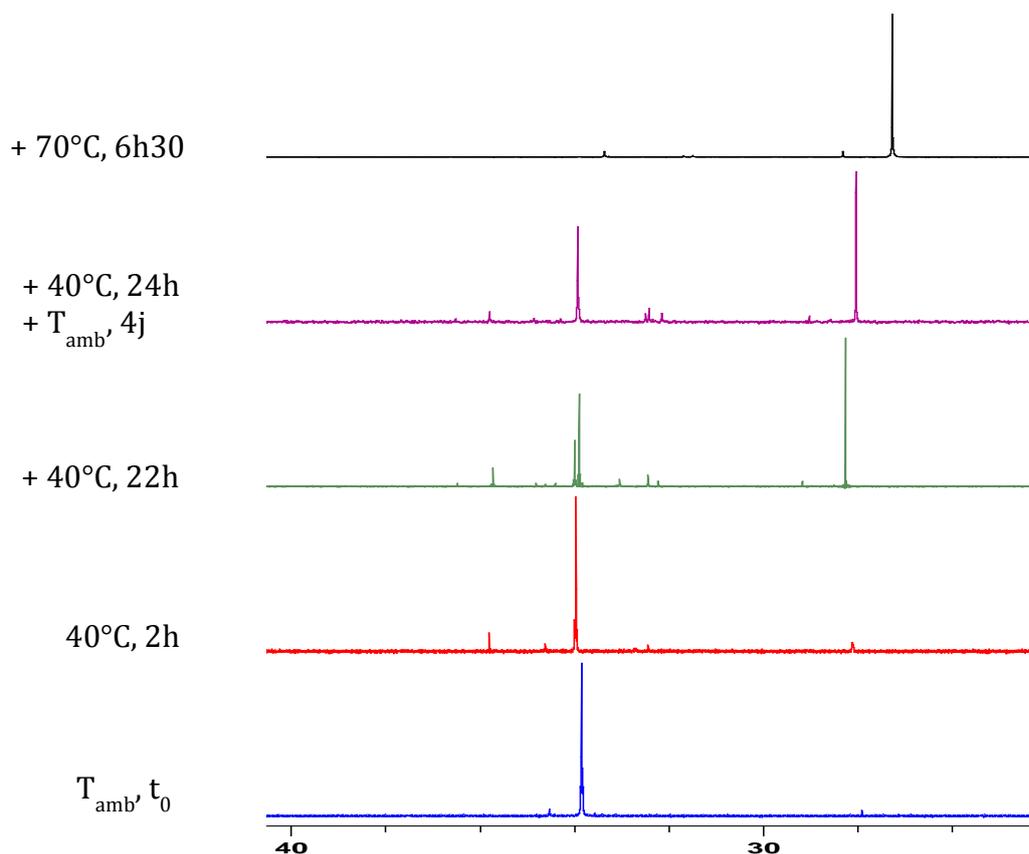


Figure 122 : Spectres RMN  $^{31}\text{P}$  d'une solution aqueuse de  $\text{Na-SiW}_9\text{-PC}_8$  effectués à différents intervalles de temps en chauffant. Bleu :  $t_0$  ; Rouge : bleu + 2h à  $40^\circ\text{C}$  ; Vert : rouge + 22h à  $40^\circ\text{C}$  ; Violet : vert + 24h à  $40^\circ\text{C}$  et 4j à température ambiante ; Noir : violet + 6h30 à  $70^\circ\text{C}$ .

Le pic présent à 34,0 ppm à  $t_0$  correspond au signal du POM amphiphile. La constante de couplage  $^{31}\text{P}$ - $^{183}\text{W}$  (7,6 Hz) indique un greffage covalent des chaînes hydrocarbonées sur le POM. Avec le temps et la température, de nombreux pics additionnels apparaissent. Le spectre vert obtenu après 24 heures est présenté ci-dessous. Un pic apparaît avec un déplacement chimique (33,9 ppm) et une constante de couplage (6,5 Hz) très proches de ceux de  $\text{Na-SiW}_9\text{-PC}_8$ . Il s'agit donc d'un POM fonctionnalisé par des groupements phosphonylés. En outre, un signal sans constante de couplage apparaît à 28,25 ppm au cours du temps jusqu'à devenir le pic très largement majoritaire. La RMN  $^{31}\text{P}$  a été réalisée dans le  $\text{D}_2\text{O}$  sur le composé  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{PO}(\text{OH})_2$  en présence de deux équivalents de  $\text{NaOH}$  : le spectre montre la présence d'un unique signal sans constante de couplage vers 28 ppm. La similarité des deux signaux indique que les fonctions phosphonylées portant les chaînes hydrocarbonées se sont décrochées. Ainsi, le pic présent à 33,9 ppm pourrait être associé à une espèce intermédiaire entre le POM amphiphile et les chaînes libres. Les propositions pour cette espèce sont présentées plus bas.

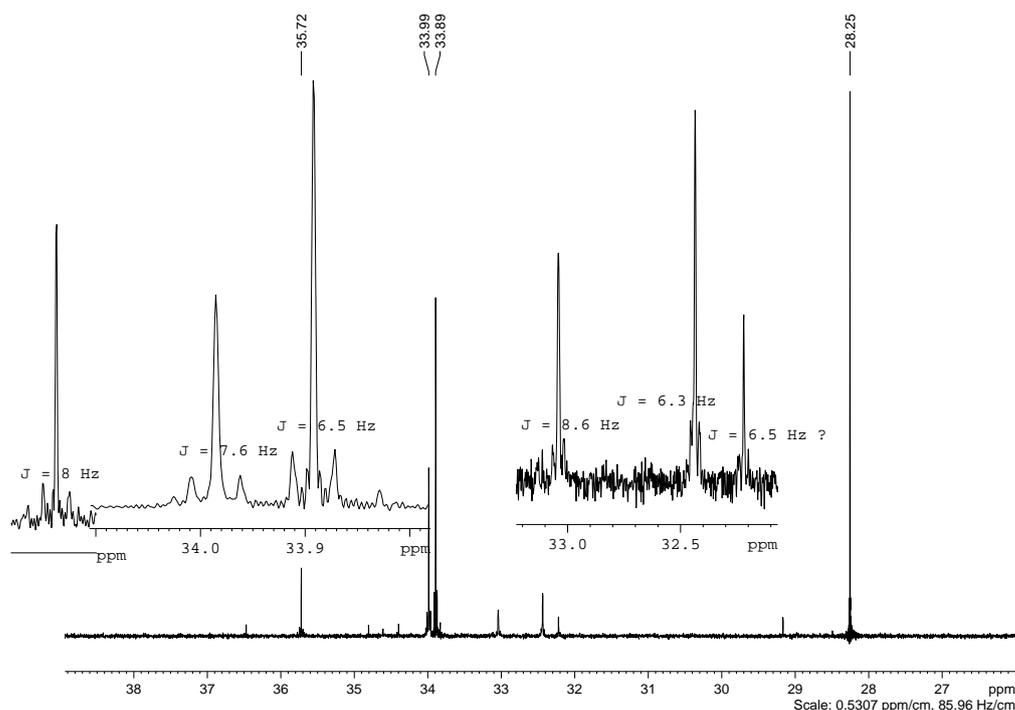


Figure 123 : Spectre RMN  $^{31}\text{P}$  d'une solution aqueuse de  $\text{Na-SiW}_9\text{-PC}_8$  effectué après un jour à  $40^\circ\text{C}$ . Des agrandissements sur les signaux présentant des constantes de couplage sont insérés.

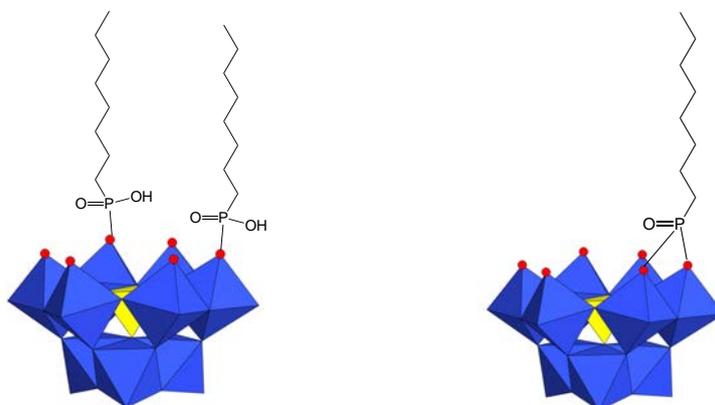


Figure 124 : Propositions des structures possibles associées au signal à 33,9 ppm dans la Figure 123.

#### d) Diffraction des rayons X

La solution aqueuse du composé  $\text{Na-SiW}_9\text{-PC}_8$  laisse déposer après plusieurs jours un précipité cristallin en forme d'aiguilles. L'analyse par diffraction des rayons X des aiguilles a été réalisée par le Centre de Résolution des Structures de l'ICPM et montre sans ambiguïté que l'unité de base des cristaux est constituée de deux chaînes hydrocarbonées liées entre elles par un cation sodium, l'une étant doublement protonée et l'autre mono protonée, de formules :  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{PO}(\text{OH})_2$  et  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{PO}(\text{OH})(\text{O})\text{Na}$ . Cette précipitation est cohérente avec ce qui est décrit dans la littérature.<sup>[72]</sup>

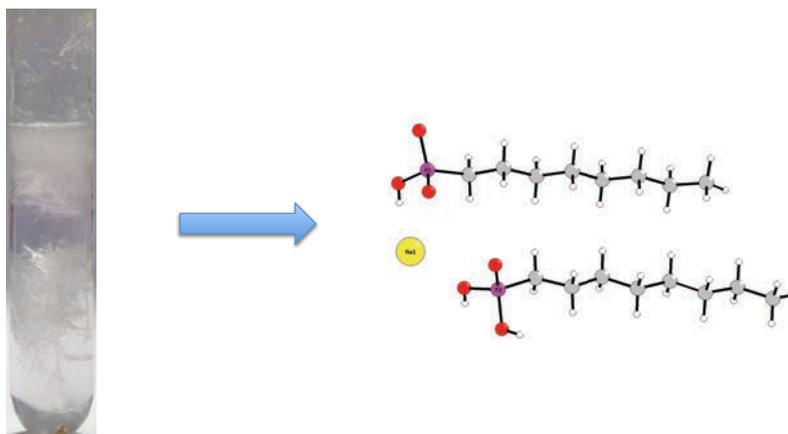


Figure 125 : Gauche : photographie d'un tube RMN de 10 mm contenant une solution aqueuse de Na-SiW<sub>9</sub>-PC<sub>8</sub> ayant laissé déposer des cristaux. Droite : structure DRX du cristal analysé.

Pour conclure, les solutions aqueuses contenant le POM Na-SiW<sub>9</sub>-PC<sub>8</sub> ne sont pas stables dans le temps. La RMN <sup>31</sup>P montre que les groupements phosphonylés sont hydrolysés en solution aqueuse, et le produit qui cristallise après plusieurs jours est composé des molécules d'acide phosphonique partiellement déprotonées. Les groupements RP(O) sont greffés sur un polyoxométallate composé de métaux d<sup>0</sup> et sont donc électrophiles. Ainsi, l'eau hydrolyse vraisemblablement la fonction phosphonylée en attaquant l'atome de phosphore de la fonction organique.

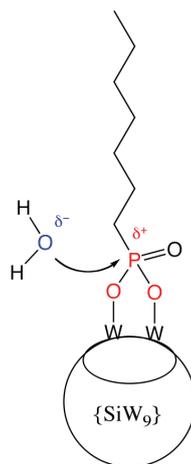


Figure 126 : Représentation schématique de l'attaque de l'eau sur le POM amphiphile Na-SiW<sub>9</sub>-PC<sub>8</sub>.

### 3°) Influence du pH sur la stabilité de Na<sub>6</sub>[α-A-SiW<sub>9</sub>O<sub>34</sub>(C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>PO)<sub>2</sub>] en solution aqueuse

Afin d'étudier l'influence du pH, nous avons effectué des ajouts de 1-2-3-4-5-10 équivalents de HCl et NaOH à des solutions contenant le POM Na-SiW<sub>9</sub>-PC<sub>8</sub> à 10<sup>-2</sup> M et nous avons réalisé la RMN du phosphore immédiatement après. Ces analyses ont été réitérées 24 heures après pour observer l'évolution.

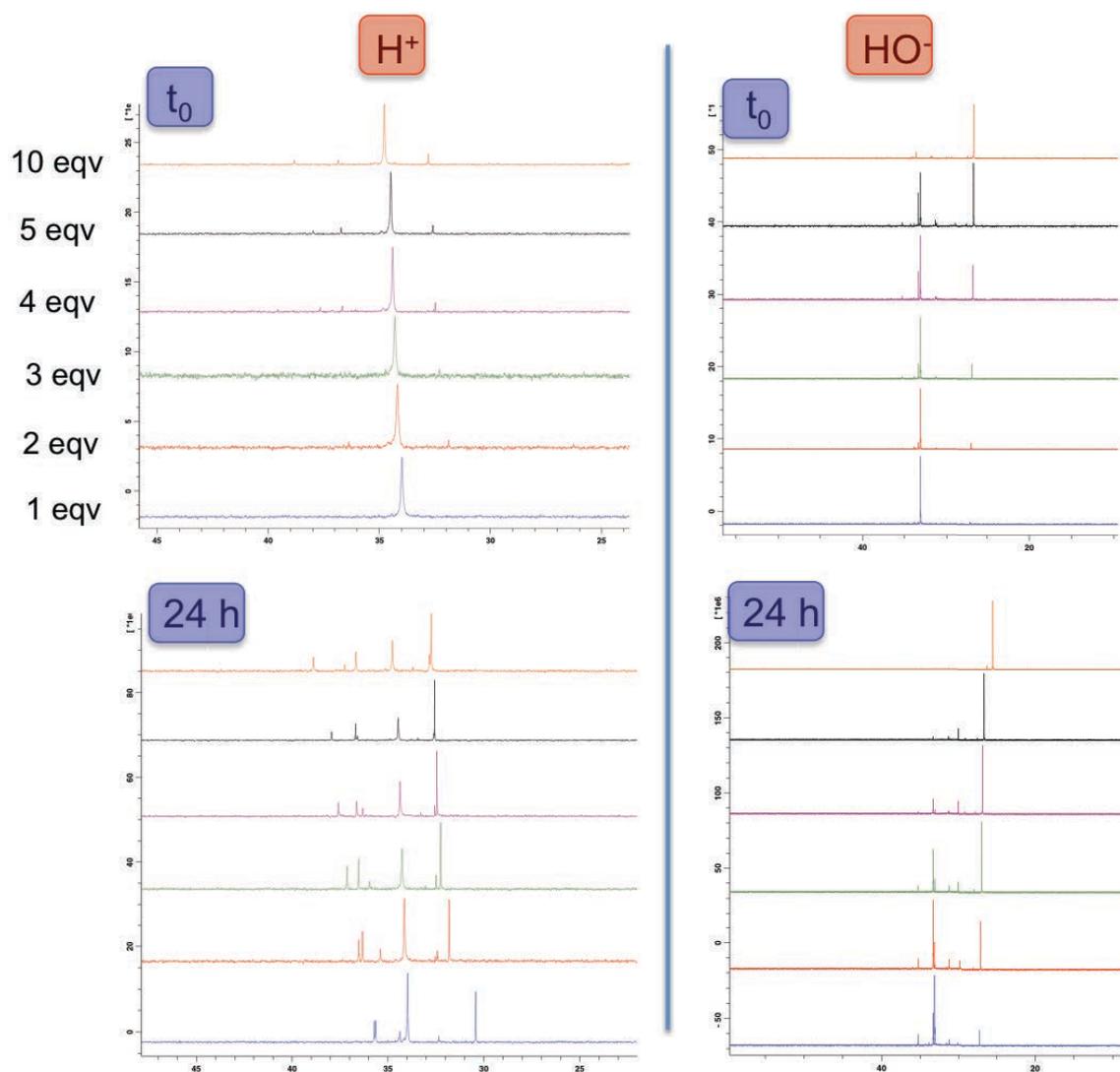
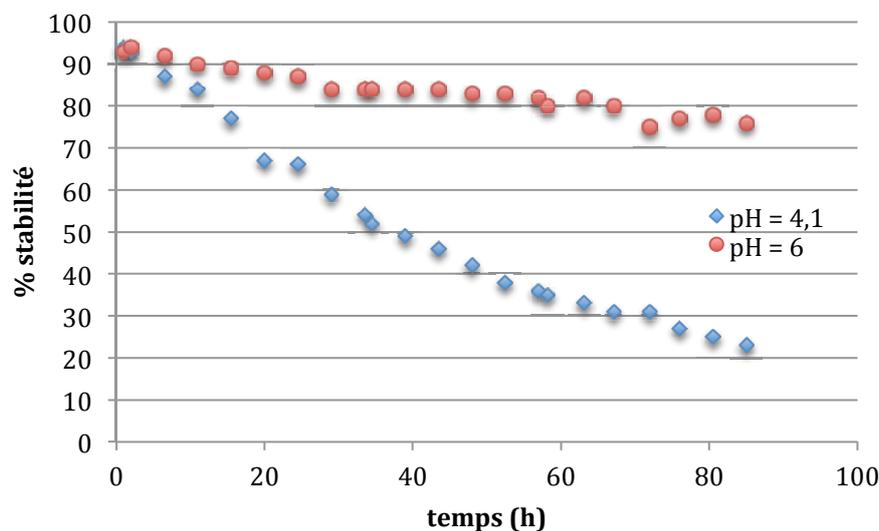


Figure 127 : Spectres RMN d'une solution aqueuse de  $\text{Na-SiW}_9\text{-PC}_8$  à  $10^{-2} \text{ M}$  en présence de  $\text{H}^+$  ou de  $\text{HO}^-$ , à  $t_0$  et après 24h. Bleu : 1 équivalent, rouge : 2 équivalents, vert : 3 équivalents, violet : 4 équivalents, noir : 5 équivalents, orange : 10 équivalents.

Dès  $t_0$ , l'ajout de base a une influence forte sur la stabilité du POM. En effet, avec 10 équivalents de base, le signal initial du POM n'est plus visible, mais un signal important vers 28 ppm est présent. Après 24 heures, le signal correspondant au POM apparaît bien plus dégradé qu'à  $t_0$ , quelle que soit la quantité de base ajoutée. En outre, le pic à 28 ppm est plus prononcé qu'à  $t_0$ , ce qui montre que la dégradation s'est accrue au cours du temps. Le profil de dégradation du POM amphiphile  $\text{Na-SiW}_9\text{-PC}_8$  en présence de base est similaire à celui obtenu dans l'eau pure, ce qui indique que le mécanisme de dégradation est proche. La dégradation de la fonction  $\text{RP(O)}$  dans l'eau a été attribuée à une attaque nucléophile des molécules d'eau sur l'atome de phosphore électrophile. L'eau étant un mauvais nucléophile, la dégradation est relativement lente. En revanche, l'ion hydroxyde est un bien meilleur nucléophile que l'eau et l'hydrolyse des groupements phosphonylés est donc plus rapide.

Au contraire, l'ajout de 1 à 10 équivalents d'acide à  $t_0$  ne semble pas avoir d'influence significative sur la dégradation du POM hybride. Un léger déplacement du signal du POM vers des valeurs de déplacements chimiques plus élevées est observé avec l'augmentation de l'acidité. Après 24 heures, de nombreux pics sont présents, quelle que soit la quantité d'acide ajoutée. L'accélération de la

dégradation du POM amphiphile en présence d'acide est attribuée à une activation de la fonction phosphonylée par les protons qui permet son hydrolyse. Afin de confirmer cette hypothèse, la dégradation de Na-SiW<sub>9</sub>-PC<sub>8</sub> a été suivie dans le temps à température ambiante, d'une part au pH fixé par le POM (pH = 4,1 à 10<sup>-2</sup> M) et, d'autre part en fixant initialement le pH à 6,0 avec de l'hydroxyde de sodium. Cette étude montre que la dégradation de Na-SiW<sub>9</sub>-PC<sub>8</sub> est ralentie en élevant le pH à 6,0. Le pourcentage de stabilité est déterminé par RMN <sup>31</sup>P en intégrant le signal associé au POM amphiphile par rapport à l'ensemble des signaux présents.



Graphique 14 : Suivi par RMN <sup>31</sup>P de l'influence du pH d'une solution aqueuse de Na-SiW<sub>9</sub>-PC<sub>8</sub> sur la vitesse de dégradation du POM amphiphile. Points bleus : solution à 10<sup>-2</sup> M à pH naturel (pH = 4,1). Points rouges : solution à 10<sup>-2</sup> M à pH 6 obtenue par addition de NaOH.

#### • Conclusion

Dans toutes les études effectuées sur les POMs Na-SiW<sub>9</sub>-PC<sub>n</sub>, seul le dérivé avec 12 atomes de carbone a montré la formation de micelles. Les composés avec 8 et 10 atomes de carbone sont trop solubles dans l'eau pour pouvoir s'agréger dans les gammes de concentrations étudiées. De plus, la présence d'une petite quantité de vésicules nous a amenés à effectuer des études de stabilité de ces composés dans l'eau pure, puis en présence d'acide et de base. Les études de stabilité ont prouvé que les fonctions phosphonylées du POM sont hydrolysées par l'eau, et que l'ajout d'acide accélère la dégradation en activant l'atome de phosphore des fonctions organiques. En effet, l'élévation du pH diminue la cinétique de dégradation des POMs amphiphiles. Les études physicochimiques ont donc été réalisées autant que possible sur des solutions fraîches et les vésicules observées à temps long dans le cas de Na-SiW<sub>9</sub>-PC<sub>8</sub> résultent donc de la libération des chaînes hydrocarbonées.

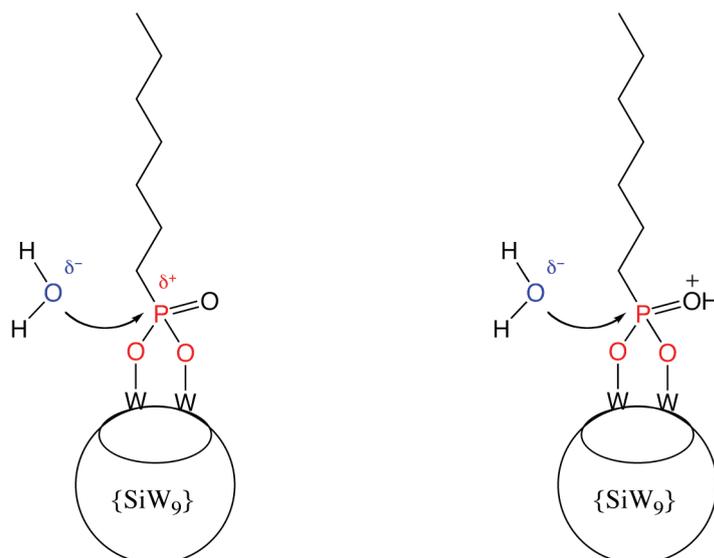


Figure 128 : Représentation schématique de l'hydrolyse de  $\text{Na-SiW}_9\text{-PC}_8$  par l'eau seule (gauche), par l'eau après activation acide (droite).

### III. Comportement des POMs amphiphiles $\text{K}_3\text{H}[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{PO})_2]$ en solution aqueuse

Cette partie décrit d'abord les assemblages formés en solution aqueuse par les POMs amphiphiles  $\text{K}_3\text{H}[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{PO})_2]$  ( $\text{K-SiW}_{10}\text{-PC}_n$ ). Plusieurs techniques de caractérisation ont été employées, mais c'est principalement l'étude par SAXS qui donne des informations pertinentes sur les agrégats formés. Ensuite, cette partie aborde la stabilité dans l'eau de ces POMs amphiphiles, et enfin l'influence de la présence d'acide ou de base sera commentée et permettra de proposer un mécanisme de dégradation.

#### **1°) Formation d'assemblages en solution aqueuse par $\text{K}_3\text{H}[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{PO})_2]$**

##### *a) Tensiométrie*

L'étude de la tension de surface en fonction de la concentration en tensioactifs a été effectuée sur le composé  $\text{K}_3\text{H}[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{PO})_2]$  ( $\text{K-SiW}_{10}\text{-PC}_{12}$ ). Le graphe montre la présence des trois domaines bien définis typiques des tensioactifs. La CAC issue de ce graphe est de 0,096 mM.

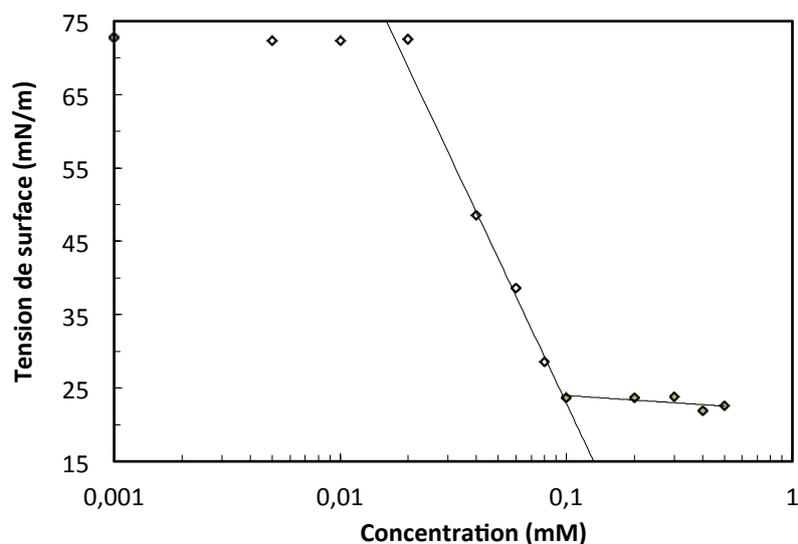


Figure 129 : Évolution de la tension de surface en fonction de la concentration d'une solution aqueuse de K-SiW<sub>10</sub>-PC<sub>12</sub>.

### b) Conductimétrie

L'étude de la conductivité des solutions aqueuses a été effectuée pour les composés dotés de 8, 10 et 12 atomes de carbone sur chaque chaîne, en sel de Na<sup>+</sup> et en sel de K<sup>+</sup>.

Longueur des chaînes	8	10	12
Ruptures de pentes K <sup>+</sup> (mol/L)	2,1.10 <sup>-4</sup>	1,7.10 <sup>-4</sup>	0,94.10 <sup>-4</sup>
Ruptures de pentes Na <sup>+</sup> (mol/L)	2,7.10 <sup>-4</sup>	2,4.10 <sup>-4</sup>	1,7.10 <sup>-4</sup>

Tableau 22 : Valeurs des ruptures de pentes déterminées par conductimétrie pour les composés K-SiW<sub>10</sub>-PC<sub>n</sub> et Na-SiW<sub>10</sub>-PC<sub>n</sub> (avec n = 8, 10, 12).

Les évolutions des ruptures de pentes montrent que plus les chaînes organiques sont longues, moins les tensioactifs sont solubles dans l'eau et plus les ruptures de pentes apparaissent à faible concentration. De plus, les ruptures de pentes des composés en sel de potassium ont lieu à plus basse concentration que celles des composés en sel de sodium, ce qui est cohérent et attendu. La similarité des valeurs obtenues par tensiométrie et conductimétrie pour le composé K-SiW<sub>10</sub>-PC<sub>12</sub> pourrait indiquer que la CAC de ce composé est effectivement de 10<sup>-4</sup> M.

### c) SAXS

Une étude SAXS a été menée par Jonathan Lai à l'ICSM sur les composés K-SiW<sub>10</sub>-PC<sub>8</sub> et K-SiW<sub>10</sub>-PC<sub>10</sub> à différentes concentrations afin de déterminer les valeurs des CAC. En utilisant la technique développée en annexe, les CAC ont pu être déterminées. En outre, grâce à la bonne précision du signal des monomères libres, les nombres d'agrégation (c'est-à-dire le nombre de tensioactifs par micelle) ont

également été déterminés pour les composés en C<sub>8</sub> et en C<sub>10</sub>. Le composé en C<sub>12</sub> n'a pas pu être étudié par SAXS en raison de sa trop faible solubilité (< 1 wt%).

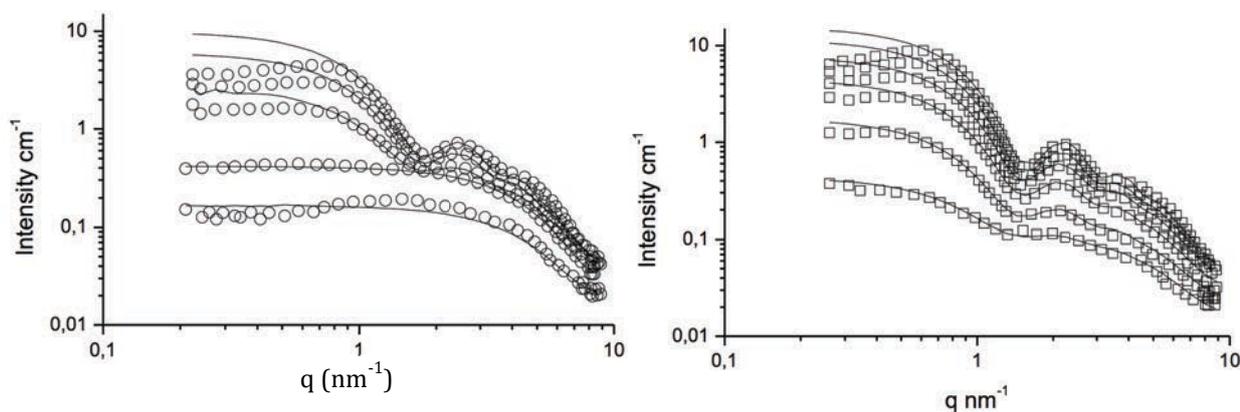


Figure 130 : Spectres SAXS de K-SiW<sub>10</sub>-PC<sub>8</sub> (gauche) et de K-SiW<sub>10</sub>-PC<sub>10</sub> à différentes concentrations. K-SiW<sub>10</sub>-PC<sub>8</sub> : 2 - 4 - 6 - 8 - 10 wt% de bas en haut. K-SiW<sub>10</sub>-PC<sub>10</sub> : 1 - 2 - 4 - 6 - 8 - 10 wt% de bas en haut. Sphères et carrés : points expérimentaux. Traits noirs : ajustements agrégats sphériques coeur-coquille.

Molécules	CAC (wt%)	CAC (mmol/L)	Nombre d'agrégation
K-SiW <sub>10</sub> -PC <sub>8</sub>	3,7	17	18
K-SiW <sub>10</sub> -PC <sub>10</sub>	0,9	3	30
K-SiW <sub>10</sub> -PC <sub>12</sub>	< 1	-	-

Tableau 23 : Valeurs des CAC déterminées par SAXS en concentrations massiques (gauche) et molaires (droite) pour les composés K-SiW<sub>10</sub>-PC<sub>n</sub> (avec n = 8, 10, 12).

Il est notable que les CAC obtenues pour les POMs en C<sub>8</sub> et en C<sub>10</sub> par SAXS sont très différentes de celles obtenues par conductimétrie. Concernant le composé en C<sub>12</sub>, les études par SAXS à plus basse concentration pourraient éventuellement permettre de confirmer les résultats obtenus par tensiométrie et conductimétrie. Cependant, l'appareillage utilisé à l'ICSM ne permet pas d'analyser les solutions à faible concentration en des temps courts. L'utilisation d'un rayonnement plus énergétique pourrait permettre l'analyse de solutions à faible concentration.

#### d) SANS

Des études de diffusion des neutrons aux petits angles ont été effectuées par Jonathan Lai et Pierre Bauduin au HZB à Berlin sur les composés K-SiW<sub>10</sub>-PC<sub>n</sub>, avec n = 8, 10, 12. Les trois courbes présentent des signaux de micelles et confirment donc l'étude SAXS.

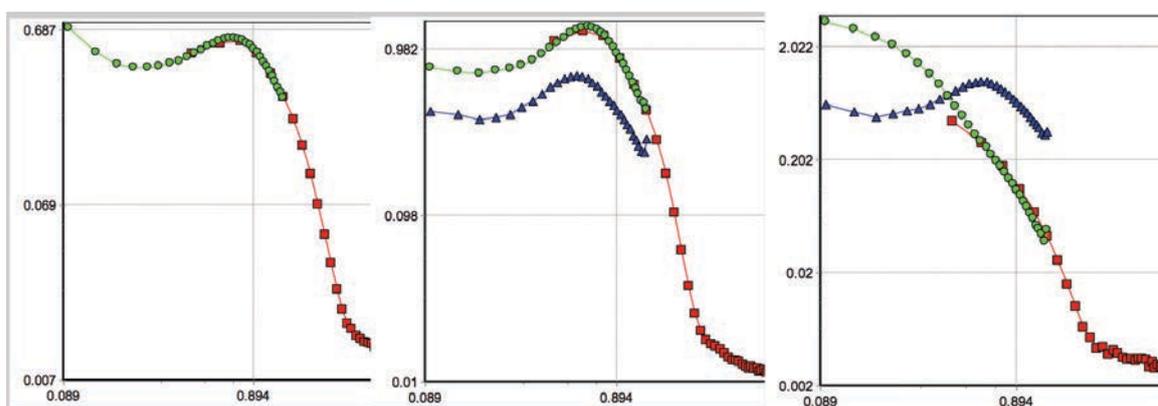


Figure 131 : Spectres SANS de solutions aqueuses de  $K-SiW_{10}PC_n$ . Gauche :  $K-SiW_{10}PC_8$  à 9,5 wt% ; milieu :  $K-SiW_{10}PC_{10}$  à 5 (bleu) et 10 wt% (rouge et vert) ; droite :  $K-SiW_{10}PC_{12}$  à 1,5 (bleu) et 7,5 wt% (rouge et vert). Abscisse :  $q$  ( $nm^{-1}$ ), ordonnée :  $I(q)$  ( $cm^{-1}$ ).

Les tailles des micelles extraites des spectres sont cohérentes avec celles obtenues par SAXS pour les composés en  $C_8$  et en  $C_{10}$ . Cependant, en diffusion des neutrons, seul le contraste H/D est visible, ce qui permet de voir uniquement les chaînes alkyles tandis que le POM dans la couronne se confond avec le solvant. L'échantillon en  $C_{12}$  montre des micelles à des concentrations auxquelles il ne devrait pas être soluble ( $> 1$  wt%). Ce résultat incohérent signifie que l'échantillon était probablement dégradé. La présence d'acide dodécylphosphonique pourrait être à l'origine des micelles visibles uniquement en SANS.

### e) RMN

La RMN du proton du composé  $K-SiW_{10}PC_{12}$  a été effectuée dans l'acétonitrile et dans l'eau à 1 mM, soit dix fois la valeur de la possible CAC déterminée par tensiométrie et conductimétrie. Dans l'acétonitrile, il n'existe qu'un seul jeu de signal quelle que soit la concentration, alors que dans l'eau il y a deux jeux de signaux lorsque la concentration est supérieure à cette valeur. Les signaux fins situés à 0,8 et 1,2 ppm correspondent aux signaux des monomères en solution. Et ceux situés à 0,9 et 1,3 ppm sont plus larges et correspondent donc à des espèces agrégées. Les expériences menées à 10 et 4 fois la CAC supposée ont montré la présence de deux jeux de signaux, alors que celle effectuée à 0,9 fois cette valeur ne montre que des signaux fins similaires à ceux du spectre dans l'acétonitrile.

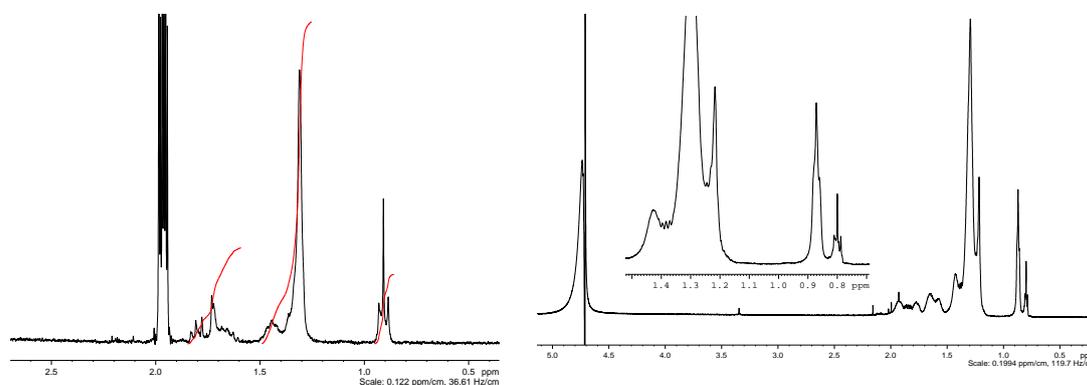


Figure 132 : Spectres RMN  $^1H$  de  $K-SiW_{10}PC_{12}$  à 1 mM dans  $CD_3CN$  (gauche) et dans  $D_2O$  (droite).

f) RMN DOSY

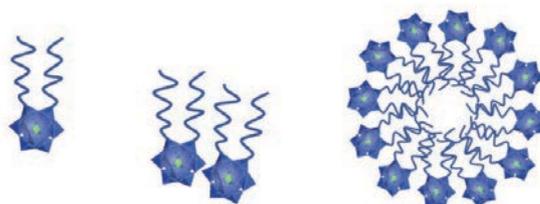


Figure 133 : Schéma de POMs bilacunaires isolé (gauche), et agrégé sous forme de dimère (milieu) et sous forme de micelle (droite).

Afin de confirmer la présence d'agrégats par RMN, nous avons entamé une étude par RMN DOSY  $^1\text{H}$ . Cette analyse peut être effectuée sur tous les signaux d'un spectre RMN afin de déterminer les constantes de diffusion des molécules et des agrégats présents en solution. En raison des recouvrements de certains signaux, les valeurs des constantes de diffusion sont nécessairement imprécises. L'étude par RMN DOSY a d'abord été effectuée dans le  $\text{CD}_3\text{CN}$  puis dans le  $\text{D}_2\text{O}$ . Des expériences DOSY ont tout d'abord été conduites sur des solutions dans le  $\text{CD}_3\text{CN}$  (10 mM) des composés X-SiW<sub>10</sub>-PC<sub>n</sub> (avec n = 8, 10, 12) avec des contre-ions (X) et des tailles (n) de chaînes alkyles variées (X= tétraméthylammonium, K, Na, et n = 8, 10, 12). Dans l'acétonitrile, ces composés sont très bien identifiés, par RMN des noyaux  $^{31}\text{P}$  et  $^1\text{H}$ , notamment. Les expériences DOSY sont donc réalisées en suivant l'évolution du spectre du proton.

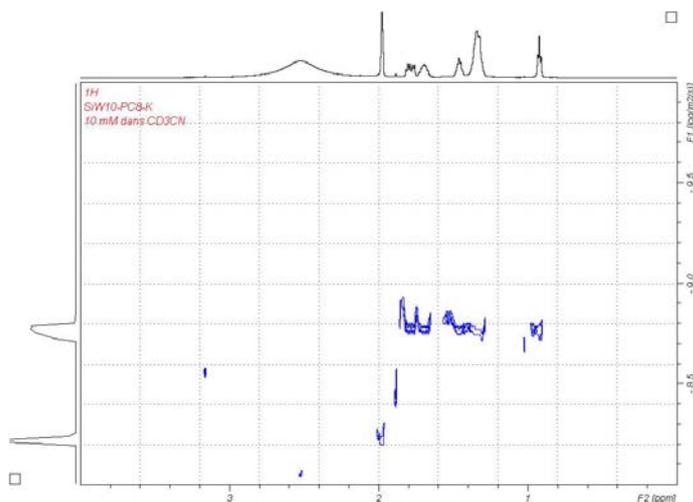


Figure 134 : Spectre RMN DOSY  $^1\text{H}$  de K-SiW<sub>10</sub>-PC<sub>8</sub> à 10 mM dans  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

contre-ions	C12	C10	C8
TMA	1.42		
K	1.54	1.61	1.67
Na	1.39		

Tableau 24 : Valeurs des coefficients de diffusion ( $\times 10^9 \text{ m}^2/\text{s}$ ) obtenues par DOSY  $^1\text{H}$  dans le  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

La RMN DOSY  $^1\text{H}$  a ensuite été appliquée dans le  $\text{D}_2\text{O}$  pour déterminer la nature des agrégats présents dans une solution aqueuse du POM amphiphile K-SiW<sub>10</sub>-PC<sub>12</sub> à 1 mM. Les jeux de signaux larges et fins observables sur le spectre RMN dans le  $\text{D}_2\text{O}$  (Figure 132) possèdent des coefficients de diffusion de  $3,65$  et  $1,14 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  pour le monomère et pour l'agrégat. Grâce à une simulation

moléculaire, le volume du monomère a pu être calculé ( $1,223 \text{ nm}^3$ ), ce qui nous a permis de déterminer le volume de l'agrégat par rapport à celui du monomère. (Pour plus de renseignements, se référer aux annexes).

	Volumes simulés ( $\text{nm}^3$ )	D= Coeff. Diffusion ( $\times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ )	Rayon hydrodynamique calculé sur la base de D ( $\times 10^{-9} \text{ m}$ )	Rapport des volumes calculé sur la base des Coeff. Diffusion
monomère	1,223	3,65	0,55	1
Agrégat	-	1,14	1,77	33

Tableau 25 : Coefficients de diffusion ( $\times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ ) obtenues par DOSY  $^1\text{H}$  d'une solution à 1mM de  $\text{K}_3\text{H}[\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}(\text{OPC}_{12}\text{H}_{25})_2]$  dans le  $\text{D}_2\text{O}$ .

De ces observations nous pouvons émettre la possibilité que le premier jeu de signaux, le mieux défini, correspond à l'espèce monomérique  $\text{K}_3\text{H}[\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}(\text{OPC}_{12}\text{H}_{25})_2]$ , le volume calculé sur la base du coefficient de diffusion observé correspondant bien à un monomère. Le deuxième jeu de signaux, plus large et moins défini, peut donc correspondre à un petit agrégat de POMs en solution, dont le diamètre serait d'environ 3.6 nm soit à peu près deux fois la longueur présumée du POM hybride, 1.7 nm. Nous pouvons donc envisager la formation de micelles qui se composeraient selon les rapports de volumes calculés à partir des coefficients de diffusion d'environ 33 monomères, ce qui est plutôt cohérent avec les résultats obtenus par SAXS.

#### g) Freeze-fracture TEM

La freeze-fracture TEM a été réalisée au CRPP à Bordeaux par Jonathan Lai sur les POMs amphiphiles K-SiW<sub>10</sub>-PC<sub>8</sub> et K-SiW<sub>10</sub>-PC<sub>10</sub>, respectivement à 2,5 % en masse à température ambiante et à 5 % en masse à 50°C. Quelques vésicules avec des rayons d'environ 160 nm ont pu être observés. Cependant, le faible nombre de vésicules présentes interroge quant à savoir si elles sont réellement stabilisées par les POMs amphiphiles ou par des produits de dégradation. En outre, les diamètres des vésicules sont similaires à ceux décrits dans la littérature pour les acides alkylphosphoniques partiellement déprotonés.<sup>[72]</sup>

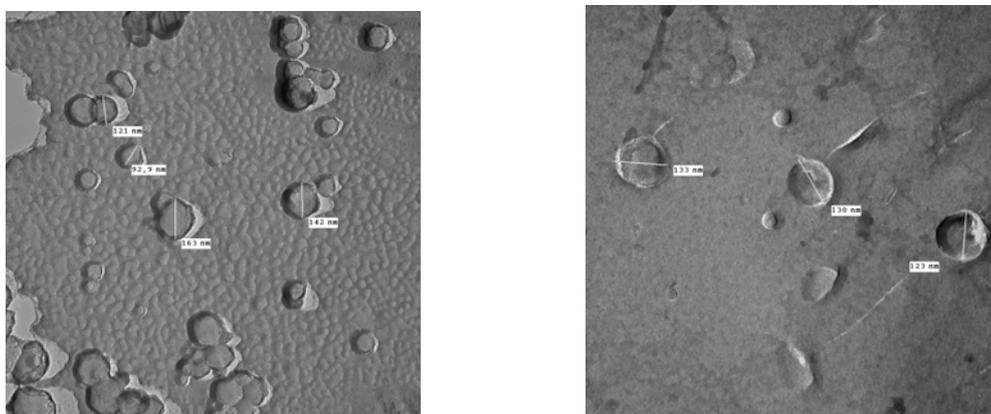


Figure 135 : Images de freeze-fracture TEM de solutions aqueuses de POMs amphiphiles. Gauche : K-SiW<sub>10</sub>-PC<sub>8</sub> à 2,5 %wt (température ambiante). Droite : K-SiW<sub>10</sub>-PC<sub>10</sub> à 5 %wt (50°C).

## 2°) Vieillessement de solutions aqueuses de $K_3H[\gamma-SiW_{10}O_{36}(C_nH_{2n+1}PO)_2]$

Afin de déterminer la fiabilité des études physicochimiques dans l'eau, il est nécessaire d'étudier la stabilité des tensioactifs. Une étude a été menée en parallèle dans l'acétonitrile et dans l'eau par RMN  $^{31}P$ . Dans le  $CD_3CN$ , la RMN  $^{31}P$  du composé  $K-SiW_{10}-PC_{12}$  ne montre pas de modification du spectre. Cependant, dans le  $D_2O$ , une modification du spectre  $^{31}P$  de cette molécule témoigne de l'évolution rapide du système au cours du temps qui est associée à une précipitation dans le tube RMN. À nouveau, le rôle de l'eau dans la dégradation des POMs phosphonylés se pose. Ce composé étant similaire à celui décrit dans la partie précédente, la dégradation est probablement due à l'hydrolyse des fonctions phosphonylées.

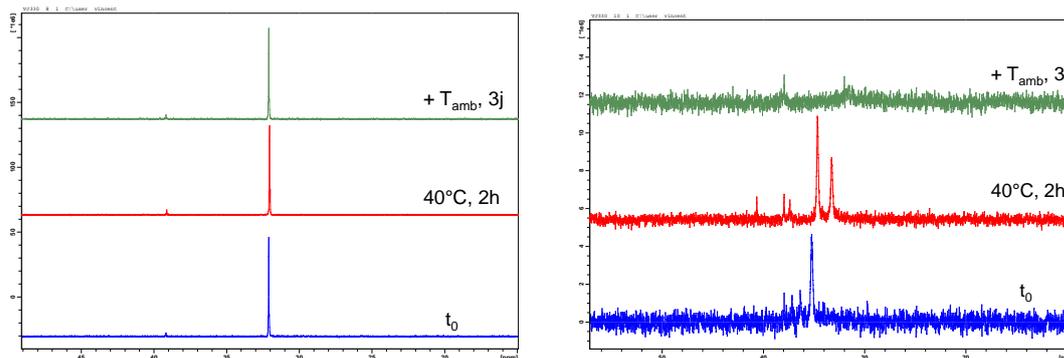


Figure 136 : Spectres RMN  $^{31}P$  de  $K-SiW_{10}-PC_{12}$  dans  $CD_3CN$  (gauche) et dans  $D_2O$  (droite). Bleu :  $t_0$ . Rouge : bleu + 2h à  $40^\circ C$ . Vert : rouge + 3j à température ambiante.

## 3°) Influence du pH sur la stabilité des composés $K_3H[\gamma-SiW_{10}O_{36}(C_nH_{2n+1}PO)_2]$

Les POMs  $K_3H[\gamma-SiW_{10}O_{36}(C_nH_{2n+1}PO)_2]$  comportent 3  $K^+$  et 1  $H^+$  comme contre-ions. Le pH d'une solution du composé  $K_3H[\gamma-SiW_{10}O_{36}(C_{12}H_{25}PO)_2]$  à  $10^{-2}$  M est de 2,6, ce qui signifie qu'il ne s'agit pas d'un acide fort. Le pKa a été calculé en négligeant l'auto-protolyse de l'eau et sa valeur calculée est 3,07. Le coefficient de dissociation de cet acide à  $10^{-2}$  M est donc de 0,25, ce qui signifie qu'en solution aqueuse à  $10^{-2}$  M, seuls 25% des  $H^+$  sont dissociés des POMs. Les charges apparentes de ces POMs en solution aqueuse ont donc des valeurs plus faibles que 4. Une étude a été menée afin de déterminer l'influence du pH sur la dégradation du tensioactif  $K-SiW_{10}-PC_{12}$  dans  $D_2O$ . Les spectres RMN  $^1H$  et  $^{31}P$  des solutions ont été enregistrés à  $t_0$  et à 24 h, en présence d'acide et de base.

### a) Ajouts d'acide à $t_0$

Tous les signaux sont semblables quelle que soit la quantité d'acide ajouté. En RMN du  $^1H$ , la présence de deux jeux de signaux est visible : le jeu de signaux larges (à 0,9 et 1,3 ppm) est prédominant et il s'agit des micelles mises en évidence par RMN DOSY  $^1H$ . Le jeu de signaux fins (à 0,8 et 1,2 ppm) est minoritaire et correspond aux monomères en solution. La RMN  $^{31}P$  montre la présence d'un unique pic large correspondant aux espèces agrégées.

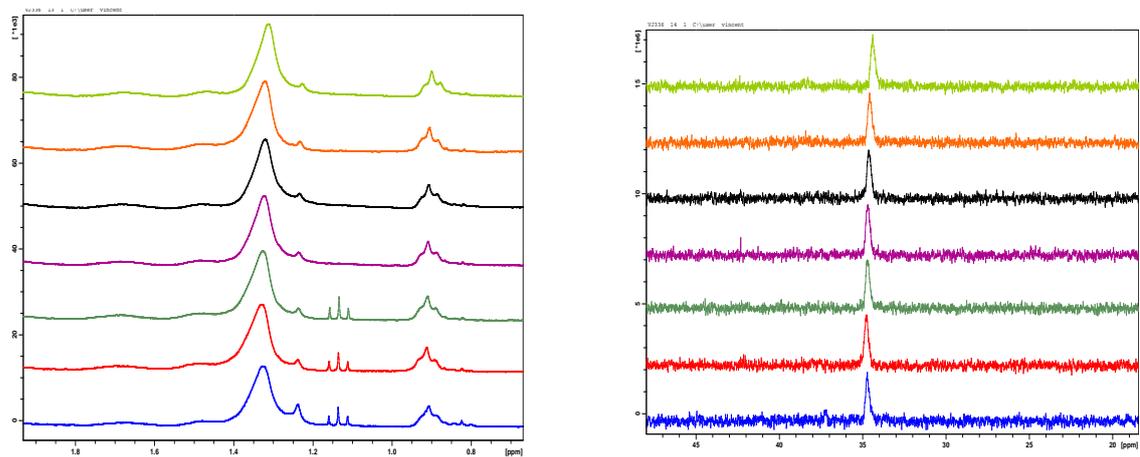


Figure 137 : Spectres RMN  $^1\text{H}$  (gauche) et  $^{31}\text{P}$  (droite) de  $\text{K-SiW}_{10}\text{-PC}_{12}$  à  $t_0$  avec de bas en haut 0 - 1 - 2 - 3 - 4 - 5 - 10 équivalents de  $\text{HCl}$  par rapport au POM.

### b) Ajouts d'acide à 24h

Après 24h, tous les tubes comportent un trouble de la solution, ce qui pourrait signifier qu'une partie des fonctions phosphonylées se sont décrochées des POMs et ont précipité faute d'être soluble à pH acide (forme prépondérante  $\text{RPO}(\text{OH})_2$ ). De plus, les signaux sont moins bien définis en RMN  $^1\text{H}$  et ont disparu de la plupart des spectres de RMN  $^{31}\text{P}$ . Cette disparition peut être corrélée à la précipitation des fonctions phosphonylées sous forme cristalline. Ces observations avaient également été faites par Luisi.<sup>[72]</sup>

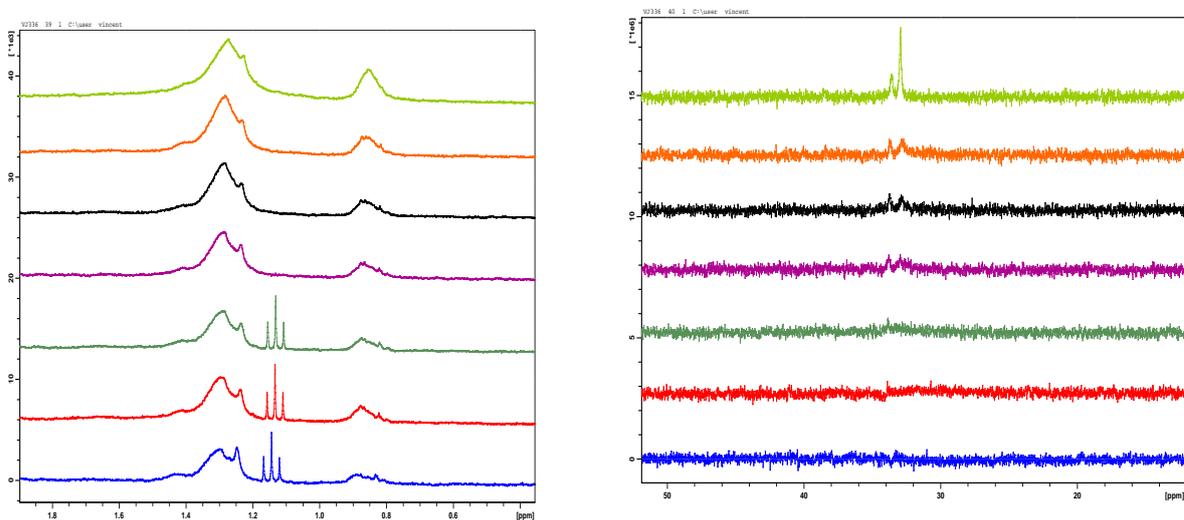


Figure 138 : Spectres RMN  $^1\text{H}$  (gauche) et  $^{31}\text{P}$  (droite) de  $\text{K-SiW}_{10}\text{-PC}_{12}$  dans  $\text{D}_2\text{O}$  après 24h avec de bas en haut 0 - 1 - 2 - 3 - 4 - 5 - 10 équivalents de  $\text{HCl}$ .

### c) Ajouts de base à $t_0$

Le comportement sur les spectres RMN est très sensible à l'ajout de base, dès  $t_0$ . En effet, les spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{31}\text{P}$  montrent la présence de signaux fins ou larges selon la quantité de base ajoutée.

Sans base, les signaux larges sont majoritaires et ont pu être attribués à des agrégats grâce à la RMN DOSY. Plus la quantité de base est augmentée, plus les signaux larges diminuent au profit des signaux fins, ce qui indique la désagrégation des micelles en monomères. En RMN  $^{31}\text{P}$ , les spectres contenant de 3 à 5 équivalents de base montrent la présence du couplage  $^{31}\text{P}$ - $^{183}\text{W}$ , ce qui indique que les molécules résistent à la base à  $t_0$ . La désagrégation des tensioactifs en présence de 3 à 5 équivalents de base peut être attribuée à une augmentation de leur solubilité. En effet, les POMs amphiphiles comportent 3  $\text{K}^+$  et 1  $\text{H}^+$  comme contre-ions. Le proton n'étant que partiellement dissocié du POM, la charge apparente est inférieure à -4. Ainsi, l'ajout de base neutralise les protons non-dissociés du POM et augmente sa charge apparente. Cette augmentation de charge induit une augmentation de la solubilité dans l'eau et donc une augmentation de la CAC, ce qui amène à désagréger les agrégats formés en absence de base. Cependant, à 10 équivalents de base, l'apparition d'un signal vers 28 ppm correspondant aux chaînes libres indique l'hydrolyse des chaînes du POM. Comme montré dans le chapitre 2, une solution faiblement concentrée de  $\text{K-SiW}_{10}\text{-PC}_n$  dans le  $\text{D}_2\text{O}$  ne donne que des signaux fins caractéristiques de molécules non-agrégées.

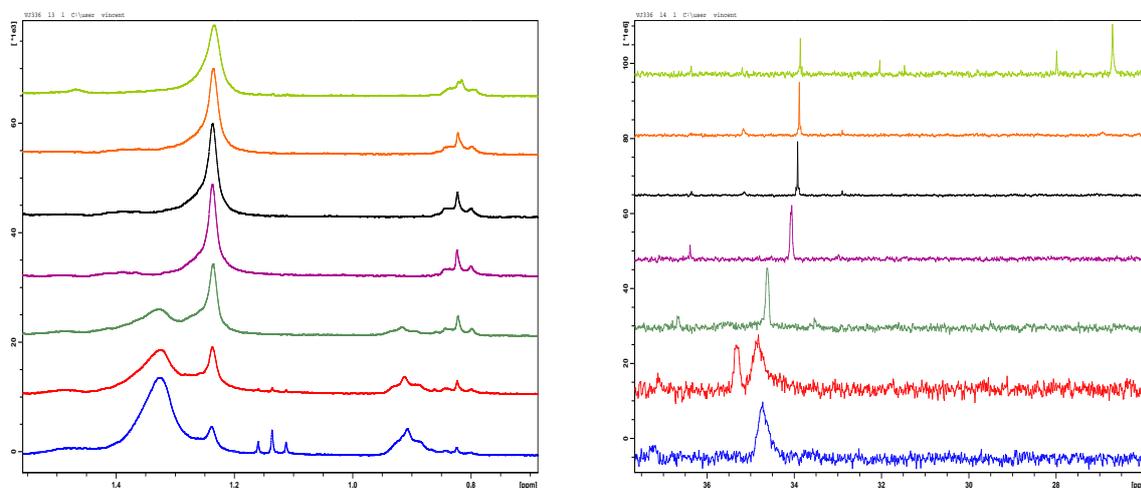


Figure 139 : Spectres RMN  $^1\text{H}$  (gauche) et  $^{31}\text{P}$  (droite) de  $\text{K-SiW}_{10}\text{-PC}_{12}$  à  $t_0$  avec de bas en haut 0 - 1 - 2 - 3 - 4 - 5 - 10 équivalents de  $\text{NaOH}$ .

#### d) Ajouts de base à 24h

Après 24h, les signaux des agrégats observés sont plus larges en RMN  $^1\text{H}$  et invisible en RMN  $^{31}\text{P}$ , ce qui est peut-être dû à la formation de gros agrégats non-visibles par RMN  $^{31}\text{P}$ . Par ailleurs, le spectre avec 10 équivalents de base ne montre plus la présence du signal à 33 ppm attribué au POM hybride de départ, indiquant qu'il a probablement été dégradé en totalité. Cette étude confirme que le pH a une influence marquée sur la stabilité des POMs phosphonylés en solution aqueuse. En outre, nous avons réussi à stabiliser le POM phosphonylé par ajout de plusieurs équivalents de base.

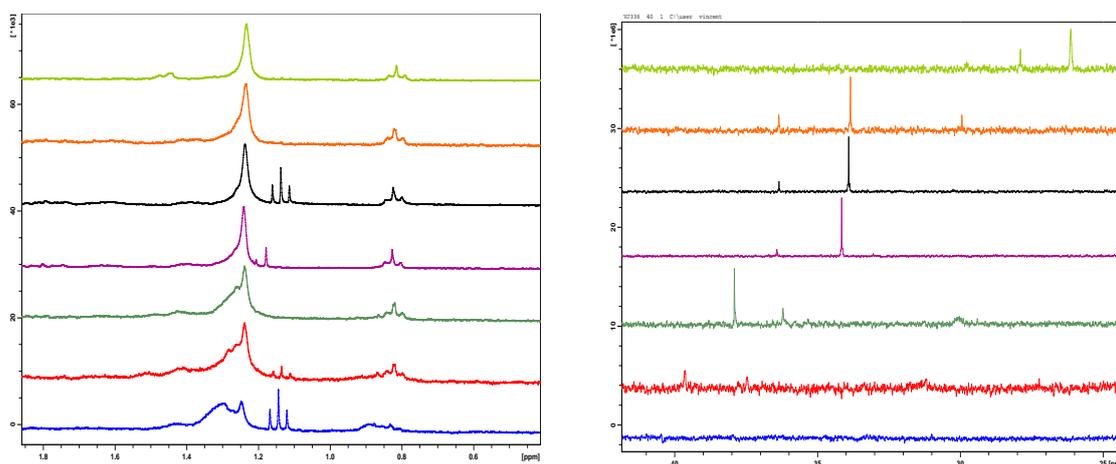


Figure 140 : Spectres RMN  $^1\text{H}$  (gauche) et  $^{31}\text{P}$  (droite) de  $\text{K-SiW}_{10}\text{-PC}_{12}$  à 24h avec de bas en haut 0 - 1 - 2 - 3 - 4 - 5 - 10 équivalents de  $\text{NaOH}$ . Remarque : les triplets présents à 1,15 ppm sur les spectres  $^1\text{H}$  à 0, 1, 4 et 5 équivalents de base sont dus à la présence d'éthanol résiduel.

#### e) Évolution du pH dans le temps avec ajouts d'acide et de base

Une expérience de suivi du pH a été réalisée sur une solution aqueuse de  $\text{K-SiW}_{10}\text{-PC}_{12}$  après ajout de 0, 1, 2 et 5 équivalents de  $\text{H}^+$  et de  $\text{HO}^-$ . Le tableau montre que la dégradation observée par RMN  $^{31}\text{P}$  est associée à une diminution du pH, c'est-à-dire à une libération de protons dans la solution aqueuse. Notamment, après ajout d'un équivalent de  $\text{HO}^-$ , une chute du pH de 5,09 à 2,30 est observée après 24 heures. L'ajout d'un nombre supérieur d'équivalent de base n'entraîne pas la même diminution du pH, signifiant que le POM amphiphile ne libère pas de proton et donc ne se dégrade pas. Cette stabilisation à pH plus élevé confirme les spectres de RMN  $^{31}\text{P}$  à 24h effectués avec ajout de 3 à 5 équivalents de  $\text{HO}^-$  qui montre le maintien du signal du POM.

	5 $\text{H}^+$	2 $\text{H}^+$	1 $\text{H}^+$	-	1 $\text{HO}^-$	2 $\text{HO}^-$	5 $\text{HO}^-$
<b>t<sub>0</sub></b>	1,14	1,52	1,82	2,60	5,09	5,82	6,84
<b>1 j</b>	0,91	1,22	1,42	1,76	2,30	3,51	6,82
<b>3 j</b>	0,84	1,11	1,28	1,52	2,38	4,41	6,30

Tableau 26 : Évolution du pH en fonction du temps après 0, 1, 2 et 5 équivalents de  $\text{H}^+$  et  $\text{HO}^-$  à une solution aqueuse de  $\text{K-SiW}_{10}\text{-PC}_{12}$  à  $10^{-2}$  M.

#### • Conclusion - discussion

Les POMs amphiphiles de la série  $\text{K-SiW}_{10}\text{-PC}_n$  ont été longuement étudiés par de nombreuses techniques de caractérisation physico-chimiques. Le SAXS ont permis de mettre en évidence la présence de micelles et les CMC ont pu être calculées et valent respectivement 17 et 3 mM pour les composés en  $\text{C}_8$  et en  $\text{C}_{10}$ . L'échantillon en  $\text{C}_{12}$  n'ayant pas pu être étudié en raison de sa solubilité trop faible. Le SANS a confirmé que les agrégats formés sont des micelles. Concernant l'échantillon en  $\text{C}_{12}$ , la tensiométrie et la conductimétrie semblent indiquer la présence d'une CAC à 0,1 mM, soit 170 et 30 fois moins que pour les échantillons en  $\text{C}_8$  et en  $\text{C}_{10}$ . L'étude en RMN  $^1\text{H}$  DOSY a montré que les agrégats observés sont des micelles. Ainsi, les trois POMs amphiphiles étudiés s'agrègent sous forme de micelles.

En outre, la stabilité d'une solution aqueuse de  $\text{K-SiW}_{10}\text{-PC}_{12}$  a été longuement étudiée, et sa dégradation dans l'eau par hydrolyse de la fonction phosphonylée a été prouvée. L'accélération du processus de dégradation en milieu acide est cohérente avec une exacerbation de l'électrophilie de l'atome de phosphore, qui est le site de l'hydrolyse décrit dans le schéma ci-dessous. Ainsi, cette étude montre la nécessité d'effectuer des études physico-chimiques dans un temps relativement court après la formation des solutions aqueuses.

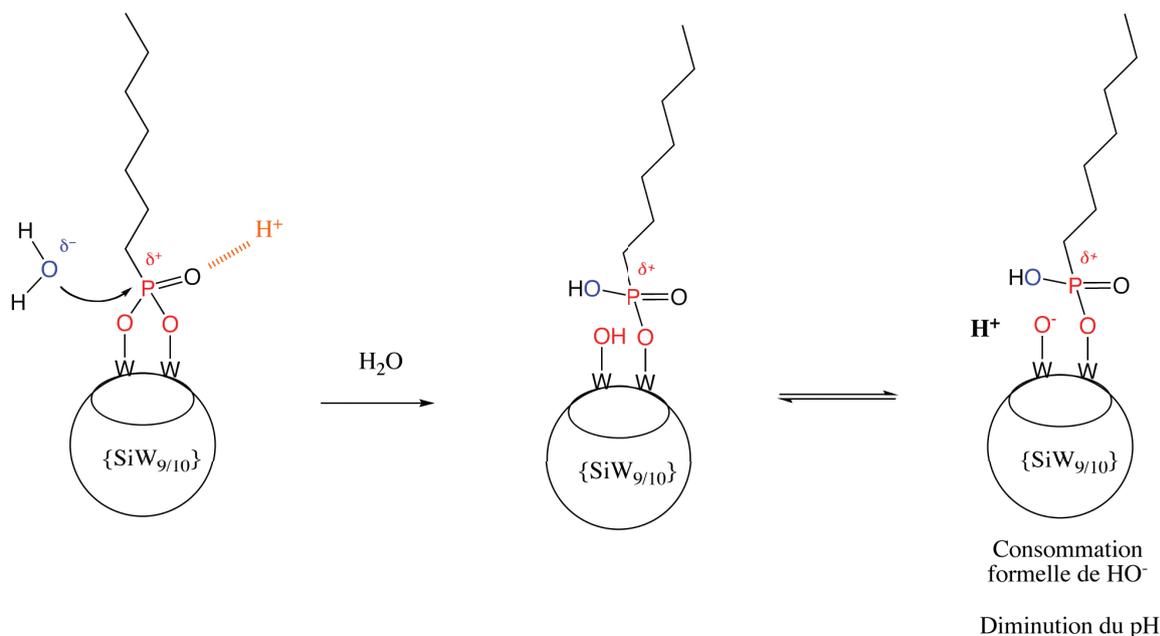


Figure 141 : Mécanisme proposé pour la dégradation des POMs amphiphiles phosphonylés.

#### IV. Dépôt de films de Langmuir sur une surface d'eau

Les films de Langmuir sont des films formés par des tensioactifs à la surface d'une cuve contenant de l'eau. Les tensioactifs hydrosolubles forment des films à la surface de l'eau, mais l'application d'une contrainte force une partie des tensioactifs à se ressolubiliser dans la solution pour conserver la tension de surface constante. Ainsi, les films doivent être formés de tensioactifs non-solubles dans l'eau pour pouvoir être compressés-décompressés. Dans un film de Langmuir, les têtes polaires des tensioactifs sont positionnées dans l'eau à la surface, et les chaînes hydrophobes se situent dans l'air, à l'extérieur de la solution. Un film de Langmuir est étudié en réalisant un isotherme de compression à l'aide d'une cuve de Langmuir-Blodgett. Une monocouche peut être déposée sur un support en le trempant à tension de surface constante dans une solution contenant un film de tensioactifs. Le trempage répété du même support permet le dépôt de multicouches.

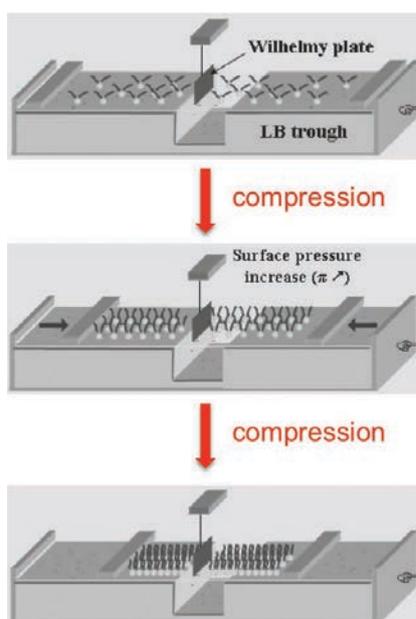


Figure 142 : Schéma de principe du fonctionnement d'une cuve de Langmuir-Blodgett. Haut : dépôt des tensioactifs dans la cuve. Milieu : la compression rapproche les tensioactifs et la tension de surface diminue. Bas : les tensioactifs au contact forment une monocouche compacte. Schémas extraits de <sup>[174]</sup>.

Lors de la compression du film de tensioactifs, la tension de surface est constamment mesurée à l'aide d'une plaque de Wilhelmy trempée dans la solution. La tension de surface diminue au cours de la compression, ce qui fait augmenter la pression de surface (en ordonnée) définie comme :  $\pi = \gamma_0 - \gamma$ , avec  $\gamma_0$  la tension de surface de l'eau (72,6 mN/m à 25°C) et  $\gamma$  la tension de surface mesurée. L'aire moléculaire est l'aire moyenne disponible pour chaque tête polaire des tensioactifs déposés. Elle est imposée par le nombre de tensioactifs déposés et par l'aire comprise entre les deux barrières mobiles. Graphiquement, elle est déterminée à l'intersection de la tangente de l'isotherme (avec la pente maximale) et l'axe des abscisses des aires moléculaires. Dans l'exemple ci-dessous, l'aire moléculaire vaut environ 95 Å<sup>2</sup>/molécule.

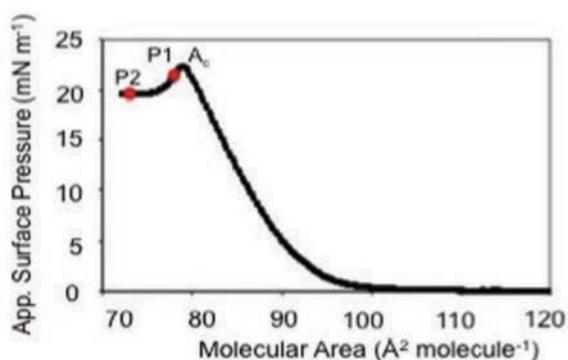


Figure 143 : Isotherme de compression du système  $((C_{16}H_{33})(CH_3)_3N^+)_3[PW_{12}O_{40}]$ .<sup>[14]</sup>

Enfin, des dépôts peuvent être effectués sur des surfaces planes. La nature de la surface guide la manière dont les tensioactifs se déposent dessus. Une surface hydrophile sera recouverte par les têtes polaires des tensioactifs et une surface hydrophobe sera recouverte par les chaînes. Pour une application en catalyse avec des tensioactifs catalytiques, les supports hydrophobes paraissent plus pertinents car ils laissent à la surface les catalyseurs qui peuvent ainsi réagir avec les substrats à oxyder.

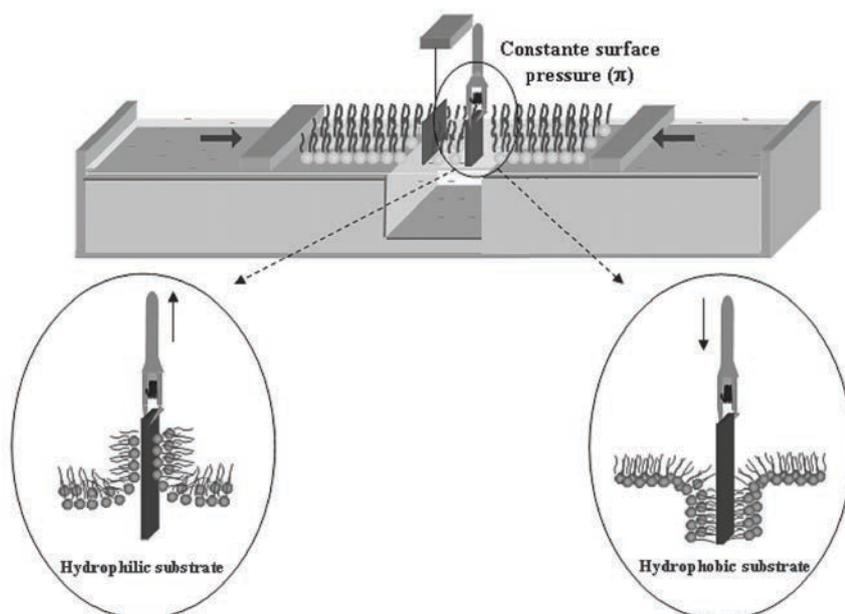


Figure 144 : Schéma de principe des dépôts de monocouches sur des supports hydrophile (gauche) ou hydrophobe (droite).<sup>[174]</sup>

## 1°) Les couches de Langmuir dans la littérature

Le premier exemple de couche de Langmuir à la surface de l'eau par des POMs amphiphiles a été décrit par Chambers en 2003 en utilisant le POM amphiphile  $(TBA)_3[SiW_{11}O_{39}(C_{12}H_{25}Si)_2O]$ . Des monocouches et des multicouches ont pu être déposées sur un support hydrophile grâce à cette technique. L'aire moléculaire limite est de  $197 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$ .

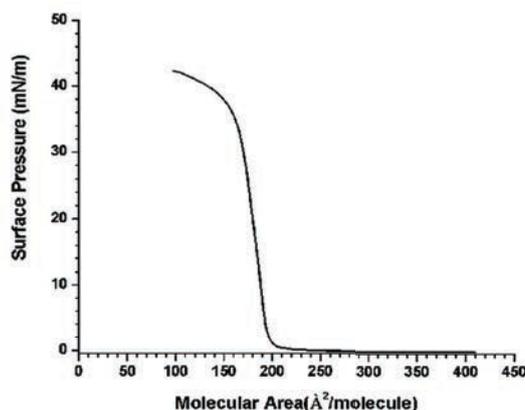


Figure 145 : Isotherme de compression de  $(TBA)_3[SiW_{11}O_{39}(C_{12}H_{25}Si)_2O]$ .<sup>[189]</sup>

En 2011, Cronin et Liu ont décrit la synthèse de nombreux tensioactifs bolaformes composés à base de POMs à structure de Dawson.<sup>[99]</sup> Ces POMs amphiphiles sont capables de s'arranger à la surface d'une surface d'eau sous forme de monocouche. De nombreuses expériences ont été effectuées en modifiant le lien organique présent entre les deux POMs, et les aires moléculaires limites vont de  $146$  à  $300 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$ .

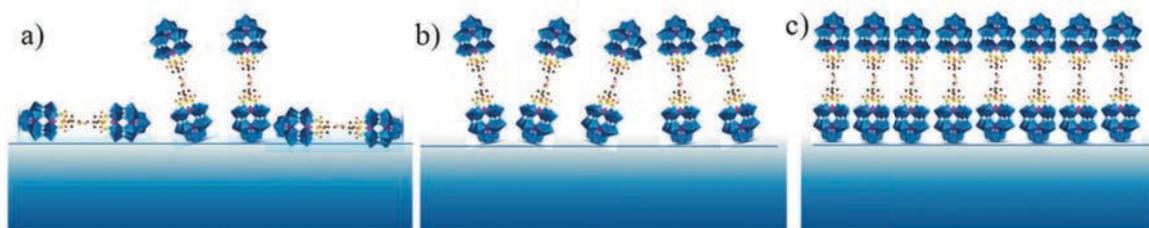


Figure 146 : Arrangement des tensioactifs bolaformes à base de POMs à structure de Dawson à différentes compressions.<sup>[99]</sup>

En 2012, Polarz a étudié la formation de films de Langmuir avec les POMs amphiphiles  $[PW_{11}O_{39}(C_nH_{2n+1}Si)_2O]^{3-}$  (avec  $n = 22, 18, 16$  et  $12$ ). La longueur des chaînes portées par le POM influence la valeur de l'aire moléculaire limite : plus les chaînes sont longues, plus ces valeurs sont élevées. Ces aires limites valent  $130, 110, 100$  et  $90 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$  respectivement pour les longueurs de chaînes  $22, 18, 16$  et  $12$ . Dans cet article, Polarz explique l'organisation hexagonale des tensioactifs par l'arrangement des têtes polaires, ce qui est plutôt inhabituel, les tensioactifs s'organisant plutôt par leurs chaînes hydrophobes.

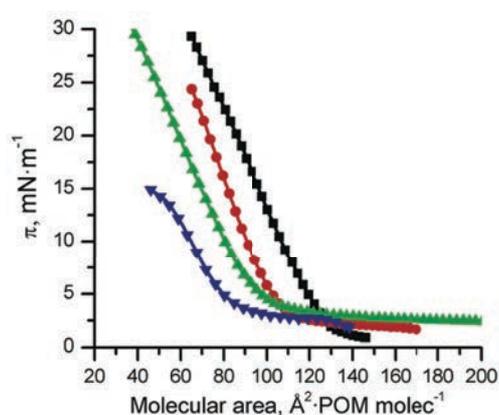


Figure 147 : Isothermes de compression des composés  $[PW_{11}O_{39}(C_nH_{2n+1}Si)_2O]^{3-}$  (avec  $n = 22, 18, 16$  et  $12$ ). Noir :  $n = 22$ , rouge :  $n = 18$ , vert :  $n = 16$ , bleu :  $n = 12$ .

En 2013, Wang a décrit l'utilisation du POM amphiphile de formule  $(TBA)_3[MnMo_6O_{18}((OCH_2)_3CNH_2)((OCH_2)_3CNH-CO-C_6H_3(C_{14}H_{29}O)_2)]$  pour la formation de monocouches et de multicouches sur des substrats hydrophiles.<sup>[94]</sup> Ces POMs amphiphiles ont une aire limite d'environ  $70 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$ .

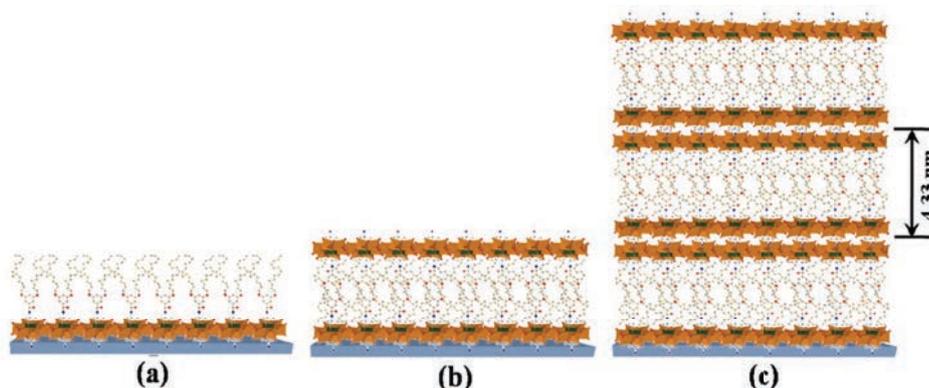


Figure 148 : Représentation schématique du dépôt de monocouches et de multicouches de  $(TBA)_3[MnMo_6O_{18}((OCH_2)_3CNH_2)((OCH_2)_3CNH-CO-C_6H_3(C_{14}H_{29}O)_2)]$  sur un support hydrophile.

## 2°) Les isothermes de compression obtenus à l'aide des POMs amphiphiles $\text{SiW}_{10}\text{-PC}_n$

Des études préliminaires de dépôts de films de Langmuir-Blodgett ont été réalisées dans le cadre d'un court déplacement à Marcoule. Plusieurs dérivés insolubles du POM  $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{PO})_2]^{4-}$  ( $\text{SiW}_{10}\text{-PC}_n$ ) ont été étudiés afin de déterminer l'influence de la longueur de la chaîne et de la nature du contre-ion sur les films formés.

### a) $\text{TBA-SiW}_{10}\text{-PC}_8$

Nous avons commencé l'étude en utilisant un POM amphiphile insoluble dans l'eau à courte chaîne :  $\text{TBA-SiW}_{10}\text{-PC}_8$ . La pression de surface augmente jusqu'à une valeur relativement élevée : 19 mN/m, avant de "collapser". Néanmoins, on remarque que la valeur de l'aire moléculaire moyenne est bien trop faible comparée à l'aire d'un POM à structure de Keggin seul dont l'aire moléculaire vaut environ  $90 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$ . Il s'agit probablement d'une erreur lors de la manipulation.

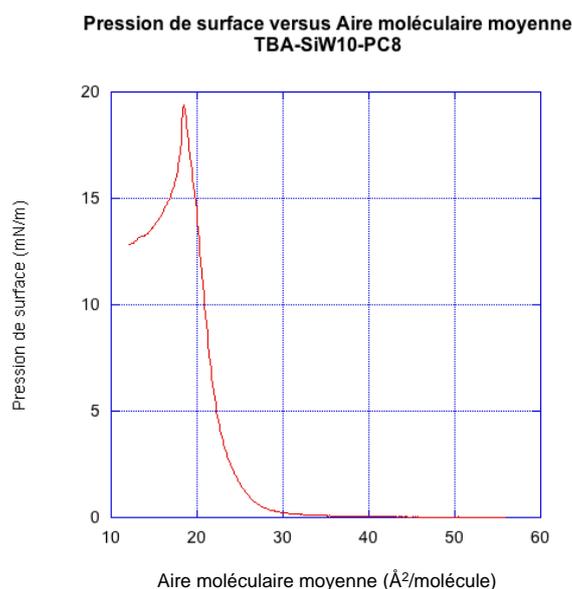


Figure 149 : Évolution de la pression de surface en fonction de l'aire moléculaire moyenne du POM amphiphile  $\text{TBA-SiW}_{10}\text{-PC}_8$ .

### b) $\text{TBA-SiW}_{10}\text{-PC}_{12}$

Après, la molécule dotée de chaînes plus longues  $\text{TBA-SiW}_{10}\text{-PC}_{12}$  a été étudiée. Deux cycles ont été effectués jusqu'à une aire moléculaire moyenne de  $20 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$ . Le premier cycle (en rouge) montre un collapsus à partir d'une aire moléculaire moyenne de  $40 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$ , tandis que le collapsus du second cycle intervient vers  $30 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$ . Cette différence est attribuée au premier collapsus qui est un processus non-réversible et modifie donc durablement la monocouche de tensioactifs. Sur le premier cycle (en rouge), la valeur de l'aire moléculaire moyenne (environ  $60\text{-}65 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$ ) est relativement proche de la valeur attendue pour un POM. Par contre le deuxième cycle a une aire moléculaire d'environ  $50 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$ . Concernant le premier cycle, la valeur de la pression de surface maximale est d'environ  $10,5 \text{ mN/m}$ . Il est étonnant de constater que cette valeur est plus faible que celle obtenue pour le composé

en C<sub>8</sub>. En effet, plus la chaîne organique est longue, plus on attend une monocouche stable, c'est-à-dire avec une grande valeur de pression de surface. La raison pour laquelle les molécules semblent "collapser" à plus basses valeurs de pression de surface pour le composé à chaînes plus longues n'est pas comprise.

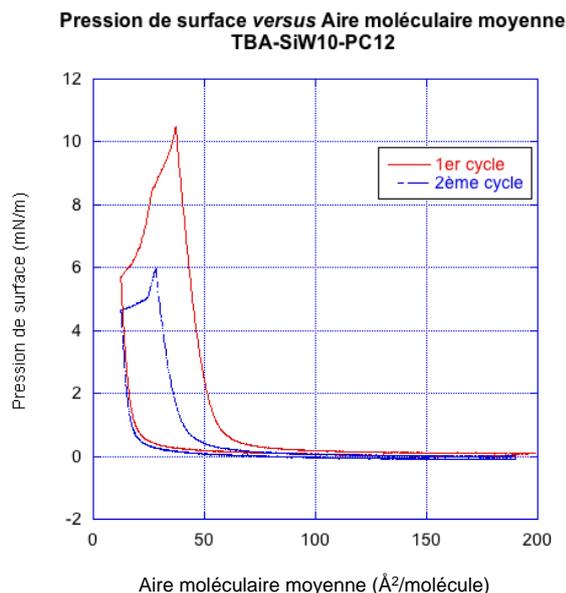


Figure 150 : Évolution de la pression de surface en fonction de l'aire moléculaire moyenne du POM amphiphile TBA-SiW<sub>10</sub>-PC<sub>12</sub>. Courbe rouge : premier cycle. Courbe bleue : second cycle.

Après, nous avons effectué deux cycles sur ce même composé en fixant cette fois comme cible une aire moléculaire moyenne à 40 Å<sup>2</sup>/molécule afin d'éviter d'atteindre le collapsus. Les deux courbes sont d'apparences semblables et présentes toutes les deux une faible hystérésis. Il existe également une diminution de la pression de surface maximale entre les deux courbes : 6,5 mN/m pour le premier cycle, 4,1 pour le second. Cela signifie que le processus n'est pas totalement réversible, même lorsque la fermeture des barrières est arrêtée avant le collapsus des tensioactifs. Les valeurs d'aires moléculaires moyennes obtenues ont une valeur d'environ 50 Å<sup>2</sup>/molécule pour les deux cycles, ce qui est également une valeur trop faible pour des POMs amphiphiles.

Pression de surface versus Aire moléculaire moyenne  
TBA-SiW<sub>10</sub>-PC<sub>12</sub>

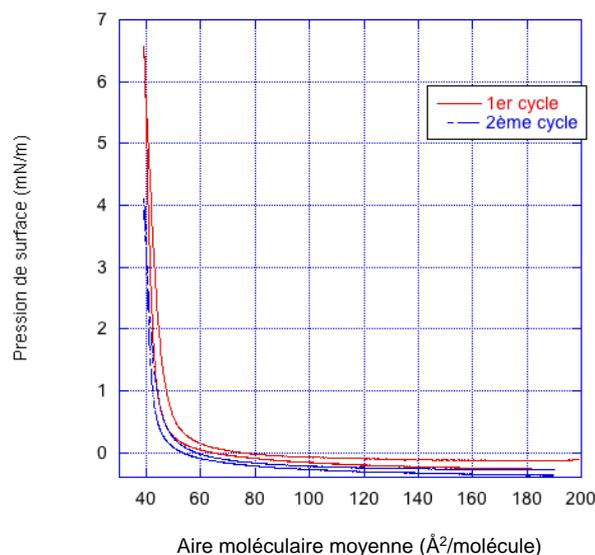


Figure 151 : Évolution de la pression de surface en fonction de l'aire moléculaire moyenne du POM amphiphile TBA-SiW<sub>10</sub>-PC<sub>12</sub>. Courbe rouge : premier cycle. Courbe bleue : second cycle.

c) TBA-SiW<sub>10</sub>-PC<sub>18</sub>

Le composé doté des chaînes les plus longues à notre disposition a ensuite été étudié afin d'obtenir des pressions de surface plus élevées : TBA-SiW<sub>10</sub>-PC<sub>18</sub>. Une première étude a été effectuée pour déterminer la valeur d'aire moléculaire moyenne à partir de laquelle les tensioactifs collapsent. Puis une seconde expérience a été arrêtée avant le collapsus. La première expérience a montré un collapsus vers 35 Å<sup>2</sup>/molécule associée à une pression de surface de 25 mN/m, ce qui est la valeur la plus élevée qui a pu être obtenue. La seconde expérience a été réalisée jusqu'à une valeur d'aire moléculaire moyenne de 40 Å<sup>2</sup>/molécule. Cette expérience permet de voir qu'il existe une hystérésis malgré l'absence de collapsus des molécules.

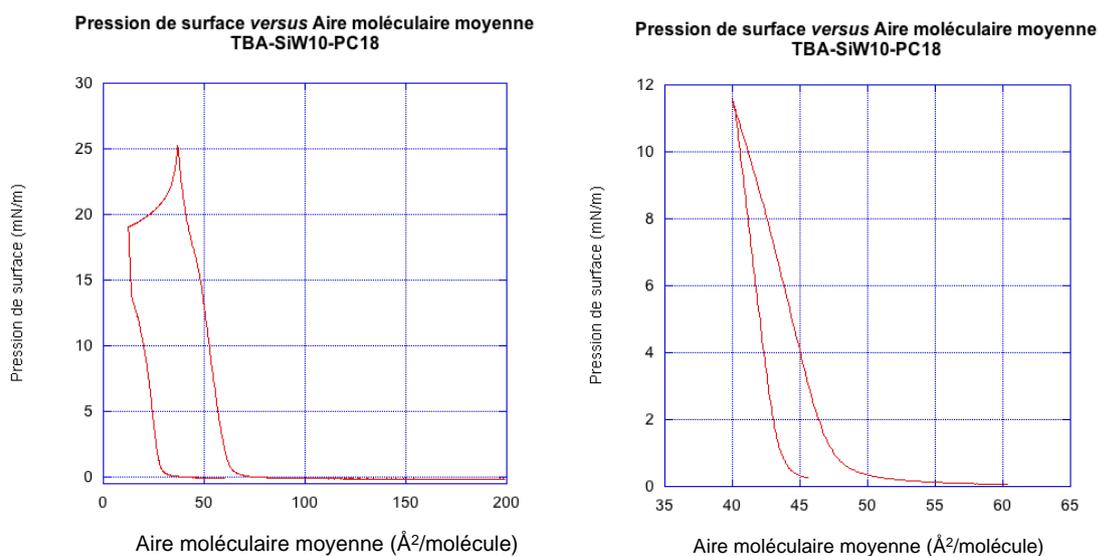


Figure 152 : Évolution de la pression de surface en fonction de l'aire moléculaire moyenne du POM amphiphile TBA-SiW<sub>10</sub>-PC<sub>18</sub>. Gauche : suivi de 200 à 20 Å<sup>2</sup>/molécule. Droite : suivi de 60 à 40 Å<sup>2</sup>/molécule.

#### d) TMA-SiW<sub>10</sub>-PC<sub>12</sub>

Afin de déterminer l'influence du contre-ion sur les isothermes, le comportement de TMA-SiW<sub>10</sub>-PC<sub>12</sub> a également été étudié, d'abord en effectuant un isotherme jusqu'au collapsus, et ensuite en s'arrêtant à 32 Å<sup>2</sup>/molécule, avant celui-ci. Dans la première expérience, le collapsus se situe avant 20 Å<sup>2</sup>/molécule, et la pression de surface monte jusqu'à 27 mN/m. La seconde expérience montre deux cycles très différents l'un de l'autre, ce qui signifie que la compression n'est pas du tout réversible dans ce cas. De plus, les valeurs d'aires moléculaires moyennes obtenues sont très faibles. Ce résultat peut être attribué à la présence des contre-ions TMA qui sont des molécules relativement peu hydrophobes. Ainsi, les POMs amphiphiles dotés de contre-ions TMA pourraient être susceptibles de se solubiliser dans l'eau sous la contrainte exercée lors de la compression, ce qui expliquerait la non-réversibilité des hystérésis observée dans la figure ci-dessus.

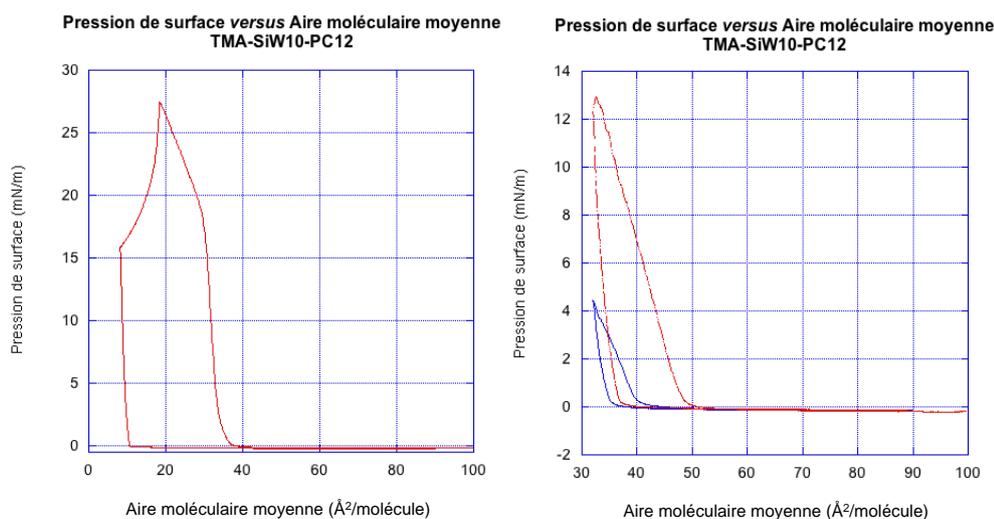


Figure 153 : Évolution de la pression de surface en fonction de l'aire moléculaire moyenne du POM amphiphile TMA-SiW<sub>10</sub>-PC<sub>12</sub>. Gauche : suivi de 100 à 10 Å<sup>2</sup>/molécule. Droite : suivi de 100 à 32 Å<sup>2</sup>/molécule.

### 3°) Analyse par *Brewster Angle Microscopy* (BAM)

Afin d'observer l'éventuelle présence de solide cristallisé à la surface de la couche d'eau, des expériences de BAM (*Brewster Angle Microscopy*) ont été effectuées sur le composé le plus hydrophobe : TBA-SiW<sub>10</sub>-PC<sub>18</sub>. Les clichés ont été enregistrés à 198, 54, 44 et 40 Å<sup>2</sup>/molécule afin d'observer la surface de la couche d'eau respectivement lorsque les molécules de tensioactifs sont très éloignées les unes des autres, lorsque la pression de surface commence à augmenter, lorsque la pression de surface est presque maximale et lorsqu'elle est maximale. Des formes lumineuses apparaissent à mesure que la compression augmente. En expansion, ces formes lumineuses disparaissent de la même manière qu'elles étaient apparues lors de la compression.

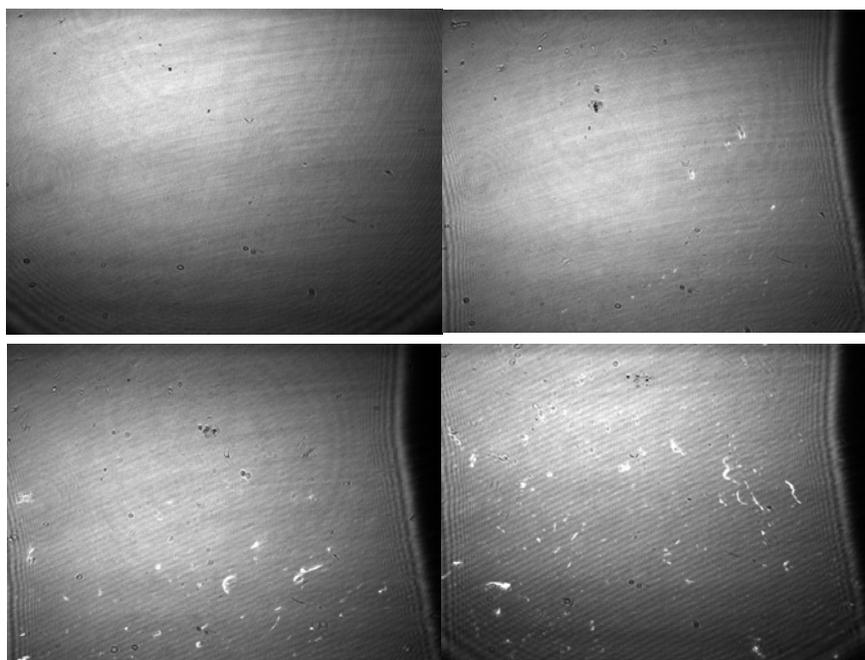


Figure 154 : Clichés de BAM TBA-SiW<sub>10</sub>-PC<sub>18</sub> obtenus à différentes valeurs d'aire moléculaire moyenne. En haut à gauche : 198 Å<sup>2</sup>/molécule. En haut à droite : 54 Å<sup>2</sup>/molécule. En bas à gauche : 44 Å<sup>2</sup>/molécule. En bas à droite : 40 Å<sup>2</sup>/molécule.

#### 4°) Analyse des dépôts par AFM

Des dépôts sur support de silicium ont été effectués avec le POM TBA-SiW<sub>10</sub>-PC<sub>12</sub> et analysés par AFM (*Atomic Force Microscopy*) afin de confirmer la présence d'une monocouche. Nous avons enfin effectué un dépôt sur deux *wafer* de silicium en fixant une pression de surface à 7 mN/m. La couche déposée sur le support de silicium a été analysée par AFM. L'étude de la topologie indique que la monocouche est homogène.

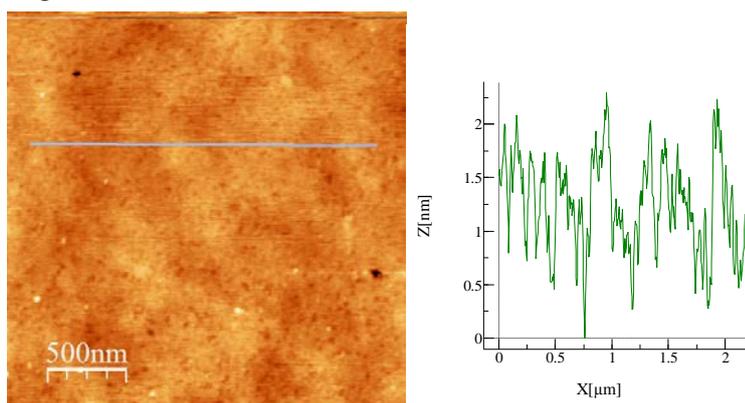


Figure 155 : Observation AFM d'un support de silicium recouvert d'une couche de tensioactif (TBA)<sub>3</sub>K[ $\gamma$ -SiW<sub>10</sub>O<sub>36</sub>(C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>PO)<sub>2</sub>]. Gauche : image AFM. Droite : topologie de la surface le long de la ligne bleue de l'image.

La détermination de l'épaisseur de la couche a été tentée en effectuant une rayure sur le support à l'aide d'une lame de rasoir. L'observation par AFM de la plaque après rayure a mis en évidence la présence de gros amas sur tous les points étudiés de la plaque, ce qui semble indiquer une dégradation de toute la couche par la rayure. La technique de la rayure ne semble pas adaptée pour déterminer l'épaisseur

de la couche dans ce cas-là. En effet, les couches sont déposées de façon électrostatique, ce qui ne permet pas son maintien sur la surface lors de la rayure.

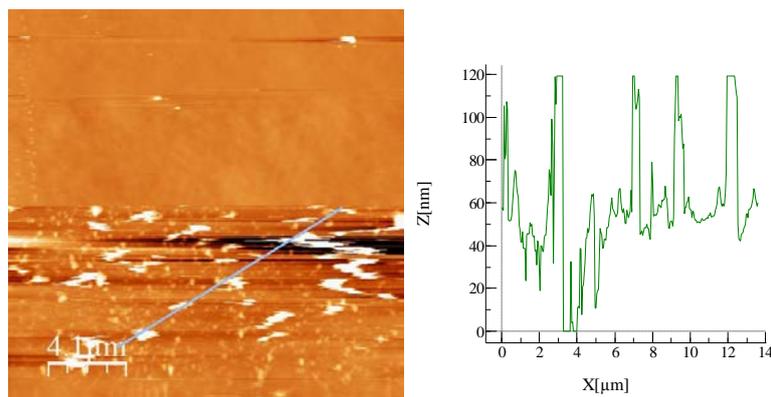


Figure 156 : Observation AFM après rayure d'un support de silicium recouvert d'une couche de tensioactif TBA-SiW<sub>10</sub>-PC<sub>12</sub>. Gauche : image AFM. Droite : topologie de la surface le long de la ligne bleue de l'image.

Enfin, un dépôt de la couche sur un support de silicium a été effectué à Marcoule et analysé par AFM. À nouveau il semble possible de vérifier la présence d'une monocouche homogène sur le support de silicium.

En conclusion, les études préliminaires montrent que les POMs amphiphiles TBA-SiW<sub>10</sub>-PC<sub>n</sub> peuvent être déposés sur des surfaces d'eau, alors que les dérivés en sel de TMA semblent poser problème, probablement en raison d'une solubilité infime dans l'eau. Néanmoins, de nombreux résultats demeurent inexpliqués et ils sont probablement à attribuer à une expérience limitée sur cette technique. Néanmoins, les valeurs des aires moléculaires moyennes observées sont généralement faibles et pourraient correspondre à des tensioactifs issus de la dégradation des POMs amphiphiles. L'analyse des dépôts effectués sur les supports de silicium montrent la présence d'une couche uniforme. Cependant, l'épaisseur de cette couche n'a pas pu être étudiée plus en détail. Ainsi, cette étude préliminaire permet de montrer que ces POMs amphiphiles peuvent bien être déposés sur des supports hydrophiles. Le dépôt des POMs amphiphiles sur des supports hydrophobes permettrait de mener une étude de catalyse d'oxydation en phase homogène supportée.

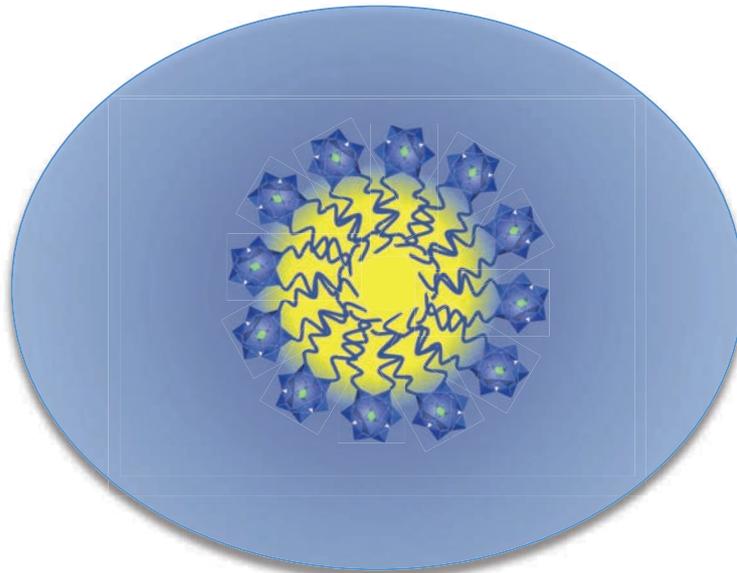
## Conclusion du chapitre 4

Nous avons effectué de nombreuses analyses physicochimiques afin d'étudier les tensioactifs [ $\alpha$ -A-SiW<sub>9</sub>O<sub>34</sub>(C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>PO)<sub>2</sub>]<sup>6-</sup> et [ $\gamma$ -SiW<sub>10</sub>O<sub>36</sub>(C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>PO)<sub>2</sub>]<sup>4-</sup> (avec n = 8 - 10 - 12). Nous avons ainsi démontré que quatre des tensioactifs étudiés sont capables de former des micelles en solution, les deux autres étant trop solubles dans l'eau pour s'agréger aux concentrations étudiées. Les études menées par SAXS ont mis en évidence la caractère coeur-coquille des micelles formées par les POMs amphiphiles. Aucune étude n'avait permis de montrer ce phénomène de manière convaincante auparavant. La présence de traces de dégradation ayant été détectée lors des études physicochimiques, nous avons étudié la stabilité des POMs amphiphiles dans l'acétonitrile, dans l'eau, et en présence d'acide et de base. Nous

avons démontré que le pH a une influence cruciale sur la stabilité des tensioactifs à base de POM. Il s'agit de la première étude poussée de la stabilité des POMs phosphonylés dans l'eau. Les études physicochimiques des tensioactifs à base de POM sont intéressantes en elles-mêmes dans la mesure où ces molécules ont été très peu étudiées. En outre, elles sont utiles pour la recherche des microémulsions. En effet, les microémulsions pouvant être assimilées à des micelles gonflées par des solvants organiques, la recherche des conditions de formation des micelles est donc un pré-requis pour la recherche des microémulsions. Ainsi, les POMs  $\text{Na}_6[\alpha\text{-A-SiW}_9\text{O}_{34}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{PO})_2]$  (avec  $n = 8$  et  $10$ ) semblent trop solubles dans l'eau pour être capables de former des microémulsions. Au contraire, les POMs  $\text{Na}_6[\alpha\text{-A-SiW}_9\text{O}_{34}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{PO})_2]$  (avec  $n = 12$ ) et  $\text{K}_3\text{H}[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{PO})_2]$  semblent avoir une hydrophilie et une hydrophobie nécessaires pour la formation des microémulsions.

## Chapitre 5

*Organisation des polyoxométallates amphiphiles à l'interface eau/huile : obtention d'émulsions et de microémulsions*





## Introduction

Les microémulsions sont des solutions liquides composées d'eau, d'huile et de tensioactifs qui ont comme propriétés d'être isotropes, transparentes et thermodynamiquement stables.<sup>[175]</sup> La première microémulsion a été décrite par Schulman en 1943<sup>[176]</sup> et les quatre types de microémulsions ont été établis par Winsor en 1948.<sup>[77]</sup> Par la suite, Friberg et Shinoda ont largement étudié les diagrammes de phase et la transition continue entre les microémulsions de type huile-dans-eau (Winsor I) et eau-dans-huile (Winsor II). En effet, la structure des objets contenus dans ces deux types de microémulsions était bien comprise, mais la transition entre ces deux types de microémulsions était encore incertaine, notamment lorsque les deux solvants étaient introduits en volumes identiques. Plus problématiques encore étaient les microémulsions triphasiques puisque la façon la plus simple de décrire de tels systèmes consistait à imaginer la coexistence de gouttelettes de types eau-dans-huile et huile-dans-eau. Cette hypothèse fût réfutée par Friberg,<sup>[177]</sup> et en 1983 Shinoda émit l'hypothèse de l'existence d'un arrangement de courbure nulle<sup>[178]</sup> : les microémulsions bicontinues.<sup>[179]</sup> La stabilité des microémulsions fût également un aspect délicat de la compréhension de ces systèmes. En effet, les chercheurs en colloïdes ont d'abord pensé que les microémulsions étaient des systèmes similaires aux émulsions, de tailles inférieures. Ainsi, la stabilité des microémulsions était expliquée par des considérations cinétiques, notamment par Friberg.<sup>[180]</sup> Cependant, la réalité de la stabilité thermodynamique des microémulsions a finalement été acceptée et Friberg en a été l'un des plus fervents défenseurs.

Les microémulsions peuvent avoir de nombreuses applications<sup>[81]</sup> pour la délivrance des médicaments, dans le domaine énergétique en permettant la récupération assistée du pétrole, comme additifs alimentaires et comme agents cosmétiques, et enfin comme milieux réactionnels de nanomatériaux inorganiques<sup>[181]</sup> et de molécules organiques.<sup>[182,183]</sup>

Les particularités des microémulsions stimulent l'intérêt des chimistes pour la réalisation de réactions de catalyse car elles peuvent être assimilées à des réacteurs dispersant deux phases non-miscibles à l'échelle nanométrique. Ainsi, la stabilité thermodynamique des microémulsions permet de les former sans apport d'un fort travail extérieur comme dans le cas des émulsions ou de la catalyse biphasique avec agent de transfert de phase. Ce gain d'énergie est fortement valorisable dans les processus industriels. De plus, les microémulsions étant thermodynamiquement stables, des réactions peuvent être menées sur des temps longs, voire au sein de processus microfluidiques. La compartimentalisation des substrats et des oxydants dans le cas des réactions d'oxydation permet d'éviter une suroxydation des produits organiques. Le confinement du milieu réactionnel permet une augmentation de la concentration en réactifs, notamment en cas d'interactions entre les réactifs et les tensioactifs. Enfin, les surfaces de contact sont fortement augmentées par rapport à une catalyse biphasique (jusqu'à  $10^5$  fois),<sup>[82]</sup> ce qui augmente drastiquement les vitesses de réaction.<sup>[184]</sup> Les sélectivités peuvent également être améliorée par rapport à la catalyse par transfert de phase ou à la co-solubilisation.<sup>[185]</sup> Parmi les réactions étudiées dans la littérature, les substitutions nucléophiles d'ordre 2,<sup>[186]</sup> l'hydroformylation des alcènes<sup>[187]</sup> et l'époxydation des alcènes<sup>[82]</sup> possèdent des intérêts industriels.

Certaines microémulsions peuvent également être très pratiques en raison de leur sensibilité à la température. En effet, les tensioactifs neutres étant généralement thermo-sensibles, les microémulsions peuvent changer de type entre la température ambiante et la température réactionnelle.<sup>[183]</sup> Cette modification de structure change le nombre de phases et peut faciliter la récupération des produits à la fin de la réaction, sans risque de pollution des produits par le catalyseur.

En outre, des microémulsions peuvent également être obtenues sans utilisation d'eau. Il suffit que les deux solvants ne soient pas miscibles entre eux et puissent être dispersés par des tensioactifs pour obtenir des microémulsions. Par exemple, les microémulsions peuvent être formées en utilisant des liquides ioniques<sup>[188]</sup> ou du formamide<sup>[189]</sup> à la place de l'eau. L'utilisation de tels systèmes permet notamment la formation de microémulsions en-dessous de 0°C. Cependant, les solubilités et les CAC de ces tensioactifs sont généralement très élevées, d'où l'utilisation de quantités très importantes pour l'élaboration de microémulsions.

Les tensioactifs à base de POMs ont été largement étudiés dans la littérature scientifique depuis plus de dix ans, mais il n'existe pas à notre connaissance de microémulsion stabilisée par des POMs amphiphiles. Ainsi, ce chapitre décrit la formation de microémulsions à l'aide des POMs amphiphiles de formules  $[\alpha\text{-A-SiW}_9\text{O}_{34}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{PO})_2]^{6-}$  (SiW<sub>9</sub>-PC<sub>n</sub>) et  $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{PO})_2]^{4-}$  (SiW<sub>10</sub>-PC<sub>n</sub>). La capacité des POMs amphiphiles à stabiliser des émulsions et des microémulsions sera étudiée en exposant d'abord les diverses conditions expérimentales utilisées pour les former puis leur caractérisation. Enfin, l'activité catalytique de ces POMs amphiphiles en microémulsions sera discutée, permettant de conclure quant à la possibilité de qualifier ces molécules de tensioactifs catalytiques.

## **I. Stabilisation d'émulsions avec les POMs amphiphiles**

### **1°) Recherche des conditions de stabilisation des émulsions**

La recherche des conditions permettant de stabiliser des émulsions a fait l'objet de deux courts séjours de recherche en janvier et en août 2012 à l'Université de Lille 1, avec l'aide du professeur Véronique Nardello-Rataj et du doctorant Adrien Mouret. Les émulsions ont été recherchées en utilisant une procédure standard basée sur le mélange d'un POM amphiphile (de masse moléculaire d'environ 3000 g/mol) à hauteur de 50 mg (soit environ 2% en masse par rapport aux solvants de l'émulsion), d'un certain volume d'eau et d'un certain volume de solvant organique (toluène, tétradécane, MTBE et cyclohexane). Les POMs amphiphiles testés étaient les suivants : TBA-SiW<sub>10</sub>-PC<sub>12</sub>, TMA-SiW<sub>10</sub>-PC<sub>8/12</sub>, K-SiW<sub>10</sub>-PC<sub>10</sub>, Na-SiW<sub>10</sub>-PC<sub>10</sub>, TBA-PW<sub>11</sub>-SiC<sub>12</sub>, TMA-PW<sub>11</sub>-SiC<sub>12</sub>. Les ratios eau / solvant organique testés étaient de 25/75, 50/50, 67/33 et 75/25. Le volume total (eau + solvant organique) était de 3 mL. Après mélange du POM amphiphile, de l'eau et du solvant organique, un cisaillement relativement fort était appliqué à l'aide d'un Ultraturrax pendant une minute à 11 500 tours par minute. La détermination du type d'émulsions (eau-dans-huile ou huile-dans-eau) a été réalisée en utilisant des colorants et des tests de dilution.

### a) Contre-ions TBA

Les POMs amphiphiles TBA-SiW<sub>10</sub>-PC<sub>12</sub> et TBA-PW<sub>11</sub>-SiC<sub>12</sub> ont été testés. Cependant, quels que soient le POM et le solvant testés, il n'a pas été possible de stabiliser la moindre émulsion. Au lieu de stabiliser une émulsion, les POMs amphiphiles demeurent sous forme solide au fond du pilulier en verre ou alors se dispersent à l'interface entre les deux phases, sans former d'émulsion. Cet effet est attribué à la présence des TBA qui sont placés autour des POMs et diminuent ainsi leur hydrophilie, leur empêchant de jouer le rôle de molécules amphiphiles.



Figure 157 : Photographies des tentatives de formation d'émulsions par les systèmes TBA-SiW<sub>10</sub>-PC<sub>12</sub> / eau (75 %) / toluène (25 %) (gauche), et TBA-PW<sub>11</sub>-SiC<sub>12</sub> / eau (75 %) / toluène (25 %) (droite).

### b) Contre-ions TMA

Les POMs amphiphiles TMA-SiW<sub>10</sub>-PC<sub>12</sub> et TMA-PW<sub>11</sub>-SiC<sub>12</sub> ont ensuite été testés. Les quatre solvants organiques utilisés ont permis de stabiliser des émulsions avec ces deux POMs. Le volume le plus important en émulsion est obtenu avec les mélanges eau / solvant organique 67/33 et 75/25. Les ratios 50/50 et 25/75 conduisaient généralement à la présence d'une phase organique en excès.



Figure 158 : Photographie de l'émulsion stabilisée par le système TMA-SiW<sub>10</sub>-PC<sub>12</sub> / eau (67%) / toluène (33%).

Une observation par microscopie optique de l'émulsion formée par le système TMA-PW<sub>11</sub>-SiC<sub>12</sub> / eau (75%) / toluène (25%) a été réalisée, sans utiliser de lamelle pour éviter la destruction de l'émulsion. Les gouttes observées ont un diamètre avoisinant 50 µm.



Figure 159 : Cliché de microscopie optique de l'émulsion stabilisée par le système TMA-PW<sub>11</sub>-SiC<sub>12</sub> / eau (75%) / toluène (25%).

La détermination du sens de l'émulsion a été réalisée sur l'émulsion formée à l'aide du système TMA-SiW<sub>10</sub>-PC<sub>12</sub> / eau (50%) / toluène (50%). L'ajout d'un colorant hydrosoluble (le bleu de méthylène) n'a pas permis de colorer l'émulsion alors que l'utilisation d'un colorant liposoluble (le rouge Soudan II) a permis de colorer très rapidement l'émulsion en rouge, sans apport de travail extérieur. Ce test indique que la phase continue de l'émulsion est la phase organique, donc qu'il s'agit d'une émulsion de type eau-dans-huile (indirecte).

En outre, des tests de dilution ont été réalisés en ajoutant une goutte d'eau ou une goutte de toluène sur l'émulsion formée. Lors de l'ajout de toluène, l'émulsion s'est diluée très rapidement, alors que la goutte d'eau ajoutée sur l'émulsion n'était pas miscible. Ce test qualitatif confirme que la phase continue de l'émulsion est l'huile, l'eau étant la phase dispersée.

### c) Contre-ions alcalins (Na<sup>+</sup> ou K<sup>+</sup>)

Les émulsions formées grâce aux POMs amphiphiles de formules K-SiW<sub>10</sub>-PC<sub>10</sub> et Na-SiW<sub>10</sub>-PC<sub>10</sub> (25 mg, soit environ 1% en masse) ont été réalisées en utilisant un mélange eau / toluène (50/50) ayant pour volume total 3 mL. Ces deux POMs amphiphiles ont permis de stabiliser des émulsions. Il est remarquable que, toutes choses égales par ailleurs, le POM en sel de sodium est capable de stabiliser une émulsion beaucoup plus volumineuse que celui en sel de potassium. Les deux phases en bleu et en orange sont les phases aqueuse et organique en excès colorées par le bleu de méthylène et le rouge Soudan II. Les tests de coloration et de dilution ont été effectués et ont montré que ces émulsions sont du type huile-dans-eau (directe).



Figure 160 : Photographies des émulsions formées par les systèmes Na-SiW<sub>10</sub>-PC<sub>10</sub> / eau (50%) / toluène (50 %) (gauche), et Na-SiW<sub>10</sub>-PC<sub>10</sub> / eau (50%) / toluène (50 %) (droite).

## 2°) Stabilité des émulsions

Les émulsions ont été utilisées afin d'effectuer des tests catalytiques d'oxydation de substrats organiques par le peroxyde d'hydrogène. Cependant, dans les conditions opératoires de température utilisées pour les réactions de catalyse (60°C), les émulsions ne sont pas stables et démixent en quelques minutes. Comme montré au chapitre 3, les POMs amphiphiles étudiés étant relativement peu réactifs, l'étude de la réactivité catalytique en émulsion à température ambiante n'a pas semblé pertinente. Ainsi, l'étude des émulsions n'a pas été poursuivie au-delà de ces quelques essais préliminaires. La recherche des conditions de stabilisation de microémulsions à l'aide des POMs amphiphiles étant beaucoup plus stimulante, nous avons concentré nos efforts sur ces systèmes innovants.

## 3°) Entraînement micellaire d'un colorant organique

Les agrégats formés par des tensioactifs au sein de solutions aqueuses sont dotés d'environnements organiques : le coeur pour les micelles, la membrane bicouche pour les vésicules. Ainsi, cet environnement pourrait être utilisé pour effectuer de la catalyse micellaire ou vésiculaire de substrats organiques par le peroxyde d'hydrogène.

Afin de mettre en évidence de tels environnements, des ajouts de rouge Soudan II ont été effectués à des solutions contenant les tensioactifs K-SiW<sub>10</sub>-PC<sub>n</sub> et Na-SiW<sub>10</sub>-PC<sub>n</sub> (avec n = 8, 10, 12). Les concentrations en tensioactifs ont été fixées à dix fois les valeurs des CAC déterminées par conductimétrie afin de former les micelles observées au chapitre 4. L'ajout du colorant rouge Soudan II sous forme solide n'a conduit à aucune coloration des six solutions étudiées, même sous forte agitation pendant trente minutes, montrant que les micelles formées ne sont pas capables d'incorporer le rouge Soudan II sous forme solide.

Ensuite, le colorant rouge Soudan II a été solubilisé dans du toluène et une goutte de cette solution colorée a été ajoutée dans les solutions contenant les POMs amphiphiles. Après quelques minutes, la solution colorée de toluène s'est dispersée dans toutes les solutions, de façon différente selon les cas. L'ajout de toluène a conduit à la formation de macroémulsions opaques pour les POMs amphiphiles Na-SiW<sub>10</sub>-PC<sub>n</sub> (n = 8, 10, 12) et K-SiW<sub>10</sub>-PC<sub>n</sub> (n = 8, 10), et à la formation d'un système transparent avec le POM amphiphile K-SiW<sub>10</sub>-PC<sub>12</sub>. Le dernier système ayant incorporé tout le toluène et étant transparent, il y a probablement eu un entraînement du toluène dans les micelles formées. Les microémulsions pouvant être assimilées à des micelles gonflées ayant incorporées de grandes quantités de solvant, le POM amphiphile K-SiW<sub>10</sub>-PC<sub>12</sub> semble être un bon candidat pour la recherche des microémulsions.



Figure 161 : Photographies des systèmes formés par l'ajout d'une goutte de toluène coloré par du rouge Soudan II dans des solutions aqueuses de POMs amphiphiles à dix fois les CAC déterminées par conductimétrie. Gauche : Na-SiW<sub>10</sub>-PC<sub>n</sub> (n = 8, 10, 12 de gauche à droite). Droite : K-SiW<sub>10</sub>-PC<sub>n</sub> (n = 8, 10, 12 de gauche à droite). Remarque : la ligne noire derrière les échantillons correspond à la paillasse du laboratoire et peut être utilisée pour détecter les transparence des systèmes.

Enfin, des tests de catalyse d'oxydation de substrats organiques par le peroxyde d'hydrogène ont été menés en solution aqueuse sur le cyclooctène, le citronellol, le limonène et le tétraméthyléthylène. Les POMs amphiphiles utilisés pour ces essais furent les composés K-SiW<sub>10</sub>-PC<sub>n</sub> (n = 8, 12). Les réactions ont été menées à température ambiante et des prélèvements ont été réalisés après quinze minutes, six heures et deux jours, et analysés par chromatographie gazeuse (GC). Malheureusement, comme cela a déjà été décrit dans le chapitre 3, les réactions dans l'eau ne conduisent pas à la conversion des substrats organiques par le peroxyde d'hydrogène.

## **II. Stabilisation de microémulsions avec les POMs amphiphiles**

### **1°) Recherche des conditions de stabilisation des microémulsions**

La recherche des conditions permettant de stabiliser des microémulsions a été initiée au cours d'un séjour de recherche d'une semaine en mai 2013 à l'Université de Lille 1, avec l'aide du professeur Véronique Nardello-Rataj. Les microémulsions ont été recherchées en utilisant une procédure standard avec les POMs amphiphiles Na-SiW<sub>9</sub>-PC<sub>n</sub>, Na-SiW<sub>10</sub>-PC<sub>n</sub> et K-SiW<sub>10</sub>-PC<sub>n</sub> (avec n = 8, 10, 12). Des quantités croissantes de ces POMs amphiphiles ont été placées dans des petits vials en verre (50, 100, 200 mg (soit environ 5, 10 et 20 % en masse)), puis un volume fixe d'eau permutée a été ajouté (400 µL), et enfin le même volume de solvant organique a été incorporé. Les vials ont été fermés et agités doucement à la main. Les solvants organiques testés ont été choisis dans différentes familles de solvants : un aromatique (le toluène), un acétate (l'acétate de tertbutyl), un éther (le méthyl-tertbutyl éther (MTBE)) et un chloré (le dichlorométhane). Durant ce séjour de recherche, nous avons testé neuf POMs (à trois concentrations différentes) dans quatre solvants, conduisant ainsi à effectuer environ cent essais de formation de microémulsions. Dans un premier temps, les systèmes étudiés ne contenaient que trois constituants fondamentaux : le tensioactif, l'eau et l'huile. Après, afin d'approfondir la recherche de microémulsions, les systèmes ont été thermostatés à 40°C puis à 70°C, ensuite 50 µL de 1-butanol ont été

ajoutés et enfin quelques ajouts de sel ont été effectués. Par ailleurs, les POMs amphiphiles de formule TMA-SiW<sub>9</sub>-PC<sub>n</sub> (avec n = 8, 10, 12), solubles dans l'eau malgré la présence de TMA en contre-ions, ont par la suite été étudiés à Paris.

Les microémulsions consistant à l'incorporation d'une phase (aqueuse ou organique) au sein de l'autre phase, leur formation peut aisément être détectée à l'oeil grâce au changement de volume des deux phases, la phase microémulsion voyant son volume augmenter alors que le volume de la phase en excès diminue. L'apparition d'une troisième phase est également une forte indication de l'obtention d'une microémulsion. En outre, les tensions interfaciales entre les différentes phases d'une microémulsion sont très basses et peuvent descendre jusqu'à 10<sup>-4</sup> mN/m pour les systèmes triphasiques. Ainsi, les interfaces entre les différentes phases doivent avoir une courbure nulle (absence de ménisque). Des analyses plus poussées ont ensuite été effectuées par RMN <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H}, <sup>183</sup>W, HMQC <sup>31</sup>P-<sup>183</sup>W {<sup>1</sup>H} à Paris, et par SAXS à l'ICSM.

Remarque : la quantité de POM incorporée pour rechercher des microémulsions (200 mg dans 0,8 mL de solvants) peut sembler importante comparée à la quantité usuelle de tensioactifs organiques, mais les POMs ayant une masse molaire élevée (environ 3000 g/mol), cela correspond en réalité à environ 70 μmol. À titre de comparaison, le bromure de didodécyltriméthylammonium a une masse molaire de 461 g/mol, et il suffirait d'introduire 30 mg de ce composé pour obtenir le même nombre de chaînes organiques (environ 4% en masse).

*a) Microémulsions à base de [SiW<sub>9</sub>O<sub>34</sub>(C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>PO)<sub>2</sub>]<sup>6-</sup>*

- **TMA-SiW<sub>9</sub>-PC<sub>n</sub>**

Malgré tous nos efforts, les POMs amphiphiles TMA-SiW<sub>9</sub>-PC<sub>n</sub> n'ont pas permis de former des microémulsions. En effet, bien que ces POMs soient légèrement solubles dans l'eau, ceux-ci n'arrivent pas à se disperser pour stabiliser des microémulsions. Faute de résultats probants, leur étude a été suspendue.

- **Na-SiW<sub>9</sub>-PC<sub>n</sub>**

Après mélange des trois constituants fondamentaux à la formation de microémulsions, aucune microémulsion n'a pu être observée, quelle que soit la longueur de la chaîne (n = 8, 10, 12). Ainsi, ces systèmes ont été chauffés à 70°C, et sans changement visible, du 1-butanol a été ajouté. Quelques heures après, le vial contenant le POM amphiphile Na-SiW<sub>9</sub>-PC<sub>8</sub> et le toluène a montré la présence de trois phases nettement séparées, caractéristiques d'une microémulsion de type Winsor III. Comme il s'agit du système le plus intéressant pour des applications en catalyse, les études de caractérisation et de catalyse seront fortement développées plus loin dans le chapitre.

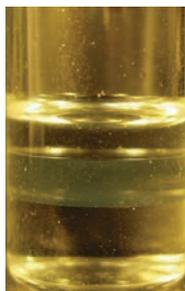


Figure 162 : Photographie d'un pilulier contenant la microémulsion Winsor III basée sur le système Na-SiW<sub>9</sub>-PC<sub>8</sub>/Toluène/H<sub>2</sub>O. Haut : phase organique en excès. Milieu : phase microémulsion. Bas : Phase aqueuse en excès.

*b) Microémulsions à base de [SiW<sub>10</sub>O<sub>36</sub>(C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>PO)<sub>2</sub>]<sup>4-</sup>*

- **Na-SiW<sub>10</sub>-PC<sub>n</sub>**

Les POMs amphiphiles Na-SiW<sub>10</sub>-PC<sub>n</sub> ont été testés, et parmi tous ces POMs, seul Na-SiW<sub>10</sub>-PC<sub>10</sub> dans l'acétate de tertbutyl a montré un résultat intéressant. Après mélange des trois constituants, ce système n'a pas montré de formation de microémulsion. Cependant, après chauffage du vial à 60°C, le système qui comporte initialement deux phases ne présente plus qu'une seule phase au bout de quelques secondes. Ce phénomène est réversible puisqu'en laissant le vial refroidir à température ambiante, les deux phases se reforment en quelques minutes. Ce phénomène peut être répété plusieurs fois. Ce système pourrait avoir des applications très utiles en catalyse. En effet, en thermostatant le système, la réaction catalytique pourrait procéder au sein de l'unique phase, et à la fin de la réaction les produits organiques seraient récupérés dans la phase organique, sans être contaminés par le catalyseur. Malheureusement, l'organisation de la microstructure ni l'activité catalytique n'ont pu être étudiées.

- **K-SiW<sub>10</sub>-PC<sub>n</sub>**

Les POMs amphiphiles de formule K-SiW<sub>10</sub>-PC<sub>n</sub> ont été étudiés et une microémulsion de type Winsor I a pu être formée en utilisant K-SiW<sub>10</sub>-PC<sub>12</sub> avec de l'eau et du MTBE. Il est important de noter que la microémulsion se forme en quelques secondes, sans avoir besoin de chauffer ni d'ajouter de co-tensioactif. L'utilisation de diéthyl éther permet également la formation d'une microémulsion comparable. Ce système présentant un intérêt en catalyse, il a été caractérisé par RMN et par SAXS afin d'avoir accès à sa microstructure. Il a également fait l'objet de la première description d'une microémulsion stabilisée par des POMs amphiphiles.<sup>[190]</sup>



Figure 163 : Photographie d'un pilulier contenant la microémulsion Winsor I formée sur le système K-SiW<sub>10</sub>-PC<sub>12</sub>/MTBE/H<sub>2</sub>O. Haut : phase organique en excès. Bas : phase microémulsion.

## 2°) Caractérisation et stabilité des microémulsions

### a) Étude de la microémulsion Winsor III stabilisée par Na-SiW<sub>9</sub>-PC<sub>8</sub>

La microémulsion Winsor III formée par le système Na-SiW<sub>9</sub>-PC<sub>8</sub>/toluène/H<sub>2</sub>O/1-butanol/chauffage à 70°C a été largement étudiée afin de comprendre sa structure. En effet, la stabilité de ce POM amphiphile a été étudiée dans l'eau au chapitre 4, et son instabilité a été établie, les chaînes organiques se décrochant de la structure inorganique. Notamment, le fait de chauffer accélère ce processus. La microémulsion étant obtenue après chauffage et ajout de 1-butanol, il est nécessaire de vérifier la nature du tensioactif impliqué dans sa stabilisation.

#### • pesée des prélèvements

Dans le cas d'une microémulsion Winsor III, les tensioactifs sont principalement localisés dans la phase microémulsion, afin de la stabiliser. Les phases aqueuse et organique ne sont sensées contenir que des quantités minimales de tensioactifs. Ainsi, en prélevant un volume identique dans chacune des trois phases et en l'évaporant complètement, il est possible de déterminer les masses présentes (cf tableau ci-dessous). En effectuant cette étude, il apparaît que la masse n'est pas localisée dans la phase microémulsion comme cela est attendu, mais est majoritairement présente dans la phase aqueuse. Le POM amphiphile Na<sub>6</sub>[SiW<sub>9</sub>O<sub>34</sub>(C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>PO)<sub>2</sub>] ayant une masse molaire de 2685 g/mol et les chaînes {C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>PO} de 160 g/mol chacune, le pourcentage massique des chaînes dans les POMs amphiphiles est de 12%, celui des contre-ions Na<sup>+</sup> de 5% et celui du POM [SiW<sub>9</sub>O<sub>34</sub>]<sup>10-</sup> de 83%. Ainsi, la phase aqueuse présentant 64% de la masse du POM amphiphile initialement introduit, il y a nécessairement une grosse contribution de POM dans cette phase. En outre, la phase microémulsion est certes stabilisée par les tensioactifs, mais la proportion massique observée dans cette phase indique également la présence de POM. Enfin, la phase organique ne montre la présence d'aucun constituant du POM amphiphile. Ainsi, cette étude montre que le POM amphiphile Na-SiW<sub>9</sub>-PC<sub>8</sub> n'est pas présent dans la phase organique, mais qu'il est fortement localisé dans la phase aqueuse, ce qui ne devrait pas être observé dans une microémulsion classique de type Winsor III.

Phases	Pourcentage massique attendu	Pourcentage massique observé
<i>Organique</i>	0	0
<i>Microémulsion</i>	≈ 100	36
<i>Aqueuse</i>	0	64

Tableau 27 : Pourcentages massiques attendus et observés après évaporation d'un volume identique de chacune des trois phases de la microémulsion Winsor III formée par le système Na-SiW<sub>9</sub>-PC<sub>8</sub>/toluène/H<sub>2</sub>O/1-butanol/chauffage à 70°C.

- **étude par RMN  $^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$**

Une étude par RMN  $^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$  a été effectuée sur les trois phases de la microémulsion Winsor III. La phase organique ne montre aucun signal, confirmant ainsi l'absence de POM amphiphile. Les phases microémulsion et aqueuse montrent toutes les deux la présence d'un unique signal fin localisé vers 27 ppm correspondant aux chaînes phosphonylées libérées comme décrit au chapitre 4. Aucun de ces signaux ne présente de couplage  $^{31}\text{P}-^{183}\text{W}$  qui, étant donné la faible largeur à mi-hauteur (4,5 Hz et 1,8 Hz), devrait être visible. Ainsi, ces analyses par RMN  $^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$  indiquent d'une part que les molécules contenant des atomes de phosphore sont les mêmes dans les phases microémulsion et aqueuse, et d'autre part qu'elles ne sont plus liées de façon covalente aux POMs.

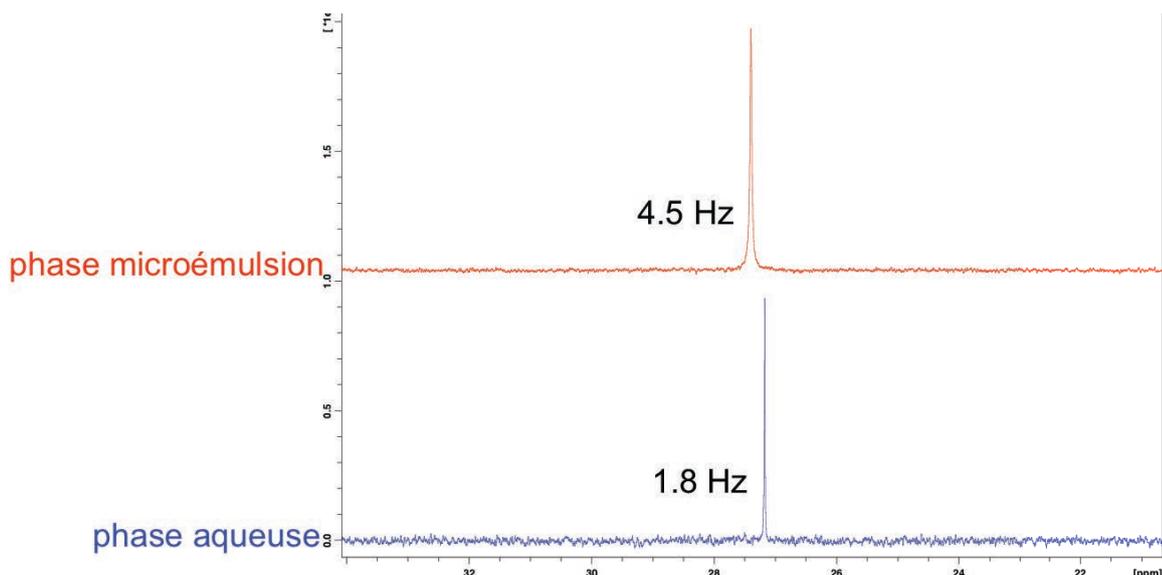


Figure 164 : Spectres RMN  $^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$  des phases microémulsion (haut) et aqueuse (bas) de la microémulsion Winsor III formée par le système  $\text{Na-SiW}_6\text{-PC}_8/\text{toluène}/\text{H}_2\text{O}/\text{1-butanol}/\text{chauffage à } 70^\circ\text{C}$ . RMN avec  $\text{CD}_3\text{CN}$ . Les valeurs indiquées à côté des pics (4,5 Hz et 1,8 Hz) sont leur largeur à mi-hauteur.

- **étude par RMN HMQC  $^{31}\text{P}-^{183}\text{W}$**

Dans le chapitre 4, la RMN HMQC  $^{31}\text{P}-^{183}\text{W}$  a montré sa capacité à prouver la présence d'un lien covalent entre les chaînes organiques et la structure polyoxotungstique. Cette technique d'analyse a été utilisée pour étudier la structure des tensioactifs stabilisant la microémulsion. Alors que la RMN  $^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$  montre la présence d'un signal fin vers 27 ppm, la RMN HMQC 1D ne montre aucun signal, ce qui prouve l'absence totale de couplage  $^{31}\text{P}-^{183}\text{W}$  et donc la libération des chaînes phosphonylées.

Remarque : les microémulsions ont été réalisées en utilisant du  $\text{D}_2\text{O}$  à la place de  $\text{H}_2\text{O}$ , afin de permettre l'analyse par RMN sans ajout de solvant deutéré. Ce changement de solvant n'entraîne aucune modification de formation de la microémulsion mais permet de faire l'analyse RMN de la microémulsion.

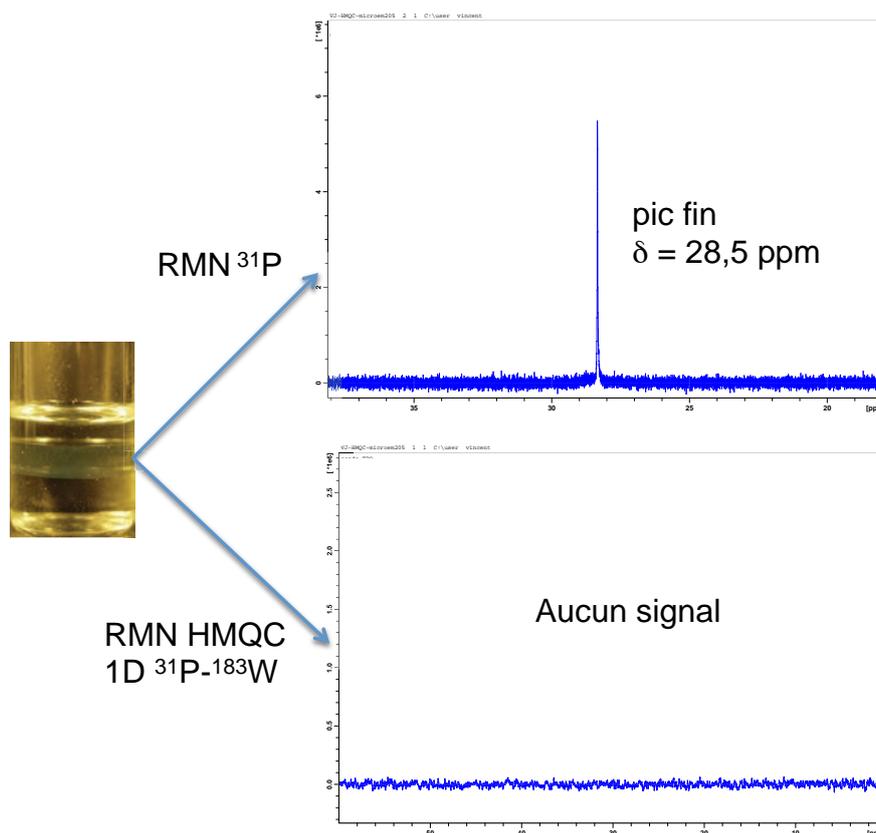


Figure 165 : Spectres RMN  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  (haut) et HMQC  $^{31}\text{P}$ - $^{183}\text{W}$   $\{^1\text{H}\}$  (bas) de la microémulsion W III formée par le système Na-SiW<sub>9</sub>-PC<sub>8</sub>/toluène/D<sub>2</sub>O/1-butanol/chauffage à 70°C.

- **SAXS**

Une étude par SAXS a été réalisée par Jonathan Lai à l'ICSM sur la microémulsion triphasique afin de déterminer la composition des phases. Les analyses SAXS ont été effectuées sur les trois phases et les spectres sont présentés ci-dessous. La phase aqueuse (en turquoise) montre la présence d'un signal correspond à des objets sphériques correspondant à des POMs. La phase microémulsion (en bordeaux) montre d'une part la présence de POM caractérisée par un signal correspondant à un POM entre 5 et 10 nm<sup>-1</sup>, et d'autre part la présence d'une microémulsion caractérisée par la forte remontée du signal à  $q < 1$  nm<sup>-1</sup> et par les deux bosses présentes à  $q$  supérieur à 10 nm<sup>-1</sup> correspondant au confinement de l'eau et de l'éther. La phase organique ne montre la présence d'aucun signal caractéristique en dehors de son signal propre vers 10 nm<sup>-1</sup>, confirmant bien l'absence d'espèce en solution.

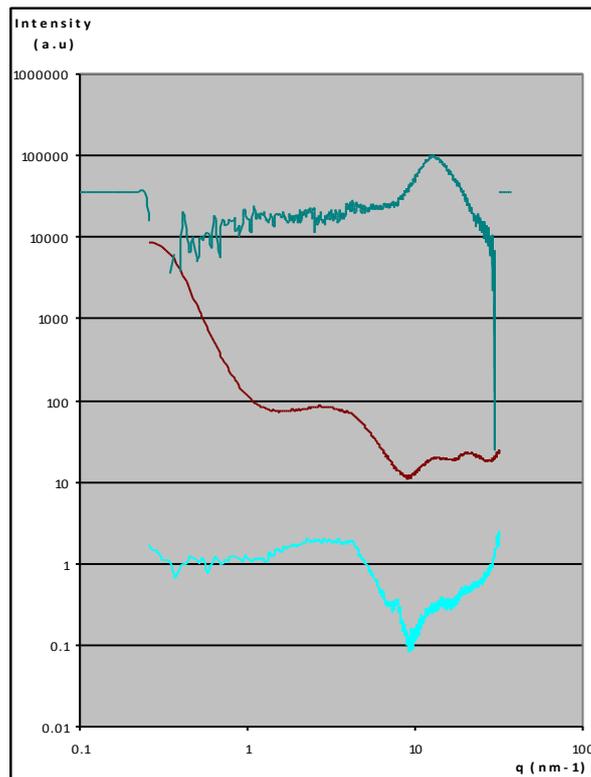


Figure 166 : Étude SAXS des trois phases de la microémulsion W III formée par le système Na-SiW<sub>9</sub>-PC<sub>8</sub>/toluène/H<sub>2</sub>O/1-butanol/chauffage à 70°C. Turquoise : phase aqueuse. Bordeaux : phase microémulsion. Vert : phase organique.

L'analyse des spectres SAXS ne permet pas de conclure quant à la nature des tensioactifs, mais l'étude de l'absorption montrée ci-dessous donne de bonnes indications. En effet, les POMs étant composés d'atomes lourds, le signal SAXS est très fortement absorbé. Ainsi, l'analyse de l'évolution de l'intensité du signal transmis renseigne quant à la quantité de POM dans chaque phase. Ainsi, la transmission presque nulle dans la phase aqueuse indique la présence d'une grande quantité de POM. La transmission totale dans la phase organique confirme l'absence d'espèce en solution dans cette phase. La phase microémulsion montre la présence d'une transmission intermédiaire entre celles des phases organique et aqueuse. Ce résultat confirme bien l'étude effectuée en prélevant et en pesant le résidu de chacune des phases montrant que le POM est principalement localisé dans la phase aqueuse. Si la microémulsion était effectivement stabilisée par le POM amphiphile, l'absorption devrait être nulle dans les phases aqueuse et organique, et totale dans la phase microémulsion.

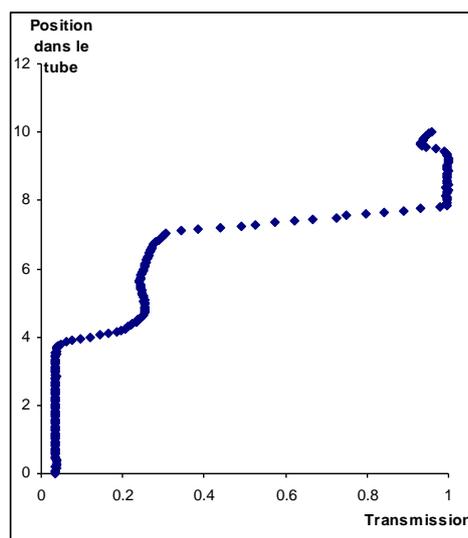


Figure 167 : Évolution des transmissions du signal SAXS observée le long d'un tube contenant une microémulsion W III formée par le système Na-SiW<sub>9</sub>-PC<sub>8</sub>/toluène/D<sub>2</sub>O/1-butanol/chauffage à 70°C. Phase aqueuse : transmission nulle. Phase microémulsion : transmission = 0,25. Phase organique : transmission = 1.

En conclusion, le système formé par Na-SiW<sub>9</sub>-PC<sub>8</sub>/toluène/H<sub>2</sub>O/1-butanol/chauffage à 70°C présentant trois phases séparées par des interfaces plates été analysé afin de confirmer qu'il s'agissait bien d'une microémulsion. L'analyse par SAXS a permis de mettre en évidence le confinement des deux solvants d'une part et la très forte remontée d'intensité à petites valeurs du vecteur d'onde qui sont caractéristiques des microémulsions. Ce système est donc effectivement une microémulsion Winsor III, le type de microémulsion le plus pertinent en catalyse. Cependant, les conditions nécessaires à l'obtention de ce système, à savoir le chauffage à 70°C pendant plusieurs heures, nous ont amenés à nous questionner quant à la nature des tensioactifs permettant de stabiliser cette microémulsion W III. En effet, dans le chapitre 4, nous avons montré que Na-SiW<sub>9</sub>-PC<sub>8</sub> se dégrade dans l'eau et que cette dégradation est accélérée en chauffant. Ainsi, la nature des tensioactifs permettant de stabiliser la microémulsion a été étudiée par de nombreuses techniques et toutes les études effectuées convergent vers une même conclusion : les tensioactifs permettant de stabiliser la microémulsion W III formée par le système Na-SiW<sub>9</sub>-PC<sub>8</sub>/toluène/H<sub>2</sub>O/1-butanol/chauffage à 70°C ne présentent plus de lien covalent entre les chaînes organiques et le POM, signifiant que le chauffage nécessaire à la formation de la microémulsion accélère la dégradation du POM amphiphile et permet aux chaînes organiques ainsi libérées d'agir comme des tensioactifs permettant de la stabiliser.

#### b) Microémulsions à base de $[SiW_{10}O_{36}(C_nH_{2n+1}PO)_2]^{4-}$

La microémulsion W I se forme en quelques dizaines de secondes simplement en mélangeant le POM amphiphile K-SiW<sub>10</sub>-PC<sub>12</sub>, de l'eau permutée et du MTBE. La formation de la microémulsion se voit à l'oeil nu car le POM amphiphile, qui n'est pas soluble dans le MTBE et seulement légèrement dans l'eau, se disperse de façon très rapide lorsque les trois constituants sont mélangés. Par ailleurs, la phase microémulsion est transparente, ce qui signifie que les objets présents ont une taille inférieure à 200 nm. De plus, alors que les deux solvants sont ajoutés en volume identique, le volume de la phase organique diminue sensiblement. En outre, par simple ajout de tensioactif, il est possible de faire évoluer le système vers une phase unique, ce qui indique une transition W I => W IV. Contrairement à la microémulsion W

III obtenue précédemment, il n'est pas nécessaire de chauffer ni d'ajouter de co-tensioactif, ce qui signifie que le tensioactif n'a probablement pas le temps de se dégrader avant de stabiliser la microémulsion. Cependant, il est nécessaire de vérifier la nature du tensioactif impliqué dans la stabilisation de la microémulsion.

- **Aspect photochrome du système**

Les POMs possèdent des propriétés de réservoirs d'électrons, et c'est pourquoi il est généralement possible de les réduire à plusieurs électrons sans réorganisation de la structure oxométallique. Ainsi, les POMs amphiphiles impliqués dans la formation de la microémulsion pourraient être réduits, et l'influence de la modification de l'état rédox des POMs sur leur agrégation pourrait être étudiée. Au cours de ce travail de thèse, nous avons pu constater que lorsque les POMs amphiphiles  $K-SiW_{10}PC_n$  à l'état solide sont placés à la lumière du soleil ou sous une lampe UV, ils prennent au bout de quelques heures une coloration bleue caractéristique de la réduction des POMs. En microémulsion, le même phénomène se produit et l'ensemble de la phase microémulsion devient alors bleue. Cette coloration permet de confirmer que les POMs sont effectivement localisés dans la phase microémulsion. Le maintien de la microémulsion après réduction des têtes polaires constituées de POMs indique que le changement d'état rédox des POMs n'a pas eu d'influence sur l'organisation des tensioactifs.<sup>1</sup>

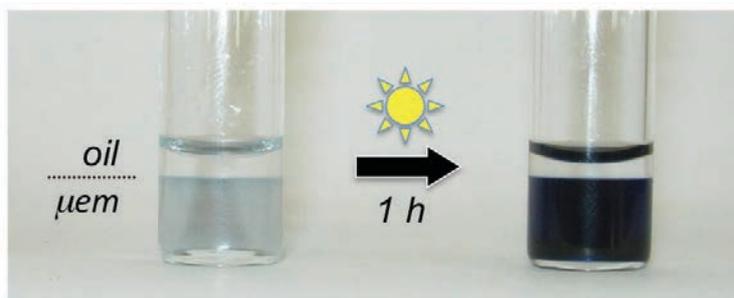


Figure 168 : Photographie d'une microémulsion Winsor I formée sur le système  $K-SiW_{10}PC_{12}/MTBE/H_2O$ . Gauche : avant irradiation au soleil. Droite : après irradiation au soleil pendant 1 heure.

- **Étude de la microémulsion par RMN**

La RMN  $^{31}P$   $\{^1H\}$  a été effectué sur la microémulsion W I formée en utilisant  $D_2O$  à la place de  $H_2O$  afin d'analyser la microémulsion non-modifiée. Un signal très fortement majoritaire est situé à 32,5 ppm. Étant donnée la largeur du signal, les satellites  $^{31}P$ - $^{183}W$  ne sont pas visibles, ce qui ne permet pas de déterminer la nature chimique des tensioactifs stabilisant la microémulsion W I. Cependant, le signal observé étant très largement majoritaire, il est probable qu'il n'y ait qu'un seul tensioactif impliqué dans la stabilisation de la microémulsion W I.

<sup>1</sup> : La forte coloration bleue due à la réduction des POMs sous irradiation lumineuse a lieu à l'état solide, ce qui est inhabituel. Habituellement, la réduction des POMs peut s'opérer sous irradiation lumineuse, mais en présence d'un donneur sacrificiel d'électrons. La réduction des POMs à l'état solide en absence de donneur sacrificiel semble indiquer que les chaînes hydrocarbonées sont le réducteur. Ainsi, le réarrangement structural associé à ces échanges d'électrons pourrait avoir une influence marquée sur l'organisation des tensioactifs.

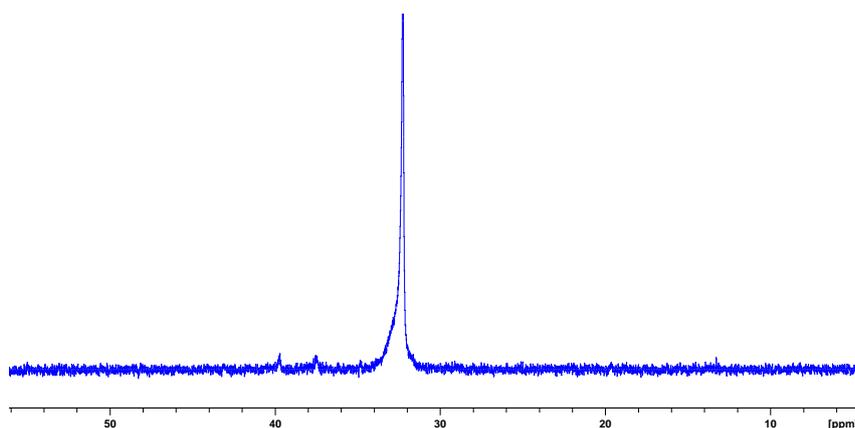


Figure 169 : Spectres RMN  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  de la phase microémulsion de la microémulsion Winsor I formée par le système  $\text{K-SiW}_{10}\text{-PC}_{12}/\text{MTBE}/\text{D}_2\text{O}$ . Solvant deutéré :  $\text{D}_2\text{O}$ .

Une étude a été menée par RMN HMQC  $^{31}\text{P}$ - $^{183}\text{W}$   $\{^1\text{H}\}$  en microémulsion pour déterminer si le tensioactif impliqué dans la stabilisation de la microémulsion correspond aux POMs amphiphiles ou aux chaînes organiques seules, comme dans le cas de la microémulsion W III. La RMN HMQC 1D montre la présence d'un signal à 32,5 ppm. Ce signal étant très large (environ 10 Hz au sommet), il n'est pas possible de voir les deux signaux du doublet. Cependant, la présence du signal suffit à prouver que les atomes de phosphore et de tungstène sont bien connectés par des liens covalents. Ainsi, cette analyse prouve que le tensioactif stabilisant la microémulsion W I est bien le POM amphiphile de formule  $\text{K}_3\text{H}[\gamma\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{PO})_2]$ .

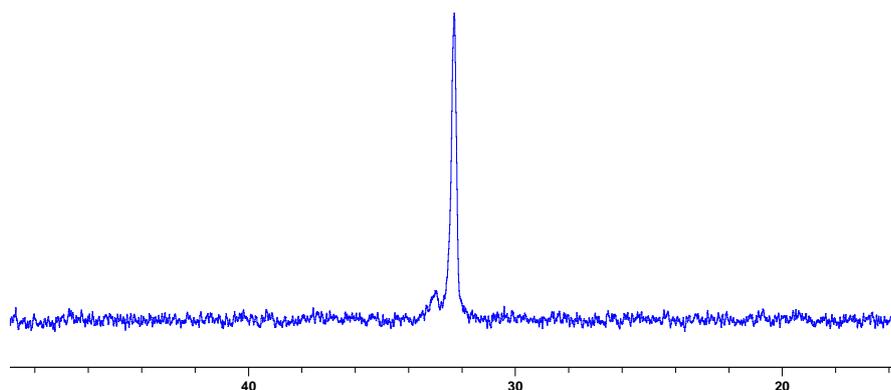


Figure 170 : Spectres RMN HMQC  $^{31}\text{P}$ - $^{183}\text{W}$   $\{^1\text{H}\}$  de la microémulsion Winsor I formée par le système  $\text{K-SiW}_{10}\text{-PC}_{12}/\text{MTBE}/\text{D}_2\text{O}$ . Solvant deutéré :  $\text{D}_2\text{O}$ .

Afin d'appuyer l'analyse par RMN HMQC  $^{1}\text{D}$   $^{31}\text{P}$ - $^{183}\text{W}$   $\{^1\text{H}\}$  de la microémulsion Winsor I, une étude en RMN HMQC 2D a été réalisée. L'intérêt de cette analyse est de pouvoir observer la présence d'une tache de corrélation entre le spectre du phosphore et celui du tungstène, la tache de corrélation étant située à l'intersection des deux signaux couplant ensemble. Ainsi, la RMN HMQC 2D permet de prouver sans équivoque possible que le tensioactif responsable de la stabilisation de la microémulsion W I est bien le POM amphiphile  $\text{K-SiW}_{10}\text{-PC}_{12}$ . Les spectres RMN  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  et  $^{183}\text{W}$  présents respectivement sur les dimensions horizontales et verticales ont également été effectués en microémulsion. Le spectre  $^{31}\text{P}$  montre la présence d'un pic à 32 ppm correspondant au POM amphiphile  $\text{K-SiW}_{10}\text{-PC}_{12}$  et le spectre

RMN  $^{183}\text{W}$  présente trois signaux caractéristiques de la symétrie du POM amphiphile. Les signaux sont larges car les microémulsions ne sont pas des systèmes très bien définis.

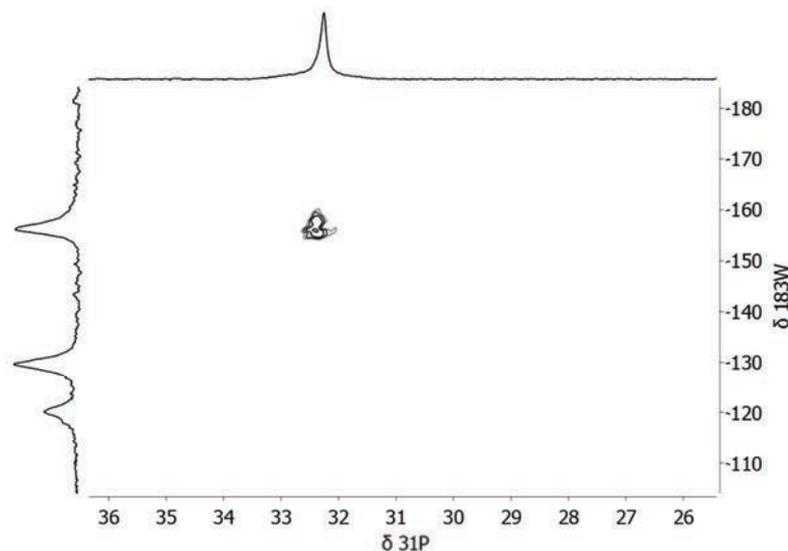


Figure 171 : Spectre RMN HMQC 2D  $^{31}\text{P}$ - $^{183}\text{W}$   $\{^1\text{H}\}$  de la microémulsion W I. Les spectres  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  et  $^{183}\text{W}$  des projections horizontale et verticale ont été réalisés sur des microémulsions W I.

En outre, les tensioactifs se dégradant en phase aqueuse, l'étude de la stabilité des microémulsions est pertinente. Cette étude n'a pas pu être réalisée par RMN HMQC en raison des temps d'accumulation trop longs de cette technique de RMN. Ainsi, la stabilité peut être détectée visuellement par observation du volume des phases organique et microémulsion. La RMN  $^{31}\text{P}$  a également été effectuée et il apparaît que la microémulsion est stable pendant 48 heures avant de démixer.

- **SWAXS**

Une étude SWAXS (*small and wide-angle X-ray scattering*) a été menée à l'ICSM sur la microémulsion Winsor I formée avec du diéthyléther au lieu du MTBE. Les deux signaux larges observés à  $13\text{ nm}^{-1}$  et  $20\text{ nm}^{-1}$  correspondent respectivement aux signaux de diffusion du diéthyléther et de l'eau. Le fait que les deux signaux soient séparés indique que les deux solvants ne sont pas cosolubilisés, mais compartimentalisés comme cela est attendu dans les microémulsions. La remontée entre 3 et  $9\text{ nm}^{-1}$  est caractéristique du signal d'un POM, ce qui est visible en observant le signal de  $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{8-}$  (points blancs ci-dessous). Les oscillations de forte intensité comprises entre  $0,4$  et  $2\text{ nm}^{-1}$  correspondent dans l'espace réel à des distances comprises entre 3 et 16 nm. Ces distances étant largement supérieures à la taille de POMs amphiphiles, cela signifie qu'il s'agit de la diffusion de la microémulsion Winsor I (gouttes d'huile dans l'eau). Les gouttelettes d'éther de la microémulsion W I ont un diamètre de 5,0 nm et ont été déterminées en appliquant un modèle sphérique coeur-coquille sur le spectre SWAXS.

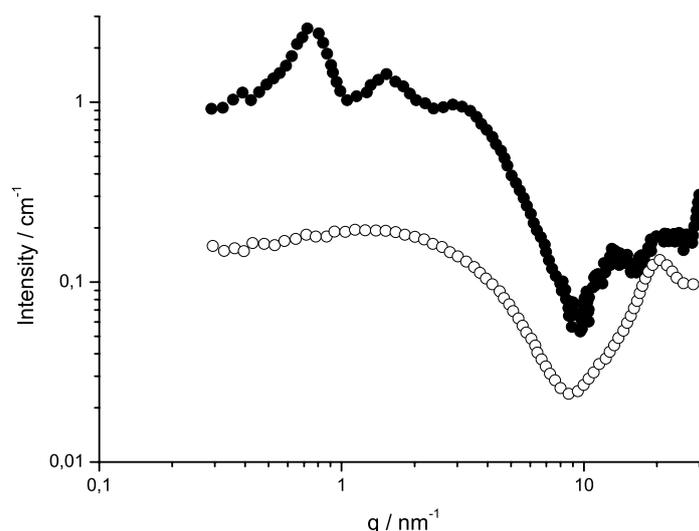


Figure 172 : Spectre SWAXS de la microémulsion Winsor I (symboles noirs) et d'une solution aqueuse de  $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{8-}$  à 2,5 % en masse (symboles blancs). Le spectre SWAXS de la microémulsion a été enregistré sur une microémulsion formée avec du diéthyléther.

En conclusion, le système formé par K-SiW<sub>10</sub>-PC<sub>12</sub>/H<sub>2</sub>O/MTBE présente deux phases séparées par une interface plate. L'évolution vers un système monophasique lors de l'ajout de tensioactif indique la formation d'une microémulsion. La dispersion rapide des POMs amphiphiles à température ambiante associée à l'incorporation partielle de la phase organique dans la phase aqueuse semble indiquer qu'ils n'ont pas eu le temps de se dégrader. Des analyses ont donc été conduites afin d'étudier cette microémulsion et de vérifier cette hypothèse. L'analyse par RMN HMQC 1D et surtout 2D montre clairement que les tensioactifs impliqués dans la stabilisation de la microémulsion sont les POMs amphiphiles incorporés au système et qu'ils ne se sont pas dégradés. L'étude par SWAXS a mis en évidence le confinement des deux solvants et les oscillations caractéristiques d'une microémulsion. La taille des gouttelettes a pu être déterminée en appliquant un modèle sur le spectre SWAXS. Ainsi, cette étude est la première décrivant la stabilisation d'une microémulsion par des tensioactifs à base de POMs.

#### **IV. Réactivité des POMs amphiphiles en microémulsion**

##### *1° Réactivité de Na<sub>6</sub>[SiW<sub>9</sub>O<sub>34</sub>(C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>PO)<sub>2</sub>] en microémulsion W III*

De nombreuses réactions de catalyse de l'époxydation du cyclooctène par le peroxyde d'hydrogène ont été menées en utilisant la microémulsion Winsor III stabilisée par le POM amphiphile Na-SiW<sub>9</sub>-PC<sub>8</sub>. Les conditions de température et de concentrations ont été modifiées pour essayer d'améliorer la réactivité des POMs au sein de la microémulsion W III. Néanmoins, les POMs amphiphiles se dégradant pour stabiliser cette microémulsion, il est évident que ces molécules ne peuvent pas être responsables d'une quelconque activité catalytique. Les POMs lacunaires libérés lors de la dégradation pourraient éventuellement avoir un rôle en catalyse mais cela ne semble pas être le cas. En effet, les

conversions sont très lentes puisque l'époxydation du cyclooctène par le peroxyde d'hydrogène conduit à une conversion de 4% en 24 heures et de 10% en quatre jours.

## 2°) Réactivité de $K_3H[SiW_{10}O_{36}(C_{12}H_{25}PO)_2]$ en microémulsion W I

Plusieurs réactions de catalyse d'époxydation du cyclooctène par le peroxyde d'hydrogène ont été testées en présence du POM amphiphile K-SiW<sub>10</sub>-PC<sub>12</sub>. Malheureusement, malgré les différents essais menés, aucune activité catalytique n'a pu être observée. Cependant, l'absence de réactivité du POM amphiphile K-SiW<sub>10</sub>-PC<sub>12</sub> était relativement attendue en microémulsion. En effet, la présence d'eau inhibe sa réactivité dans l'acétonitrile, donc il serait surprenant qu'au sein d'une microémulsion (où le POM est localisé dans la phase aqueuse) l'activité catalytique de ce catalyseur puisse être préservée.

La stabilité de ce POM ayant été améliorée par ajout de base, des essais de catalyse ont également été menés en effectuant des ajouts de base. Malheureusement, lorsque l'ajout de base est effectué avant de former la microémulsion, celle-ci ne peut pas se former ; et lorsque l'ajout est effectué sur une microémulsion déjà formée, le POM précipite et la microémulsion démixe. Ainsi, la microémulsion W I n'a pas pu être stabilisée et la réaction de catalyse d'oxydation a été infructueuse.

## Conclusion du chapitre 5

La capacité des POMs amphiphiles à former des macroémulsions et des microémulsions a été étudiée avec deux familles de tensioactifs, l'objectif étant d'utiliser ces systèmes organisés comme milieux réactionnels pour la catalyse d'oxydation de substrats organiques par le peroxyde d'hydrogène. Les macroémulsions formées ne sont pas suffisamment stables à la température pour permettre leur utilisation comme milieux réactionnels. Des microémulsions ont pu être stabilisées à l'aide de deux tensioactifs différents. Nous avons démontré que la microémulsion W III est formée par la dégradation du POM amphiphile Na-SiW<sub>9</sub>-PC<sub>8</sub> dans l'eau, mais que la microémulsion W I est stabilisée par le POM amphiphile K-SiW<sub>10</sub>-PC<sub>12</sub>. Cette microémulsion est le premier exemple de microémulsion stabilisée par des POMs amphiphiles. Cependant, les POMs hybrides constituant ces tensioactifs ont une réactivité limitée et, de surcroît, leur réactivité semble être inhibée par la présence d'eau. Ainsi, il n'a pas été possible de mettre en évidence une activité catalytique en microémulsion. Les familles de POMs amphiphiles développées ne peuvent donc pas être qualifiées en l'état de "catasurf" (*catalytic surfactant*). La microémulsion de type W I est formée par le composé le plus hydrophobe de sa famille. Or, les microémulsions W I sont stabilisées par des tensioactifs plutôt hydrophiles, donc la recherche de microémulsions de type W III devrait être réalisée avec des tensioactifs plus hydrophobes. L'augmentation de la longueur des chaînes hydrocarbonées semble être un bon moyen pour la recherche de nouvelles microémulsions.

## Conclusion générale et perspectives



La fonctionnalisation de polyoxométallates lacunaires par des chaînes hydrocarbonées a conduit à la synthèse de nouvelles familles de tensioactifs à base de POMs. La synthèse de dérivés phosphonylés inconnus jusqu'à présent a ainsi été réalisée. Des molécules hydrosolubles ont été obtenues par échange des contre-ions de ces POMs amphiphiles, ce qui a fait l'objet d'un travail important avec notamment la mise au point d'un processus d'échange d'ion original. La synthèse de ces différentes familles de POMs amphiphiles a représenté une part importante de ce travail de recherche, mais elle a permis de mettre à disposition plusieurs familles de composés dotés de solubilités différentes pour leur utilisation ultérieure dans des études catalytiques, physico-chimiques et de formulation de microémulsions.

L'étude des propriétés catalytiques de ces POMs amphiphiles en phase homogène dans des solvants organiques a permis de montrer que la fonctionnalisation des POMs modifie largement leurs propriétés catalytiques et leurs solubilités. Le recouvrement des atomes d'oxygène de la lacune nous a amené à confirmer que le site actif des réactions de catalyse d'oxydation des alcènes et des sulfures est principalement localisé sur les atomes d'oxygène de la lacune. En outre, deux familles de POMs amphiphiles ont montré des réactivités relativement élevées dans des solvants peu utilisés dans la littérature comme l'acétate de tertbutyl et dans le méthyl tertbutyl éther. Cependant, ces réactivités semblent associées à une dégradation, tout du moins partielle, des POMs amphiphiles et la nature exacte des espèces catalytiques ne peut être affirmée. Par ailleurs, les études menées en présence d'eau suggèrent que l'activité catalytique des POMs amphiphiles est inhibée et que la structure peut subir une hydrolyse, ce qui limite leurs applications en catalyse.

Les études physico-chimiques ont mis en évidence la présence d'agrégats formés par plusieurs POMs amphiphiles en solution aqueuse. Les études par diffusion des rayons X et des neutrons aux petits angles et par RMN DOSY convergent pour indiquer la formation de micelles. La très forte densité électronique des POMs a été mise à profit pour la détection des micelles de type coeur-coquille. En outre, l'étude de la stabilité de ces POMs amphiphiles phosphonylés menée par RMN a montré que cette fonctionnalisation n'est pas stable dans l'eau et que les molécules hybrides se dégradent après plusieurs heures. Le rôle des protons dans cette dégradation a pu être démontré et un mécanisme cohérent de dégradation a été proposé. Enfin, nous avons tiré profit de la synthèse de POMs amphiphiles non-solubles dans l'eau pour étudier leur aptitude à former des films de Langmuir.

La première microémulsion de type Winsor I stabilisée par un POM amphiphile a été obtenue et une caractérisation détaillée par SAXS et par RMN HMQC a prouvé que le tensioactif permettant de la stabiliser comporte effectivement le POM lié de façon covalente aux chaînes. Malheureusement, en raison de l'inactivation des catalyseurs à base de POMs par l'eau présente dans le milieu, la catalyse d'oxydation du cyclooctène par le peroxyde d'hydrogène n'a pas conduit aux résultats escomptés.

Les perspectives à ce travail de recherche doctorale sont variées et mériteraient de longs approfondissements.

La synthèse de nouvelles familles de POMs amphiphiles permettrait d'élargir le spectre des tensioactifs disponibles et leurs études poussées seraient intéressantes à mener. Notamment, le développement de la fonctionnalisation des POMs lacunaires par les organosilanes conduirait à une meilleure variabilité du nombre de chaînes sur les tensioactifs et donc à une plus grande diversité de solubilités. Une telle mise à disposition permettrait de rechercher de façon plus large les paramètres permettant l'obtention de microémulsions. De plus, les films de Langmuir stabilisés par des tensioactifs dotés de quatre voire six chaînes montreraient probablement une stabilité très élevée.

Dans l'objectif de réaliser de la catalyse d'oxydation assistée par les POMs amphiphiles en présence d'eau, le développement de tensioactifs catalytiques non sensibles à l'eau s'avère crucial. D'une part, la stabilité des fonctions permettant de greffer une ou plusieurs chaînes sur les POMs lacunaires devrait être explorée sur une large gamme de dérivés afin de développer de futurs POMs amphiphiles stables dans l'eau. D'autre part, l'absence de réactivité des POMs amphiphiles en présence d'eau est problématique dans la mesure où les POMs sont hydrophiles et où les émulsions et les microémulsions sont généralement des mélanges entre de l'eau et un solvant organique non-miscible. L'une des voies possibles pour pallier cet inconvénient consisterait à utiliser des microémulsions impliquant uniquement des solvants organiques, sans eau. L'utilisation de liquides ioniques ayant permis d'améliorer la réactivité des POMs hybrides en catalyse homogène, le développement de microémulsions à base de liquides ioniques pourrait permettre de résoudre les problèmes de stabilité des POMs hybrides dans l'eau.

Une étude préliminaire a montré la possibilité de former des films de Langmuir avec ces POMs amphiphiles, et de les transférer sur des supports hydrophiles. L'étude pourrait être poursuivie par l'utilisation de supports rendus hydrophobes par fonctionnalisation avec des chaînes organiques, ce qui permettrait d'orienter les POMs vers l'extérieur et de bénéficier pleinement des propriétés des POMs dans les films ainsi formés. Notamment, ces matériaux permettraient d'effectuer de la catalyse d'oxydation par des catalyseurs homogènes supportés, l'interaction entre les chaînes organiques du support et les POMs amphiphiles permettant d'éviter leur lessivage.

Les propriétés rédox des POMs permettent de les réduire à plusieurs électrons sans réarrangement de la structure oxométallique. Ainsi, les charges des têtes polaires des tensioactifs peuvent être modulées électrochimiquement de façon contrôlée. L'étude de l'évolution de l'organisation des agrégats formés en solution aqueuse en fonction du degré de réduction serait stimulante pour les physicochimistes et permettrait d'observer le processus de réorganisation des tensioactifs au cours de la réduction.

Enfin, et de façon générale, l'ensemble des études pourraient être menées sur les tensioactifs comportant des chaînes organiques plus longues que celles étudiées dans ce travail de recherche. Une telle augmentation de la lipophilie des tensioactifs pourrait conduire à une meilleure stabilisation des films de Langmuir formés, à la formation d'agrégats différents en solution aqueuse et à la stabilisation de nouvelles microémulsions.

# Bibliographie

- [1] M. Pope, A. Muller, *Angew. Chem.-Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 34–48.
- [2] P. Gouzerh, M. Che, *L'actualité Chim.* **2006**, 1–14.
- [3] A. Muller, E. Beckmann, H. Bogge, M. Schmidtman, A. Dress, *Angew. Chem.-Int. Ed.* **2002**, *41*, 1162.
- [4] J. J. Berzelius, *Ann Phys Chem* **1826**, 369.
- [5] P. Souchay, *Ions minéraux condensés*, Masson Et Cie, Paris, **1969**.
- [6] A. P. Ginsberg, *Inorganic Syntheses*, John Wiley & Sons, **1990**.
- [7] C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Fournier, R. Franck, R. Thouvenot, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 207–216.
- [8] R. Thouvenot, *Actual. Chim.* **1996**, 102–111.
- [9] L. Alloul, N. Ammari, C. R. Mayer, A. Mazeaud, R. Thouvenot, *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.* **1998**, *95*, 289–294.
- [10] D. E. Katsoulis, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 359–387.
- [11] P. Gomez-Romero, K. Cuentas-Gallegos, M. Lira-Cantu, N. Casan-Pastor, *J. Mater. Sci.* **2005**, *40*, 1423–1428.
- [12] B. Wang, R. N. Vyas, S. Shaik, *Langmuir* **2007**, *23*, 11120–11126.
- [13] M. Clemente-Leon, C. Mingotaud, C. J. Gomez-Garcia, E. Coronado, P. Delhaes, *Thin Solid Films* **1998**, *327*, 439–442.
- [14] L. de Viguerie, A. Mouret, H.-P. Brau, V. Nardello-Rataj, A. Proust, P. Bauduin, *Crytengcomm* **2012**, *14*, 8446–8453.
- [15] H. Li, H. Sun, W. Qi, M. Xu, L. Wu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1300–1303.
- [16] W. Qi, Y. Wang, W. Li, L. Wu, *Chem. - Eur. J.* **2010**, *16*, 1068–1078.
- [17] A. Proust, R. Thouvenot, P. Gouzerh, *Chem. Commun.* **2008**, 1837–1852.
- [18] A. Dolbecq, E. Dumas, C. R. Mayer, P. Mialane, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6009–6048.
- [19] A. Proust, B. Matt, R. Villanneau, G. Guillemot, P. Gouzerh, G. Izzet, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7605–7622.
- [20] J. Strong, B. Haggerty, A. Rheingold, E. Maatta, *Chem. Commun.* **1997**, 1137–1138.
- [21] G. Taban-Caliskan, D. Agustin, F. Demirhan, L. Vendier, R. Poli, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 5219–5226.
- [22] G. Taban-Caliskan, D. M. Fernandes, J.-C. Daran, D. Agustin, F. Demirhan, R. Poli, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 5931–5940.
- [23] Yu-Fei, Y.-F. Song, D.-L. Long, S. E. Kelly, L. Cronin, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 9137–9139.
- [24] F. Li, L. Xu, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 4024.
- [25] C. L. Hill, C. M. Prosser-McCartha, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *143*, 407–455.
- [26] M. Bonchio, M. Carraro, A. Sartorel, G. Scorrano, U. Kortz, *J. Mol. Catal. Chem.* **2006**,

251, 93–99.

- [27] M. M. Lorion, B. Matt, S. Alves, A. Proust, G. Poli, J. Oble, G. Izzet, *Chem. - Eur. J.* **2013**, *19*, 12607–12612.
- [28] C. Rinfray, G. Izzet, J. Pinson, S. Gam Derouich, J.-J. Ganem, C. Combellas, F. Kanoufi, A. Proust, *Chem. - Eur. J.* **2013**, *19*, 13838–13846.
- [29] G. Sazani, M. H. Dickman, M. T. Pope, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 939–943.
- [30] B. S. Bassil, U. Kortz, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 9649.
- [31] L. Marleny Rodriguez-Albelo, A. R. Ruiz-Salvador, A. Sampieri, D. W. Lewis, A. Gómez, B. Nohra, P. Mialane, J. Marrot, F. Sécheresse, C. Mellot-Draznieks, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16078–16087.
- [32] W. Kwak, M. T. Pope, T. F. Scully, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5735–5738.
- [33] G. S. Kim, K. S. Hagen, C. L. Hill, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 5316–5324.
- [34] Z. G. Sun, W. S. You, Z. M. Zhu, Y. P. Gu, J. F. Liu, *Chem. Res. Chin. Univ.* **2004**, *20*, 517–520.
- [35] Z. G. Sun, Z. M. Zhu, W. S. You, X. F. Zheng, Y. P. Gu, *Chin. J. Chem.* **2005**, *23*, 530–532.
- [36] M. Carraro, G. Modugno, A. Sartorel, G. Scorrano, M. Bonchio, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 5164–5174.
- [37] H. El Moll, A. Dolbecq, J. Marrot, G. Rousseau, M. Haouas, F. Taulelle, G. Rogez, W. Wernsdorfer, B. Keita, P. Mialane, *Chem. - Eur. J.* **2012**, *18*, 3845–3849.
- [38] W. H. Knoth, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 759–760.
- [39] C. R. Mayer, I. Fournier, R. Thouvenot, *Chem Eur J* **2000**, *6*, 105–110.
- [40] A. Mazeaud, Y. Dromzee, R. Thouvenot, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4735–4740.
- [41] A. Mazeaud, N. Ammari, F. Robert, R. Thouvenot, *Angew. Chem.-Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1961–1964.
- [42] K. Wang, P. Ma, Q. Yan, J. Wang, J. Niu, *Inorg. Chem. Commun.* **2011**, *14*, 1377–1380.
- [43] D. Agustin, J. Dallery, C. Coelho, A. Proust, R. Thouvenot, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 746–754.
- [44] B. Matt, S. Renaudineau, L.-M. Chamoreau, C. Afonso, G. Izzet, A. Proust, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 3107–3112.
- [45] F. Odobel, M. Severac, Y. Pellegrin, E. Blart, C. Fosse, C. Cannizzo, C. R. Mayer, K. J. Elliott, A. Harriman, *Chem.- Eur. J.* **2009**, *15*, 3130–3138.
- [46] B. Matt, C. Coudret, C. Viala, D. Jouvenot, F. Loiseau, G. Izzet, A. Proust, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 7761–7768.
- [47] B. Matt, J. Moussa, L.-M. Chamoreau, C. Afonso, A. Proust, H. Amouri, G. Izzet, *Organometallics* **2012**, *31*, 35–38.
- [48] I. Kozhevnikov, *Innov. Pharmaceutical Technol.* **n.d.**, 96–102.
- [49] R. Villanneau, A. Marzouk, Y. Wang, A. B. Djamaa, G. Laugel, A. Proust, F. Launay, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 2958–2965.
- [50] N. Joo, S. Renaudineau, G. Delapierre, G. Bidan, L.-M. Chamoreau, R. Thouvenot, P.

- Gouzerh, A. Proust, *Chem.- Eur. J.* **2010**, *16*, 5043–5051.
- [51] M. Yaqub, J. J. Walsh, T. E. Keyes, A. Proust, C. Rinfray, G. Izzet, T. McCormac, R. J. Forster, *Langmuir* **2014**, *30*, 4509–4516.
- [52] B. Matt, J. Fize, J. Moussa, H. Amouri, A. Pereira, V. Artero, G. Izzet, A. Proust, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 1504–1508.
- [53] P.-G. de Gennes, F. Brochard-Wyart, D. Quéré, *Gouttes, bulles, perles et ondes*, Belin, **2002**.
- [54] S. Polarz, S. Landsmann, A. Klaiiber, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 946–954.
- [55] S. Polarz, R. Regenspürger, J. Hartmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2426–2430.
- [56] P. E. Miller, M. Van Elswyk, D. D. Alexander, *Am. J. Hypertens.* **2014**, *27*, 885–896.
- [57] D. Servan-Schreiber, *Anticancer : Prévenir et lutter grâce à nos défenses naturelles*, ROBERT LAFFONT, Paris, **2007**.
- [58] *Gel Douche, Peaux Sensibles S'abstenir - Arte - Jeudi 8 Mai 2014, n.d.*
- [59] A. Sorrenti, O. Illa, R. M. Ortuño, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 8200.
- [60] T. Sagawa, S. Chowdhury, M. Takafuji, H. Ihara, *Macromol. Symp.* **2006**, *237*, 28–38.
- [61] T. Muraoka, H. Cui, S. I. Stupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2946–2947.
- [62] A. Diguët, M. Yanagisawa, Y.-J. Liu, E. Brun, S. Abadie, S. Rudiuk, D. Baigl, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4898–4904.
- [63] M. Beija, R. Salvayre, N. Lauth-de Viguerie, J.-D. Marty, *Trends Biotechnol.* **2012**, *30*, 485–496.
- [64] M. Amela-Cortes, V. Roullier, C. Wolpert, S. Neubauer, H. Kessler, O. Bedel, S. Mignani, V. Marchi-Artzner, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 1246–1248.
- [65] J. Fan, P. K. Chu, *Small* **2010**, *6*, 2080–2098.
- [66] J. D. Hartgerink, E. Beniash, S. I. Stupp, *Science* **2001**, *294*, 1684–1688.
- [67] F. Cloarec, *L'âme du salon d'Alep*, NOIR SUR BLANC, Paris, **2013**.
- [68] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces: Revised Third Edition*, Academic Press, **2011**.
- [69] J. N. Israelachvili, D. J. Mitchell, B. W. Ninham, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **1976**, *72*, 1525–1568.
- [70] S. Šegota, D. Težak, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2006**, *121*, 51–75.
- [71] C. Tanford, *The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes*, Wiley, **1980**.
- [72] P. Walde, M. Wessicken, U. Rädler, N. Berclaz, K. Conde-Frieboes, P. L. Luisi, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 7390–7397.
- [73] A. Mouret, *Nouveaux Milieux Catalytiques Oxydants À Base de Nanoparticules Amphiphiles de Polyoxométallates : Des Émulsions de Pickering Aux Solvants "Verts" (thèse de Doctorat - Université de Lille 1)*, **2014**.
- [74] L. Leclercq, A. Mouret, A. Proust, V. Schmitt, P. Bauduin, J.-M. Aubry, V. Nardello-Rataj, *Chem.- Eur. J.* **2012**, *18*, 14352–14358.
- [75] T. G. Mason, J. N. Wilking, K. Meleson, C. B. Chang, S. M. Graves, *J. Phys. Condens.*

*Matter* **2006**, *18*, R635–R666.

- [76] V. Guida, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2010**, *161*, 77–88.
- [77] P. A. Winsor, *Trans. Faraday Soc.* **1948**, *44*, 376–398.
- [78] J. M. Aubry, Salager, J. L., *Tech. Ing.* **2001**, 1–20.
- [79] W. C. Griffin, *J. Soc. Cosmet. Chem.* **1949**, 311–326.
- [80] Kōzō, K. Shinoda, H. Saito, *J. Colloid Interface Sci.* **1969**, *30*, 258–263.
- [81] C. Stubenrauch, *Microemulsions: Background, New Concepts, Applications, Perspectives*, Wiley, **2008**.
- [82] V. Nardello-Rataj, L. Caron, C. Borde, J.-M. Aubry, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14914–14915.
- [83] J. M. Aubry, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5844–5849.
- [84] B. Ravel, E. E. Carpenter, V. G. Harris, *J. Appl. Phys.* **2002**, *91*, 8195.
- [85] S. Hamdan, F. B. H. Ahmad, Y. Y. Dai, K. Dzulkefly, K. Bulat, *J. Dispers. Sci. Technol.* **1999**, *20*, 415–423.
- [86] P. K. Ghosh, R. J. Majithiya, M. L. Umrethia, R. S. R. Murthy, *Aaps Pharmscitech* **2006**, *7*, 77.
- [87] P. Yin, D. Li, T. Liu, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7368.
- [88] D. Li, P. Yin, T. Liu, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 2853–2861.
- [89] R. Carlisle Chambers, E. J. Osburn Atkinson, D. McAdams, E. J. Hayden, D. J. Ankeny Brown, *Chem. Commun.* **2003**, 2456–2457.
- [90] S. Landsmann, C. Lizandara-Pueyo, S. Polarz, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5315–5321.
- [91] J. J. Giner-Casares, G. Brezesinski, H. Möhwald, S. Landsmann, S. Polarz, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, 322–326.
- [92] S. Landsmann, M. Wessig, M. Schmid, H. Cölfen, S. Polarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5995–5999.
- [93] P. Yin, C. P. Pradeep, B. Zhang, F.-Y. Li, C. Lydon, M. H. Rosnes, D. Li, E. Bitterlich, L. Xu, L. Cronin, et al., *Chem. - Eur. J.* **2012**, *18*, 8157–8162.
- [94] X.-L. Wang, Y.-L. Wang, W.-K. Miao, M.-B. Hu, J. Tang, W. Yu, Z.-Y. Hou, P. Zheng, W. Wang, *Langmuir* **2013**, *29*, 6537–6545.
- [95] J. Zhang, Y.-F. Song, L. Cronin, T. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14408–14409.
- [96] D. Li, J. Song, P. Yin, S. Simotwo, A. J. Bassler, Y. Aung, J. E. Roberts, K. I. Hardcastle, C. L. Hill, T. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14010–14016.
- [97] P. Yin, J. Wang, Z. Xiao, P. Wu, Y. Wei, T. Liu, *Chem. - Eur. J.* **2012**, *18*, 9174–9178.
- [98] C. P. Pradeep, M. F. Misdrahi, F.-Y. Li, J. Zhang, L. Xu, D.-L. Long, T. Liu, L. Cronin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8309–8313.
- [99] M. F. Misdrahi, M. Wang, C. P. Pradeep, F.-Y. Li, C. Lydon, L. Xu, L. Cronin, T. Liu, *Langmuir* **2011**, *27*, 9193–9202.
- [100] S. Landsmann, M. Luka, S. Polarz, *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 1299.
- [101] Y. Han, Y. Xiao, Z. Zhang, B. Liu, P. Zheng, S. He, W. Wang, *Macromolecules* **2009**, *42*, 6543–6548.

- [102] Y.-K. Han, Z.-J. Zhang, Y.-L. Wang, N. Xia, B. Liu, Y. Xiao, L.-X. Jin, P. Zheng, W. Wang, *Macromol. Chem. Phys.* **2011**, *212*, 81–87.
- [103] Y. Xiao, Y.-K. Han, N. Xia, M.-B. Hu, P. Zheng, W. Wang, *Chem. - Eur. J.* **2012**, *18*, 11325–11333.
- [104] M. Carraro, G. Fiorani, L. Mognon, F. Caneva, M. Gardan, C. Maccato, M. Bonchio, *Chem. - Eur. J.* **2012**, *18*, 13195–13202.
- [105] J.-M. Brégeault, *Dalton Trans.* **2003**, 3289–3302.
- [106] B. S. Lane, K. Burgess, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2457–2473.
- [107] A. J. Wu, J. E. Penner-Hahn, V. L. Pecoraro, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 903–938.
- [108] W. Zhang, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 286–287.
- [109] C. Dinoi, M. Ciclosi, E. Manoury, L. Maron, L. Perrin, R. Poli, *Chem. - Eur. J.* **2010**, *16*, 9572–9584.
- [110] N. Gharah, S. Chakraborty, A. K. Mukherjee, R. Bhattacharyya, *Inorganica Chim. Acta* **2009**, *362*, 1089–1100.
- [111] W. A. Herrmann, J. D. G. Correia, G. R. J. Artus, R. W. Fischer, C. C. Romao, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *520*, 139–142.
- [112] J.-M. Brégeault, M. Vennat, Laurent Salles, J.-Y. Piquemal, Y. Mahha, E. Briot, P. C. Bakala, A. Atlamsani, R. Thouvenot, *J. Mol. Catal. Chem.* **2006**, *250*, 177–189.
- [113] H. Nogueira, W. P. Griffith, A. C. Laemmel, B. C. Parkin, *J. Mol. Catal. Chem.* **1997**, *117*, 185–198.
- [114] Y. Ishii, K. Yamawaki, T. Ura, H. Yamada, T. Yoshida, M. Ogawa, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 3587–3593.
- [115] C. Venturello, R. Daloisio, J. Bart, M. Ricci, *J. Mol. Catal.* **1985**, *32*, 107–110.
- [116] L. Salles, J. Y. Piquemal, R. Thouvenot, C. Minot, J. M. Bregeault, *J. Mol. Catal. - Chem.* **1997**, *117*, 375–387.
- [117] M. Hashimoto, K. Itoh, K. Y. Lee, M. Misono, *Top. Catal.* **2001**, *15*, 265–271.
- [118] C. Aubry, G. Chottard, N. Platzter, J. Bregeault, R. Thouvenot, F. Chauveau, C. Huet, H. Ledon, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4409–4415.
- [119] A. Dengel, W. Griffith, B. Parkin, *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.* **1993**, 2683–2688.
- [120] K. Sato, M. Aoki, M. Ogawa, T. Hashimoto, R. Noyori, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 8310–8311.
- [121] J. Kaur, I. V. Kozhevnikov, *Catal. Commun.* **2004**, *5*, 709–713.
- [122] R. Ishimoto, K. Kamata, N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4662–4665.
- [123] K. Kamata, T. Hirano, R. Ishimoto, N. Mizuno, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 5509.
- [124] J. Y. Piquemal, C. Bois, J. M. Bregeault, *Chem. Commun.* **1997**, 473–474.
- [125] J. Y. Piquemal, S. Halut, J. M. Bregeault, *Angew. Chem.-Int. Ed.* **1998**, *37*, 1146–1149.
- [126] K. Kamata, K. Yonehara, Y. Sumida, K. Yamaguchi, S. Hikichi, N. Mizuno, *Science* **2003**, *300*, 964–966.
- [127] K. Kamata, M. Kotani, K. Yamaguchi, S. Hikichi, N. Mizuno, *Chem. - Eur. J.* **2007**, *13*, 639–648.

- [128] R. Ishimoto, K. Kamata, N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8900–8904.
- [129] M. Mueller, C. Borland, *Postgrad. Med. J.* **1997**, *73*, 299–300.
- [130] B. Ma, W. Zhao, F. Zhang, Y. Zhang, S. Wu, Y. Ding, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 32054.
- [131] C. L. Hill, R. B. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 536–538.
- [132] N. Mizuno, K. Yamaguchi, K. Kamata, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1944–1956.
- [133] M. Bonchio, M. Carraro, A. Sartorel, G. Scorrano, U. Kortz, *J. Mol. Catal. -Chem.* **2006**, *251*, 93–99.
- [134] O. A. Kholdeeva, G. M. Maksimov, R. I. Maksimovskaya, L. A. Kovaleva, M. A. Fedotov, V. A. Grigoriev, C. L. Hill, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3828–3837.
- [135] O. A. Kholdeeva, G. M. Maksimov, R. I. Maksimovskaya, M. P. Vanina, T. A. Trubitsina, D. Y. Naumov, B. A. Kolesov, N. S. Antonova, J. J. Carbó, J. M. Poblet, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 7224–7234.
- [136] N. S. Antonova, J. J. Carbó, U. Kortz, O. A. Kholdeeva, J. M. Poblet, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7488–7497.
- [137] D. Sloboda-Rozner, P. Witte, P. L. Alsters, R. Neumann, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 339–345.
- [138] C. Li, Z. Jiang, J. Gao, Y. Yang, S. Wang, F. Tian, F. Sun, X. Sun, P. Ying, C. Han, *Chem. - Eur. J.* **2004**, *10*, 2277–2280.
- [139] A. Mouret, L. Leclercq, A. Muehlbauer, V. Nardello-Rataj, *Green Chem.* **2014**, *16*, 269–278.
- [140] M. Carraro, L. Sandei, A. Sartorel, G. Scorrano, M. Bonchio, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 3671–3674.
- [141] L. A. Combs-Walker, C. L. Hill, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4016–4026.
- [142] G. Warr, R. Sen, D. Evans, J. Trend, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 774–783.
- [143] M. S. Weeks, C. L. Hill, R. F. Schinazi, *J. Med. Chem.* **1992**, *35*, 1216–1221.
- [144] N. Ammari, G. Herve, R. Thouvenot, *New J. Chem.* **1991**, *15*, 607–608.
- [145] Z.-G. Sun, W.-S. You, J. Li, J.-F. Liu, *Inorg. Chem. Commun.* **2003**, *6*, 238–240.
- [146] C. R. Mayer, P. Herson, R. Thouvenot, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 6152–6158.
- [147] L. M. Perkins, *Organic-inorganic hybrid materials: new functionalised polyoxotungstates (Thèse de doctorat disponible librement sur <http://etheses.bham.ac.uk/460/> )*, **2009**.
- [148] C. R. Mayer, R. Thouvenot, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 7–14.
- [149] J. Canny, A. Teze, R. Thouvenot, G. Herve, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2114–2119.
- [150] R. Neumann, M. Gara, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5066–5074.
- [151] R. Ben-Daniel, A. M. Khenkin, R. Neumann, *Chem. - Eur. J.* **2000**, *6*, 3722–3728.
- [152] G. Maayan, R. H. Fish, R. Neumann, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3547–3550.
- [153] C. Li, Z. Jiang, J. Gao, Y. Yang, S. Wang, F. Tian, F. Sun, X. Sun, P. Ying, C. Han, *Chem. - Eur. J.* **2004**, *10*, 2277–2280.
- [154] C. Li, J. Gao, Z. Jiang, S. Wang, H. Lu, Y. Yang, F. Jing, *Top. Catal.* **2005**, *35*, 169–175.

- [155] S. Berardi, M. Bonchio, M. Carraro, V. Conte, A. Sartorel, G. Scorrano, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 8954–8957.
- [156] W. R. Sanderson, *Pure Appl Chem* **2000**, *72*, 1289–1304.
- [157] K. Kamata, Y. Nakagawa, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *J. Catal.* **2004**, *224*, 224–228.
- [158] D. G. Musaev, K. Morokuma, Y. V. Geletii, C. L. Hill, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 7702–7708.
- [159] R. Prabhakar, K. Morokuma, C. L. Hill, D. G. Musaev, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 5703–5709.
- [160] A. Sartorel, M. Carraro, A. Bagno, G. Scorrano, M. Bonchio, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3255–3258.
- [161] K. Sugahara, S. Kuzuya, T. Hirano, K. Kamata, N. Mizuno, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 7932–7939.
- [162] A. Sartorel, M. Carraro, A. Bagno, G. Scorrano, M. Bonchio, *J. Phys. Org. Chem.* **2008**, *21*, 596–602.
- [163] D. C. Duncan, R. C. Chambers, E. Hecht, C. L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 681–691.
- [164] S. Uchida, K. Kamata, Y. Ogasawara, M. Fujita, N. Mizuno, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 9979–9983.
- [165] A. Renoncourt, P. Bauduin, E. Nicholl, D. Touraud, J.-M. Verbavatz, M. Dubois, M. Drechsler, W. Kunz, *Chemphyschem* **2006**, *7*, 1892–1896.
- [166] D. D. Lasic, R. Joannic, B. C. Keller, P. M. Frederik, L. Auvray, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2001**, *89*, 337–349.
- [167] S. Svenson, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2004**, *9*, 201–212.
- [168] C. L. Hill, in *Compr. Coord. Chem. II* (Eds.: J.A. McCleverty, T.J. Meyer), Pergamon, Oxford, **2003**, pp. 679–759.
- [169] D. Li, J. Song, P. Yin, S. Simotwo, A. J. Bassler, Y. Aung, J. E. Roberts, K. I. Hardcastle, C. L. Hill, T. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14010–14016.
- [170] P. Yin, P. Wu, Z. Xiao, D. Li, E. Bitterlich, J. Zhang, P. Cheng, D. V. Vezenov, T. Liu, Y. Wei, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2521–2525.
- [171] F. Xiao, M. F. Misdrahi, J. Zhang, P. Yin, J. Hao, C. Lv, Z. Xiao, T. Liu, Y. Wei, *Chem. - Eur. J.* **2011**, *17*, 12006–12009.
- [172] P. Yin, C. P. Pradeep, B. Zhang, F.-Y. Li, C. Lydon, M. H. Rosnes, D. Li, E. Bitterlich, L. Xu, L. Cronin, et al., *Chem. - Eur. J.* **2012**, *18*, 8157–8162.
- [173] P. Yin, T. Li, R. S. Forgan, C. Lydon, X. Zuo, Z. N. Zheng, B. Lee, D. Long, L. Cronin, T. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13425–13432.
- [174] D. Martin, *Nanobiotechnology of Biomimetic Membranes*, Springer Science & Business Media, **2007**.
- [175] I. Danielsson, B. Lindman, *Colloids Surf.* **1981**, *3*, 391–392.
- [176] T. P. Hoar, J. H. Schulman, *Nature* **1943**, *152*, 102–103.
- [177] S. Friberg, I. Lapczynska, G. Gillberg, *J. Colloid Interface Sci.* **1976**, *56*, 19–32.

- [178] K. Shinoda, *Prog. Colloid Polym. Sci.* **1983**, 68, 1–7.
- [179] L. Scriven, *Nature* **1976**, 263, 123–125.
- [180] S. E. Friberg, *Colloids Surf.* **1982**, 4, 201.
- [181] M. Yashima, L. K. Falk, A. Palmqvist, K. Holmberg, *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, 268, 348–356.
- [182] T. Dwars, E. Paetzold, G. Oehme, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 7174–7199.
- [183] K. Holmberg, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 2007, 731–742.
- [184] T. Wielpuetz, T. Sottmann, R. Strey, F. Schmidt, A. Berkessel, *Chem.-Eur. J.* **2006**, 12, 7565–7575.
- [185] V. Nardello, L. Caron, J. M. Aubry, S. Bouttemy, T. Wirth, R. S. M. Chantou, W. Adam, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 10692–10700.
- [186] D. Tjandra, M. Lade, O. Wagner, R. Schomäcker, *Chem. Eng. Technol.* **1998**, 21, 666–670.
- [187] C. C. Miyagawa, J. Kupka, A. Schumpe, *J. Mol. Catal. Chem.* **2005**, 234, 9–17.
- [188] A. Harrar, O. Zech, A. Klaus, P. Bauduin, W. Kunz, *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, 362, 423–429.
- [189] K. V. Schubert, G. Busse, R. Strey, M. Kahlweit, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 248–254.
- [190] V. Jallet, G. Guillemot, J. Lai, P. Bauduin, V. Nardello-Rataj, A. Proust, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 6610–6612.
- [191] C. Frank, H. Frielinghaus, J. Allgaier, H. Prast, *Langmuir* **2007**, 23, 6526–6535.
- [192] W. Jahn, R. Strey, *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 2294–2301.
- [193] B. Binks, D. Furlong, *Modern Characterization Methods of Surfactant Systems*, CRC Press, **1999**.
- [194] L. Belkoura, C. Stubenrauch, R. Strey, *Langmuir* **2004**, 20, 4391–4399.
- [195] H. Liu, Y. Wang, Y. Lang, H. Yao, Y. Dong, S. Li, *J. Pharm. Sci.* **2009**, 98, 1167–1176.

# Annexes

## *Annexe A. Méthodes d'analyse*

---

### **1°) RMN**

Les spectres de RMN  $^1\text{H}$  (300.1 MHz) et de RMN  $^{31}\text{P}$  (121.5 MHz) ont été obtenus à 300 K dans des tubes o.d. de 5 mm sur un spectromètre Bruker Avance II 300 équipé d'une sonde QNP. Les spectres de RMN  $^{29}\text{Si}$  (119.3 MHz) et de RMN  $^{183}\text{W}$  (25 MHz) ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker Avance III 600 équipé avec une sonde BBO à 300 K, respectivement dans des tubes o.d. de 5 mm et des tubes de 10 mm. Pour le  $^1\text{H}$ , les déplacements chimiques sont référencés par rapport au tétraméthylsilane, en utilisant les signaux des solvants comme secondes références. Pour le  $^{31}\text{P}$ , les déplacements chimiques sont mesurés par la méthode de substitution, et sont donnés par rapport à  $\text{H}_3\text{PO}_4$  à 85%. Concernant la RMN  $^{183}\text{W}$ , les déplacements chimiques sont donnés par rapport à une solution aqueuse de  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  2M et ont été déterminés par la méthode de substitution en utilisant une solution saturée d'acide tungstosilicique  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$  dans  $\text{D}_2\text{O}$  comme deuxième étalon ( $\delta = -103.8$ ).

### **2°) Infra-rouge**

Les échantillons ont été enregistrés dilués à environ 1% en masse en pastille de KBr sur un spectromètre JASCO FTIR 4100 ou sur un spectromètre Bio-Rad Win-IR FTS 165 FTIR. La résolution digitale est de  $4\text{ cm}^{-1}$  et les spectres ont été accumulés 16 fois.

### **3°) Spectrométrie de masse**

Les spectres de masse ont été enregistrés sur un LTQ-Orbitrap (HRMS) en mode ESI négatif.

### **4°) Absorption atomique**

La spectroscopie d'absorption atomique a été enregistrée sur un appareil Perkin Elmer Analyst 100 avec  $\lambda_{\text{Na}} = 589\text{ nm}$  et  $\lambda_{\text{K}} = 766.5\text{ nm}$ .

### **5°) Analyses élémentaires**

Elemental analyses were performed by the « Service de microanalyses » from the ICSN-CNRS, Gif-sur-Yvette, France.

## 6°) Conductivité

Les mesures de conductivité ont été réalisées sur un conductimètre HAC sensION+ EC71. Les solutions étalon utilisées étaient fournies et avaient des conductivités de 147  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , 1413  $\mu\text{S}/\text{cm}$  et 12,88  $\text{mS}/\text{cm}$

## 7°) Chromatographie gazeuse

Colonne GC Capillaire Apolaire (HP-5)

Longueur : 30 m

Diamètre interne : 0,32 mm

Épaisseur film interne : 0,25  $\mu\text{m}$

Gaz vecteur :  $\text{H}_2$

Température FID : 300°C

Température Injecteur type Split/Splitless : 250°C (1/20è)

Rampe de température

Temps de rétention : 2,26 min (cyclooctène) et 3,60 min (cyclooctène oxyde)

Solvant : acétonitrile

## 8°) SAXS

Les expériences de diffusion des rayons X aux petits angles ont été réalisées sur un système fabriqué par XENOCS, en utilisant une radiation du molybdène ( $\lambda=0.71 \text{ \AA}$ ). Le faisceau diffusé a été enregistré en utilisant un détecteur de type large online scanner (diamètre : 345 mm, de MAR Research). Une large gamme de  $Q$  ( $3 \cdot 10^{-2}$ - $2.5 \text{ \AA}^{-1}$ ) était couverte avec une détection dont le centre était masqué. La pré-analyse des données a été réalisée en utilisant le logiciel FIT2D. Les intensités diffusées sont exprimées envers le vecteur de diffusion  $q$ . Des capillaires en quartz de 1 mm ou 2 mm ont été utilisés comme contenant des échantillons. Des corrections usuelles pour la soustraction du bruit de fond (cuve vide et bruit du détecteur) et la normalisation de l'intensité en utilisant le Lupolen<sup>TM</sup> comme standard ont été appliquées.

## 9°) Langmuir-Blodgett

Les solutions déposées ont été préparées dans l'acétonitrile. La sous-phase était de l'eau purifiée à une résistivité de  $18,2 \text{ mV} \cdot \text{cm}^{-1}$  avec un système de filtration Milli-Q (Millipore). Les isothermes pression de surface - aire moléculaire ( $\pi - A$ ) ont été enregistrés sur une cuve de Langmuir faite de Teflon<sup>TM</sup> hydrophobe équipée de deux barrières mobiles hydrophiles en polyoxyméthylène KSV Minitrough 4 (KSV Instruments Ltd., Finland). La pression de surface  $\pi$  était mesurée en utilisant la méthode de la plaque de Wilhelmy. La température était réglée à 20,0 °C avec un bain thermostaté externe. Le temps d'équilibrage avec dépôt était de 10 minutes pour tous les échantillons. Les techniques de compression-décompression ont été enregistrés à une vitesse de  $15 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ . La réversibilité des monocouches de tensioactifs à base de POMs était testée en répétant les cycles de compression-décompression. Les monocouches étaient comprimées à une vitesse constante jusqu'à une valeur prédéfinie de pression de

surface ou d'aire moléculaire. Les supports de silicium ont été lavés dans du Extran1 (Merck) pendant 45 minutes pour assurer une hydrophilie optimale du support. Les monocouches ont été transférées sur les substrates nettoyés en utilisant la méthode de Langmuir-Blodgett, c'est-à-dire en relevant le support depuis la sous-phase à une vitesse de  $5 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ , à pression de surface constante. Les études par Brewster Angle Microscopy (Nima Technology) ont été réalisées avec un laser de longueur d'onde de 659 nm avec un faisceau collimaté d'environ 6 mm de diamètre. Le champ de vue était de 3,6 sur 6,4 mm avec une résolution de  $6 \mu\text{m}$  par pixel.

## Annexe B. Caractérisation des agrégats en solution aqueuse et des microémulsions

Les études SAXS, SANS et de freeze-fracture TEM (expériences + traitement + interprétation) ont été réalisées à l'ICSM par le post-doctorant Jonathan Lai, sous la direction de Pierre Bauduin.

D'abord, la technique utilisée pour caractériser les molécules ou les agrégats dépend principalement de la taille des agrégats formés et du contraste formé avec le milieu environnant. La frise présente ci-dessous rassemble schématiquement les gammes de tailles utilisables en laboratoire pour les différentes techniques de caractérisation des agrégats. Les principes de fonctionnement des techniques étant similaires pour les études d'agrégats dans l'eau ou de microémulsion, seul l'un ou l'autre cas est décrit.

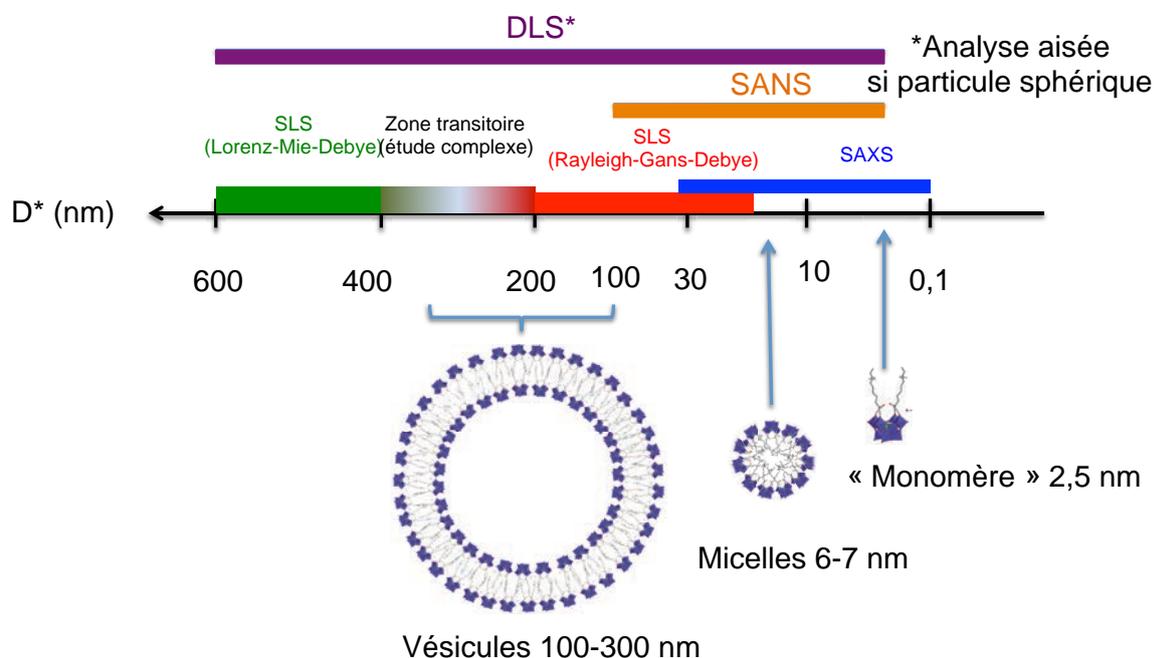


Figure 173 : Techniques de caractérisation des molécules et des agrégats en solution utilisables en fonction de leur taille. Remarque : les vésicules composées de POMs amphiphiles n'ont pas été observées ; la vésicule représentée sert juste de support.

### I. Présentations des techniques de caractérisation

#### 1°) Techniques de diffusion

Les techniques de diffusion de rayonnement permettent de déterminer la taille et la forme des agrégats en suspension. Par DLS-SLS, afin de bien visualiser les objets, la différence d'indices de réfraction entre les particules et le milieu environnant doit être suffisante. Pour la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS), c'est la densité électronique qui est importante. Ainsi, les POMs possédant une

très forte densité électronique, le SAXS est la méthode de choix pour la caractérisation d'agrégats à base de POMs. La diffusion des neutrons aux petits angles est basée sur le contraste hydrogène/deutérium. La théorie et le traitement de données sont similaires pour les trois techniques statiques développées dans cette partie (SLS, SAXS, SANS). La DLS (*dynamic light scattering*) est une technique résolue dans le temps.

#### a) Diffusion de la lumière : DLS-SLS

La DLS (*Dynamic Light Scattering*) et la SLS (*Static Light Scattering*) sont deux techniques de diffusion de la lumière applicables sur des solutions colloïdales. Le signal recueilli est la fonction d'autocorrélation qui permet de déterminer la taille des objets en suspension. En effet, la constante de temps  $\tau$  correspond au temps nécessaire pour qu'une particule retourne à sa position initiale sous l'influence du mouvement brownien. Cette constante de temps est reliée directement au coefficient de diffusion du milieu par l'équation :

$$\tau = \frac{1}{D \cdot q^2}$$

avec  $\tau$  la constante de temps ( $s^{-1}$ ),  $D$  le coefficient de diffusion ( $m^2/s$ ) Grâce à l'équation de Stokes-Einstein, le coefficient de diffusion ( $m^2 \cdot s^{-1}$ ) est relié au rayon hydrodynamique :

$$D = \frac{k_B \cdot T}{6\pi \cdot \eta \cdot R_H}$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann ( $J \cdot K^{-1}$ ),  $T$  la température absolue (K),  $\eta$  la viscosité du milieu (Pa.s) , et  $R_H$  le rayon hydrodynamique des particules diffusantes (m). Le rayon obtenu par DLS est le rayon hydrodynamique, qui comprend le rayon de la particule et de sa couche de diffusion. Pour déterminer précisément la taille des objets, la concentration en objets diffusants doit être faible pour éviter les réflexions multiples. Le signal analysé est recueilli à angle fixe, avec généralement un angle de  $90^\circ$  par rapport au faisceau incident.

La SLS est une technique de diffusion de la lumière qui s'effectue en faisant varier l'angle de détection entre  $30^\circ$  et  $150^\circ$ . La SLS permet de déterminer le rayon de giration  $R_G$  qui permet de déterminer la « rotation » autour du centre de masse des particules analysées. Les particules sphériques étant isotropes et de petites tailles (diamètre  $< 10$  nm), elles ne montrent pas de fluctuation de l'intensité en fonction de l'angle d'analyse contrairement aux grosses particules (diamètre  $> 10$  nm) dont le signal est fortement modulé. La gamme de taille analysable en SLS est dépendante de la gamme d'angle étudié et de la longueur d'onde du laser, soit pour  $\lambda = 632$ nm entre 10 et 200 nm de diamètre. Le rapport  $R_G/R_H$ , obtenu respectivement via la SLS et la DLS, permet d'avoir une idée générale de la structure des particules. L'obtention d'un rapport égal à 1 signifie que les particules observées sont creuses, comme dans le cas des vésicules.

#### b) Diffusion des rayons X : SAXS

La technique SAXS (*Small Angle X-ray Scattering*) est une technique de diffusion des rayons X aux petits angles basée sur le même principe que la diffraction des rayons X. Le contraste de diffusion augmente avec la différence de densité électronique entre les objets observés et le milieu environnant (solvant). En raison de leur forte densité électronique due à la présence d'éléments lourds riches en

électrons, les polyoxométallates sont des molécules présentant en SAXS un contraste remarquable avec le solvant. Dans le cas d'analyse DRX, la diffusion à grand angle d'un monocristal permet d'obtenir des informations concernant les distances interatomiques et la structure même du cristal. Dans le cas des solutions, l'échelle de mesure est grande (de l'ordre du nanomètre) et nécessite de regarder la diffusion à petit angle proche du faisceau incident. L'organisation dynamique d'objets en solution conduit à l'observation de bandes d'interférences analogues à celles observées dans le cadre de spectre poudre en DRX dont l'analyse renseigne sur la forme et la structure des agrégats en solution. Ces informations sont recueillies dans l'intensité  $I(q)$  du signal diffusé en fonction de l'angle aussi appelé vecteur d'onde  $q$  ( $\text{nm}^{-1}$ ), avec :

$$q = \frac{4\pi \cdot \sin\theta}{\lambda}$$

où  $\theta$  est l'angle (gradian) entre le faisceau incident et le détecteur et  $\lambda$  la longueur d'onde de la source de rayons X utilisés (nm). Ainsi, l'utilisation des vecteurs d'onde permet de normaliser les angles par rapport à la longueur d'onde du faisceau afin de comparer des résultats obtenus avec différentes techniques (SANS, SLS). Dans les cas simples des solutions isotropes, lorsque la concentration en objets et les interactions entre objets sont relativement faibles, l'intensité  $I(q)$  s'exprime ainsi :

$$I(q) = N \cdot V^2 \cdot \Delta\rho^2 \cdot P(q) \cdot S(q)$$

avec :  $I(q)$  l'intensité diffusée ( $\text{nm}^{-1}$ ),  $N$  le nombre d'objets par unité de volume ( $\text{nm}^{-3}$ ),  $V$  le volume de l'objet ( $\text{nm}^3$ ),  $\Delta\rho$  le contraste ( $\text{nm}^{-2}$ ),  $P(q)$  le facteur de forme des objets (sans dimension) et  $S(q)$  le facteur de structure (sans dimension). De plus, le contraste  $\Delta\rho$  est défini ainsi :  $\Delta\rho = \text{SLD}_{\text{objet}} - \text{SLD}_{\text{solvant}}$  où la SLD (*Scattering Length Density*) donne le pouvoir diffusant d'un objet diffusant dans son solvant.

La technique SAXS permet d'analyser des objets ayant des tailles situées entre environ 0,1 nm et 30 nm (sur le montage de laboratoire développé à l'ICSM). Elle est donc bien adaptée à l'étude de solutions de tensioactifs pouvant former des micelles et dans certaines configurations matérielles aussi des vésicules.

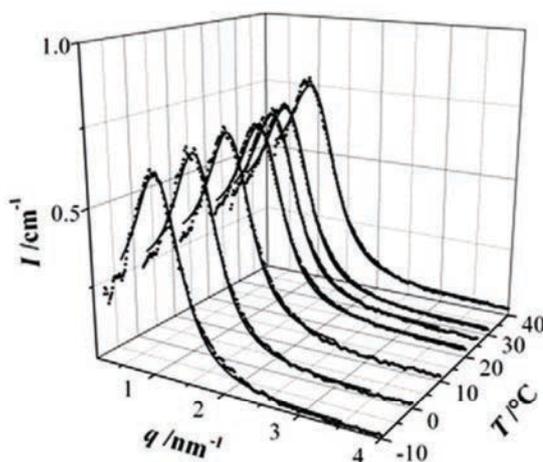


Figure 174 : Spectres SAXS à différentes températures d'une microémulsion basée sur le système liquide ionique / limonène / Triton X-114. Points noirs : données expérimentales. Lignes : modèle de Teubner-Strey. Remarque : le liquide ionique est utilisé en remplacement de l'eau afin de pouvoir abaisser la température en-dessous de 0°C.<sup>[188]</sup>

c) Diffusion des neutrons : SANS

La technique SANS (*Small Angle Neutron Scattering*) est une technique d'analyse basée sur la même théorie de diffusion que le SAXS, mais en utilisant des neutrons au lieu des rayons X. Dans le cas du SANS, c'est la différence de SLD entre les protons et les neutrons qui permet de créer du contraste et donc de visualiser les objets diffusants. L'interprétation des spectres de SANS est différente selon la nature de la microémulsion. Celles formées de gouttelettes nanométriques d'une phase contenue dans l'autre sont bien décrites et les modèles sont robustes. Le SANS permet de déterminer la forme, le rayon de gyration et la polydispersité des gouttelettes. Ces paramètres peuvent être extraits à partir des modèles appliqués pour ajuster les points expérimentaux.

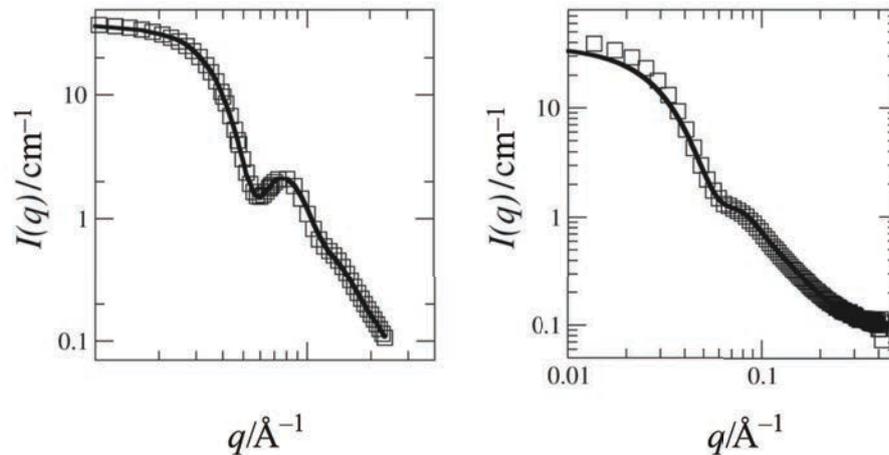


Figure 175 : Courbes SANS de la microémulsion basée sur le système  $D_2O/n\text{-octane}/C_{10}E_4$ . Gauche : microémulsion huile-dans-eau. Droite : microémulsion eau-dans-huile. Carrés : points expérimentaux. Ligne noire : modèle.<sup>[81]</sup>

Au contraire, les microémulsions bicontinues de type éponge sont relativement mal organisées dans la mesure où les domaines ne sont pas identiques. Il en résulte un élargissement du signal attribué au facteur de structure. En outre, ces microémulsions sont encore relativement mal comprises. Ainsi, le modèle de Teubner-Strey couramment appliqué ne s'ajuste pas sur l'ensemble des points expérimentaux. Lorsque les vecteurs d'onde sont supérieurs à  $0,1 \text{ \AA}^{-1}$ , le décalage entre les points expérimentaux et le modèle de Teubner-Strey doit être corrigé en appliquant une correction de Beaucage.

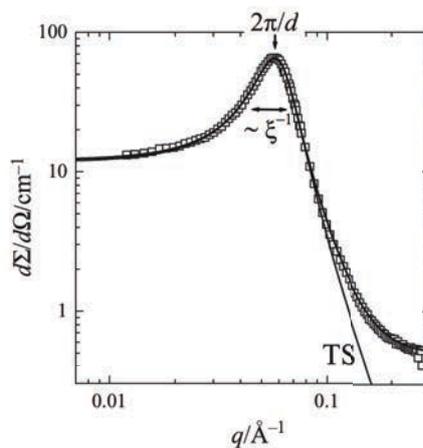


Figure 176 : Courbe SANS typique d'une microémulsion bicontinue. Rectangles blancs : points expérimentaux. Courbe noire : modèle de Teubner-Strey. Application d'une correction de Beaucage à  $q > 0,1 \text{ \AA}^{-1}$ .<sup>[191]</sup>

## 2°) Techniques de visualisation

La microscopie électronique en transmission est une technique qui permet de visualiser des colloïdes. Cependant, il est nécessaire de figer la structure liquide pour avoir des images exploitables. Dans le cas des suspensions de nanoparticules, l'observation peut être effectuée simplement par évaporation du solvant, mais dans le cas des microémulsions, une déstabilisation de leur microstructure est à craindre. Ainsi, la congélation des microémulsions permet de les figer et donc de les observer. Pour limiter les cinétiques de réarrangement de la microstructure des microémulsions lors de la congélation, la vitesse de congélation doit être très rapide ( $>10^4$  K/s) et c'est pourquoi l'azote liquide est un fluide cryogénique adapté.<sup>[81]</sup> Il existe trois techniques pour observer des microémulsions par TEM. La première, la *freeze-fracture TEM*, consiste à observer la réplique d'un échantillon congelé.<sup>[192]</sup> Cette technique présente l'inconvénient de conduire à de nombreux artefacts, ce qui complique l'interprétation des images observées. Cette technique est détaillée plus bas. La deuxième, la *cryo direct-imaging*, consiste à observer directement un échantillon congelé,<sup>[193]</sup> à condition qu'il soit suffisamment fin pour permettre aux électrons de passer à travers. La troisième, la *freeze-fracture direct imaging*, consiste à congeler et à fracturer un échantillon sans utilisation de réplique. Le principal inconvénient des méthodes de *freeze-fracture* réside dans la relative lenteur de congélation, ce qui augmente le risque de réarrangement de la microstructure et induit un doute quant aux objets observés.

La cryo-fracture TEM est une technique de visualisation qui consiste à fracturer un échantillon de colloïde figé à très basse température afin de mettre en évidence la forme des objets et leurs structures en solution. Les surfaces de fracturation sont répliquées par un revêtement platine/carbone puis nettoyées avant d'être observées en TEM. le contraste est généré par la différence d'angle de déposition entre le platine,  $45^\circ$  par rapport à la surface, et le carbone à  $90^\circ$ . Un relief ou « ombrage » est ainsi observé sur la réplique en fonction des creux ou des bosses présentes sur la surface de fracturation. De par le fort contraste Pt/C cette technique est particulièrement utile pour les tensioactifs organiques dont la taille des agrégats ne dépassent pas celle des grains de platine ( $\sim 3-4$ nm). Il n'est donc pas possible d'observer des micelles à l'aide de cette technique. De plus, de nombreux artefacts peuvent être observés lors de l'observation des répliques principalement dus aux défauts de fracturation et à la formation de cristaux de glace au sein de l'échantillon lors de la congélation.

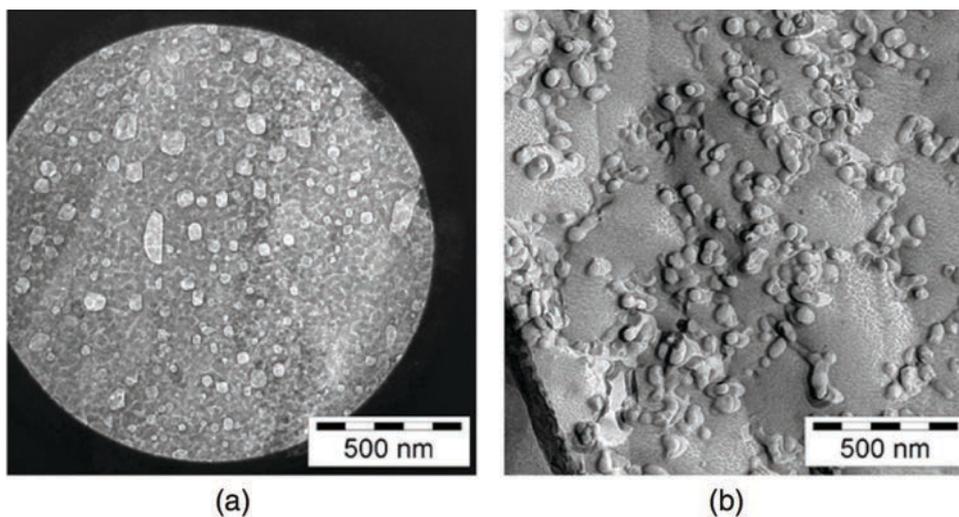


Figure 177 : Clichés de microscopie électronique en transmission de gouttelettes de microémulsions de type eau-dans-huile. Système :  $H_2O/NaCl$  - *n*-octane -  $C_{12}E_5$ . a) Freeze-fracture direct imaging. b) Freeze-fracture electron microscopy.<sup>[194]</sup>

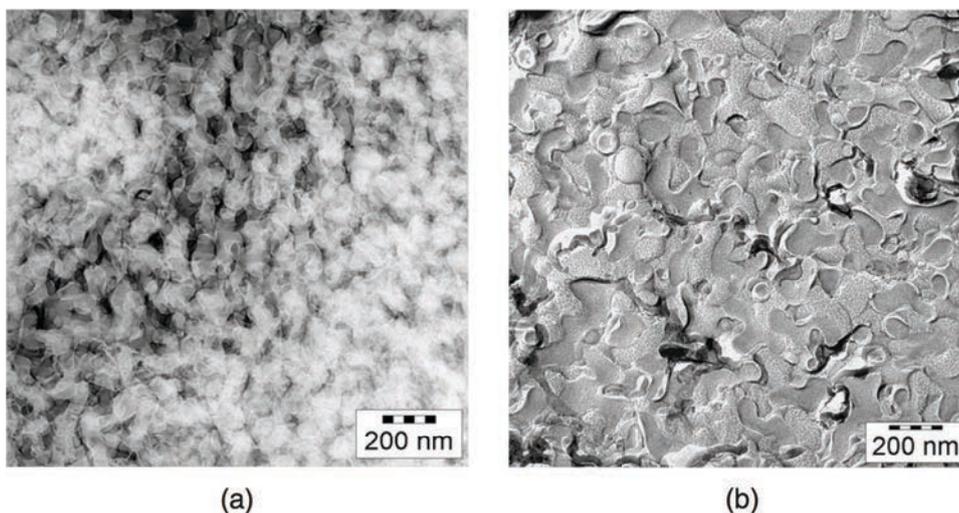


Figure 178 : Clichés de microscopie électronique en transmission d'une microémulsion bicontinue de type éponge. Système :  $H_2O/NaCl$  - *n*-octane -  $C_{12}E_5$ . a) Freeze-fracture direct imaging. b) Freeze-fracture electron microscopy.<sup>[194]</sup>

### 3°) Techniques standard de physicochimie

#### a) Tensiométrie

La tensiométrie est une technique d'analyse de la tension de surface d'une solution aqueuse. Une solution d'eau pure a une tension de surface de 72,6 mN/m à 20°C. Lorsque l'on ajoute des tensioactifs dans une solution aqueuse, ceux-ci se placent à la surface de la solution aqueuse (tête dans l'eau, chaînes dans l'air) afin de diminuer l'énergie du système. Habituellement, quand toute la surface est couverte, les molécules s'agrègent en solution pour former des objets (micelles, vésicules, ...). Cette concentration est appelée la concentration d'agrégation critique (CAC). La technique de la tensiométrie consiste à mesurer la tension de surface d'une solution à l'aide d'une plaque de Wilhelmy ou l'anneau de Du-Noüy. La plaque

(ou l'anneau) est reliée à une balance qui mesure la masse exercée par la traction de la solution aqueuse, qui est directement reliée à la tension de surface de la solution. En traçant l'évolution de la tension de surface en fonction de la concentration, on observe la CMC au niveau de la rupture de pente, lorsque la tension de surface n'évolue plus.

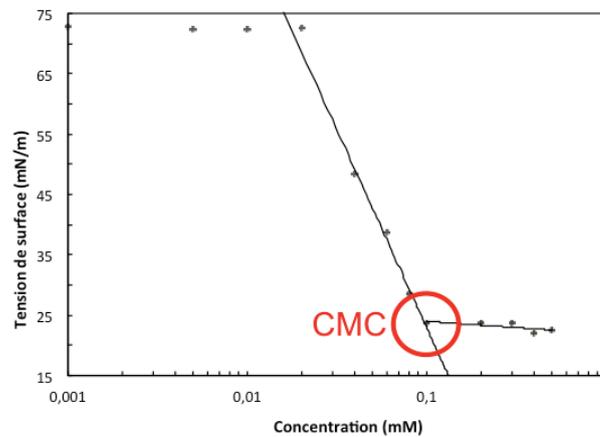


Figure 179 : Représentation schématique de l'évolution de la tension de surface en fonction de la concentration d'une solution aqueuse d'un tensioactif.

### b) Conductimétrie

La conductimétrie est une technique qui consiste à mesurer la conductivité d'une solution aqueuse contenant des molécules de tensioactifs ioniques. En effet, plus on augmente la concentration, plus la quantité d'ions en solution croît, ce qui augmente la conductivité de la solution. Cette augmentation de la conductivité augmente jusqu'à atteindre la limite de solubilité. Cependant, lorsque les tensioactifs commencent à s'agréger en solution aqueuse, la concentration en monomères libres augmente très peu, l'essentiel des molécules ajoutées s'agrégeant. Or, les agrégats étant plus volumineux, ils sont moins mobiles que les molécules isolées (monomères) ce qui induit une augmentation plus faible de la conductivité après la CMC. Visuellement, une rupture de pente au niveau de la CMC est observée.

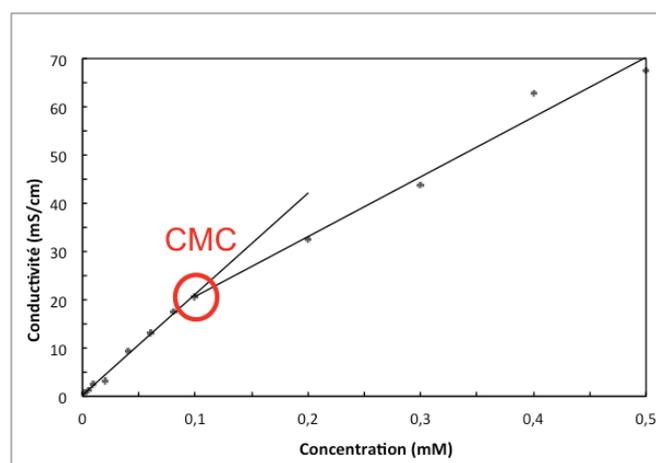


Figure 180 : Représentation schématique de l'évolution de la conductivité en fonction de la concentration d'une solution aqueuse d'un tensioactif.

La tensiométrie et la conductimétrie sont deux techniques de détermination des valeurs de CMC. Néanmoins, ces deux techniques n'observent pas le même phénomène : alors que la tensiométrie déduit la CAC de la saturation de la surface, la conductimétrie sonde la différence de mobilité des molécules et des agrégats en solution. Pour les tensioactifs standards, les valeurs de CAC obtenus par ces deux techniques sont généralement proches, avec une valeur de CAC légèrement inférieure en tensiométrie.

#### 4°) Analyse chimique en solution par RMN

##### a) RMN

Dans l'étude de l'agrégation des tensioactifs, les techniques usuelles de RMN menées sur les noyaux constitutifs des tensioactifs permettent d'apporter deux renseignements utiles. D'une part, la RMN permet de prouver l'existence d'agrégats en solution. En effet, lorsque des molécules s'agrègent, le temps de relaxation caractéristique  $T_2$  diminue et les signaux deviennent moins bien définis et s'élargissent. Cette méthode d'analyse est pratique puisqu'un spectre de proton peut être réalisé en une minute au sein de la plupart des laboratoires de chimie, permettant ainsi de consacrer les études plus poussées aux systèmes prometteurs. D'autre part, la RMN permet de donner une bonne approximation de la stabilité des tensioactifs étudiés.

##### b) RMN DOSY

La RMN DOSY (*Diffusion Order Spectroscopy*) est une technique qui permet de déterminer les coefficients de diffusion de molécules et d'agrégats en solution. Cette technique est très utilisée pour détecter des traces dans des mélanges de produits. En effet, sur un spectre de RMN en deux dimensions (diffusion *versus* spectre  $^1\text{H}$ ), tous les signaux d'une même molécule (ou agrégat) seront situés à une même valeur de constante de diffusion, ce qui permet une attribution aisée. Dans le cadre des études physicochimiques, cette technique d'analyse permet de déterminer les valeurs des coefficients de diffusion des molécules et objets en solution. En supposant que les agrégats sont des sphères dures, il est possible d'utiliser l'équation de Stokes-Einstein pour retrouver le rayon hydrodynamique des objets en suspension. Cette technique peut également être utilisée pour déterminer le degré de dissociation des contre-ions par rapport aux POMs en fonction des solvants utilisés. L'effet du solvant sur la dissociation des contre-ions du POM sera discuté plus loin dans le chapitre.

La RMN DOSY (aussi appelée Self-Diffusion NMR) est une technique d'analyse efficace pour l'étude des microémulsions. En effet, cette technique permet de mesurer les valeurs des coefficients de diffusion des différentes espèces présentes dans l'échantillon analysé. Les phases aqueuse et organique étant isolées l'une de l'autre, les signaux obtenus pour ces deux phases sont bien distincts. La phase continue et la phase dispersée peuvent être déterminées par simple comparaison des valeurs des coefficients de diffusion des deux phases avec les valeurs des solvants purs. Ainsi, dans le cas d'une microémulsion de type huile-dans-eau, l'huile et les tensioactifs diffusent lentement ; pour les microémulsions de type eau-dans-huile, l'eau et les tensioactifs diffusent lentement ; enfin, pour les microémulsions bicontinues de type éponge, l'eau et l'huile diffusent plutôt rapidement, alors que les tensioactifs impliqués dans la constitution du film interfacial diffusent lentement.

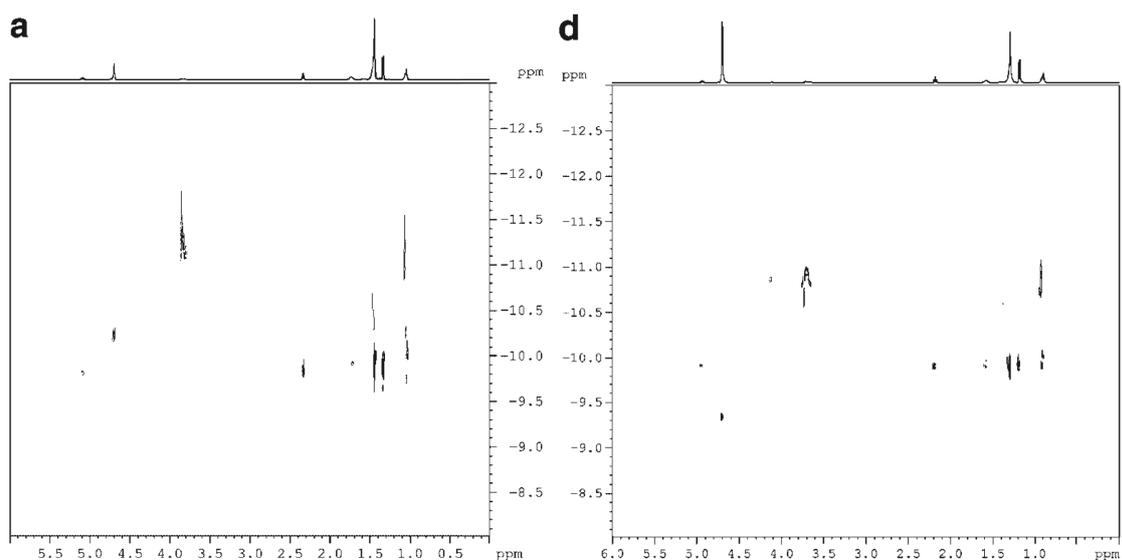


Figure 181 : Spectres RMN DOSY d'une microémulsion de type eau-dans-huile (gauche), et d'une microémulsion de type huile-dans-eau (droite). Remarque : le pic de l'eau est situé à 4,76 ppm.<sup>[195]</sup>

<b>D (m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> x 10<sup>10</sup>)</b>	<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>Tensioactif</b>	<b>Huile</b>
<b>µém eau-dans-huile</b>	0,59	0,040	1,4
<b>µém huile-dans-eau</b>	4,8	0,16	1,2
<b>Solvant pur</b>	15,9	—	2,7

Tableau 28 : Valeurs des coefficients de diffusion obtenus par RMN DOSY de l'eau, du tensioactif et de l'huile obtenus pour des microémulsions associés aux spectres présentés au-dessus.<sup>[195]</sup>

D'autres techniques de caractérisation des agrégats et des microémulsions sont également disponibles, comme la mesure de la viscosité, de la conductivité, de la tension interfaciale, et de la spectroscopie Neutron spin-echo. Cependant, ces techniques sont relativement éloignées de l'objet de ce travail de recherche doctorale et ne seront donc pas développées.

### c) RMN HMQC

La RMN HMQC (*Heteronuclear Multiple-Quantum Correlation*) est une technique RMN permettant de déterminer les atomes corrélant entre eux à travers des liaisons covalentes. Cette technique peut donc être utilisée pour confirmer la présence d'un lien covalent entre deux fragments supposés d'une même molécule. La séquence HMC <sup>31</sup>P-<sup>183</sup>W {<sup>1</sup>H} a été développée par l'ingénieur de recherche à l'IPCM Elsa Caytan spécifiquement pour mener les expériences décrites dans le manuscrit. La séquence est donnée ci-dessous.

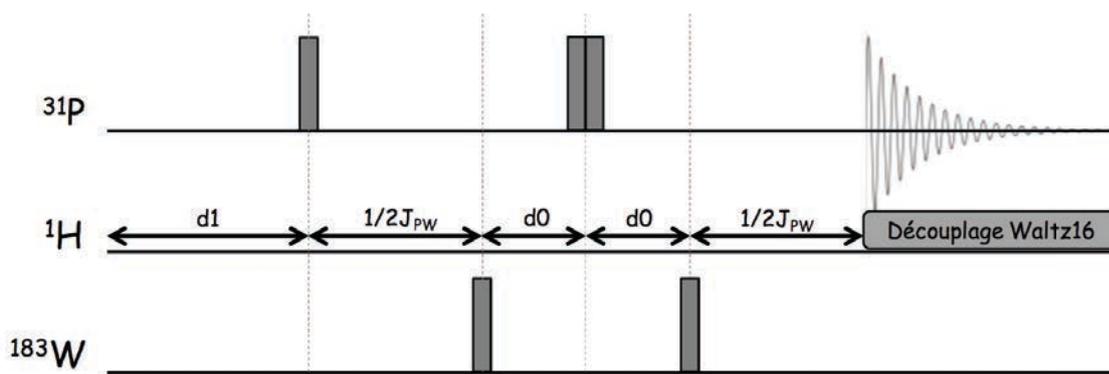


Figure 182 : Séquence RMN HMQC  $^{31}\text{P}$ - $^{183}\text{W}$   $\{^1\text{H}\}$ .

## II. Étude par SAXS des POMs lacunaires en solution aqueuse - mise au point d'une méthode d'étalonnage

Les tensioactifs en solution peuvent s'agréger pour former des micelles ou des vésicules lorsque la concentration dépasse la CAC. Il existe toujours une portion des tensioactifs qui ne sont pas agrégés : ces molécules isolées en solution sont qualifiées de monomères. Le signal SAXS ( $I(q)$ ) d'une solution de tensioactifs est constitué d'une contribution due aux monomères ( $I(q)_{\text{monomères}}$ ), et d'une contribution due aux agrégats ( $I(q)_{\text{micelles}}$ ). Pour des tensioactifs classiques comme le SDS, les monomères sont de petite taille et le contraste n'est pas suffisant pour observer une diffusion à faible dilution avec un appareil SAXS de laboratoire. Par contre dans le cas des POM leur taille est conséquente ca. 1 nm avec une densité électronique importante par rapport aux solvants. De plus, la contribution du POM sous forme de monomère est observable en SAXS, même sur des appareils de laboratoire moins puissant que les synchrotrons. La figure ci-dessous permet de visualiser les contributions respectives des monomères et des micelles dans le signal final. Les points expérimentaux ont été modélisés grâce à un modèle de POM "monomère" et un modèle de micelles sphériques coeur-coquille. Il est intéressant de noter que le POM monomère possède exactement le même signal qu'il soit natif ou greffé car les chaînes alkyles ont un contraste proche du solvant. Afin d'analyser le signal provenant des agrégats, il est donc nécessaire de connaître la concentration en solution des monomères. Pour cela une gamme d'étalonnage est effectuée avec un POM natif non greffé ne possédant pas de propriétés d'agrégation.

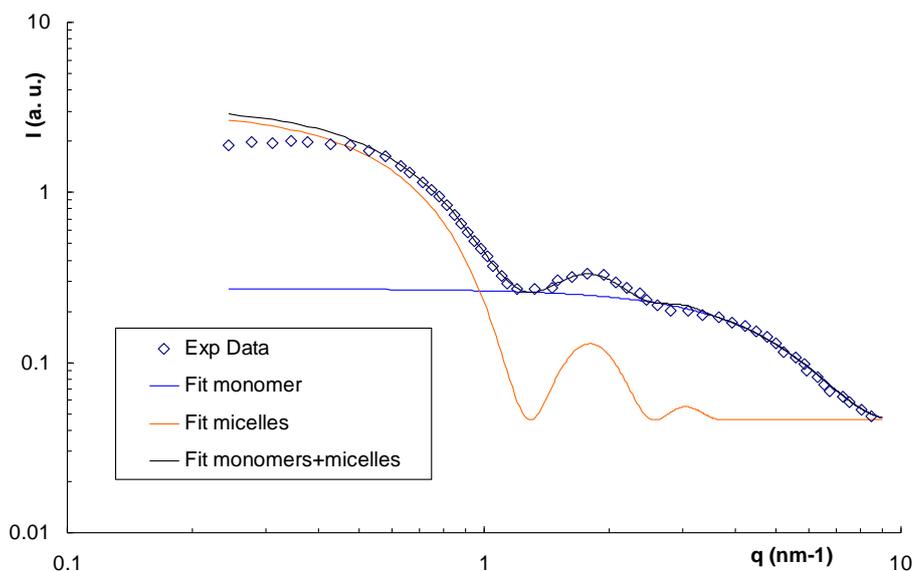


Figure 183 : Superposition du spectre SAXS d'une micelle obtenue par un POM amphiphile (carrés bleus), du modèle de micelles de type coeur-coquille (courbe orange), du modèle d'un POM isolé (courbe bleu), et somme des deux modèles précédents (ligne noire).

### 1°) Mise au point d'une méthode d'étalonnage optimale

Les POMs  $K_4[SiW_{12}O_{40}]$  et  $K_8[\gamma-SiW_{10}O_{36}]$  ont été étudiés afin de déterminer quel est le meilleur candidat pour l'étalonnage. Ces deux POMs ont été étudiés à différentes concentrations afin de déterminer l'influence de la concentration sur les répulsions électrostatiques et donc sur la valeur de  $I(0)$ . Les mesures SAXS, la procédure expérimentale, le traitement de données et l'interprétation ont été réalisées à l'ICSM par le post-doctorant Jonathan Lai au sein de l'équipe d'Olivier Diat et Pierre Bauduin.

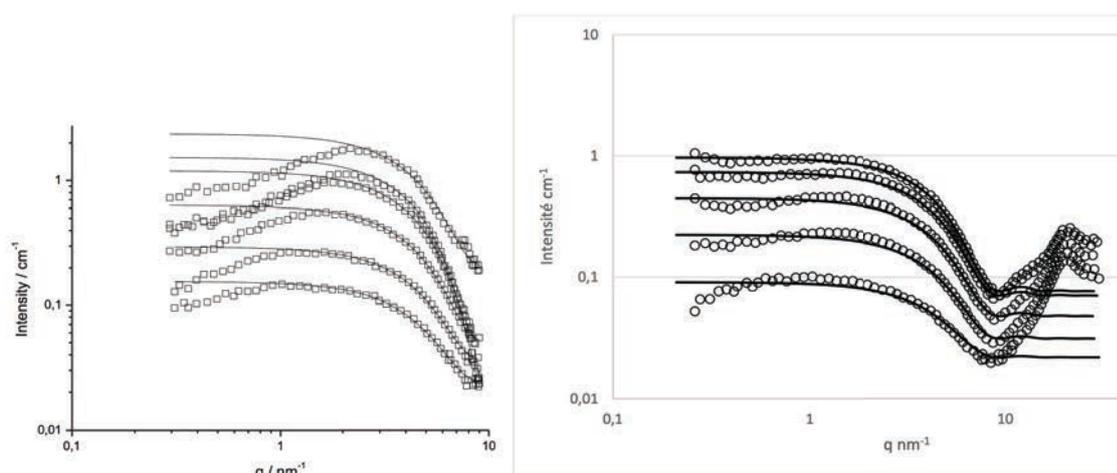


Figure 184 : Courbes de calibration  $I = f(q)$  de  $K_4[SiW_{12}O_{40}]$  (gauche) et  $K_8[\gamma-SiW_{10}O_{36}]$  (droite) à différentes concentrations :  $K_4[SiW_{12}O_{40}]$  : 1,25 - 2,5 - 5 - 10 - 15 - 20 wt% (de bas en haut) ;  $K_8[\gamma-SiW_{10}O_{36}]$  : 1 - 2,5 - 5 - 7,5 - 10 wt% (de bas en haut). Carrés ou ronds : points expérimentaux. Courbes : modèle de particule dure sans interaction.

Différentes concentrations en POM ont été mesurées en SAXS. L'analyse des spectres de la figure ci-dessus peut se faire en deux étapes.

- l'analyse de  $I(0)$  lorsque  $q \rightarrow 0$

Ce niveau d'intensité est indépendant de la forme de l'objet et est directement reliée au nombre d'objet, à leur volume et au contraste entre ces derniers et l'eau. Cependant, comme le montre la figure 3, l'intensité  $I(0)$  a tendance à décroître dans le cas où les interactions entre POM ne sont plus négligeables notamment à forte concentration. Ainsi, le niveau de  $I(0)$  peut servir à la calibration de la quantité de POM à conditions de ne pas avoir d'interaction (Figure 184 à droite) ou de pouvoir corriger le signal avec un modèle mathématique (Figure 184 à gauche).

- L'application d'un modèle de sphère dure nous renseigne sur la taille des POMs. Un diamètre de 0.96 nm est obtenu dans pour les 2 POM ici conforme avec la taille des POMs de type Keggin. Le volume étant constant la densité électronique du composé en SIW10 est légèrement plus faible que pour SIW12. Ceci se traduit par une croissance de l'intensité légèrement différente en fonction de la concentration (Figure 185).

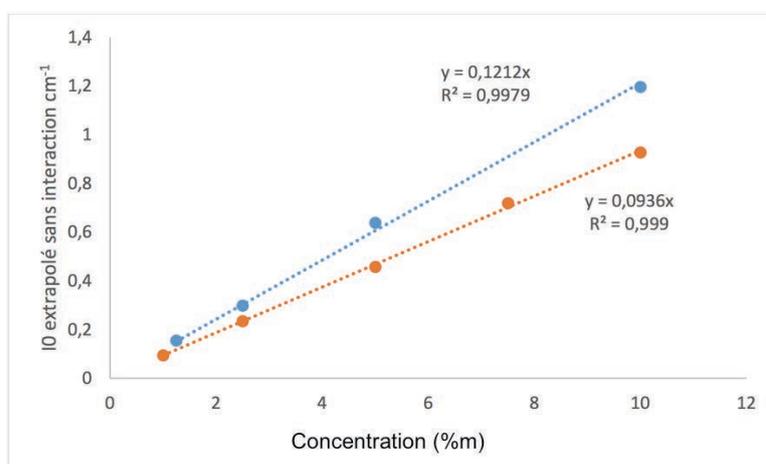


Figure 185 : Evolution linéaire de  $I(0)$  en fonction de la concentration massique pour  $K_4[SiW_{12}O_{40}]$  (en bleu) et  $K_8[\gamma-SiW_{10}O_{36}]$  (en orange).

Afin de déterminer les CAC par SAXS, il est nécessaire d'utiliser une courbe de calibration. L'étalon utilisé est le POM  $K_8[\gamma-SiW_{10}O_{36}]$ . Comme expliqué précédemment, le signal SAXS d'une solution contenant des monomères et des micelles de POMs est constitué d'une composante due aux monomères et d'une composante due aux micelles. La composante due aux monomères est déterminée en effectuant un ajustement des courbes SAXS aux grandes valeurs de  $q$  à l'aide d'un modèle de sphère. L'intensité  $I(0)$  est reportée sur la courbe de calibration de  $K_8[\gamma-SiW_{10}O_{36}]$ , ce qui donne une concentration des monomères en solution. La contribution des micelles est donc obtenue par simple soustraction. Les CAC sont les concentrations données par l'intersection des courbes de  $I_0 = f(\text{concentration})$  des micelles et des monomères.

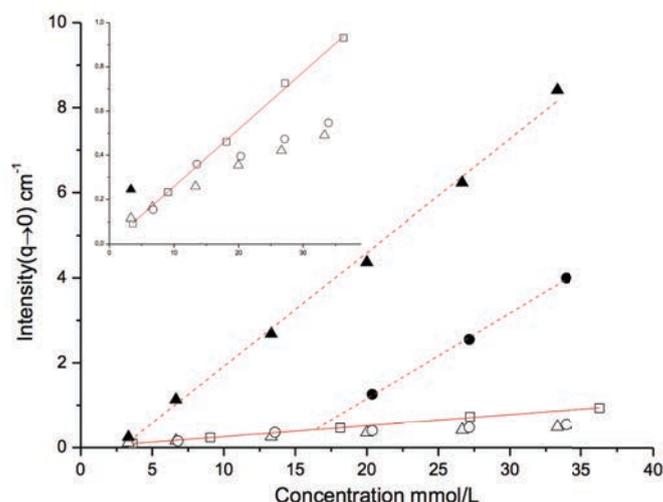


Figure 186 : Valeurs d'intensités à  $q = 0$  ( $I_0$ ) obtenues à différentes concentrations pour les composés  $K_8[\gamma-SiW_{10}O_{36}]$ ,  $K-SiW_{10-PC_8}$  et  $K-SiW_{10-PC_{10}}$ . Carrés blancs :  $I_0$  d'étalonnage obtenus avec  $K_8[\gamma-SiW_{10}O_{36}]$  (droite rouge : ajustement linéaire). Ronds noirs :  $I_0$  des micelles de  $K-SiW_{10-PC_8}$ . Ronds blancs :  $I_0$  des monomères de  $K-SiW_{10-PC_8}$ . Triangles noirs :  $I_0$  des micelles de  $K-SiW_{10-PC_{10}}$ . Triangles blancs :  $I_0$  des monomères de  $K-SiW_{10-PC_{10}}$ .

Une étude de  $Na_{10}[SiW_9O_{34}]$  a été effectuée et les résultats sont similaires à ceux obtenus pour  $K_8[\gamma-SiW_{10}O_{36}]$ . Cependant,  $Na_{10}[SiW_9O_{34}]$  se dissocie dans l'eau en  $WO_4^{2-}$  et en  $[SiW_{11}O_{39}]^{4-}$  et ne peut donc pas servir d'étalon. En première approximation on peut considérer que les POMs non fonctionnalisés  $Na_{10}[SiW_9O_{34}]$ ,  $K_8[\gamma-SiW_{10}O_{36}]$ , et  $K_4[SiW_{12}O_{40}]$  ont une réponse similaire en SAXS. La courbe d'étalonnage du  $K_8[\gamma-SiW_{10}O_{36}]$  est appliquée à la quantification de  $Na_{10}[SiW_9O_{34}]$ .

Pour conclure, les POMs natifs  $K_4[SiW_{12}O_{40}]$  et  $K_8[\gamma-SiW_{10}O_{36}]$  dans la gamme 0-10 % en masse sont solubles dans l'eau et ne présentent pas d'auto-agrégation. Ils sont donc pertinents pour être utilisés comme étalons afin de vérifier les calculs de contraste et de quantifier les monomères en solution.

## 2°) Ajout de sel

Les tensioactifs ioniques sont dotés de têtes chargées qui se repoussent. Lorsque la concentration augmente, les interactions augmentent entre les têtes, ce qui diminue l'intensité du signal SAXS à faibles valeurs du vecteur d'onde  $q$ . L'ajout de sel permet d'écranter les charges contenues dans les têtes et donc de diminuer les interactions, ce qui fait remonter la valeur de  $I_0$  vers la valeur théorique pour des objets sans interaction. Des solutions aqueuses de  $K_4[SiW_{12}O_{40}]$  ont été préparées avec différentes concentrations en NaCl. L'ajout de sel permet de diminuer les répulsions électrostatiques POM-POM et de retrouver le niveau  $I(0)$  théorique pour des objets sans interaction. Des mesures SAXS ont été réalisées sur des solutions contenant de 0 à 1M de NaCl, et elles ont effectivement permis d'observer la remontée du signal aux petits vecteurs d'onde  $q$ .

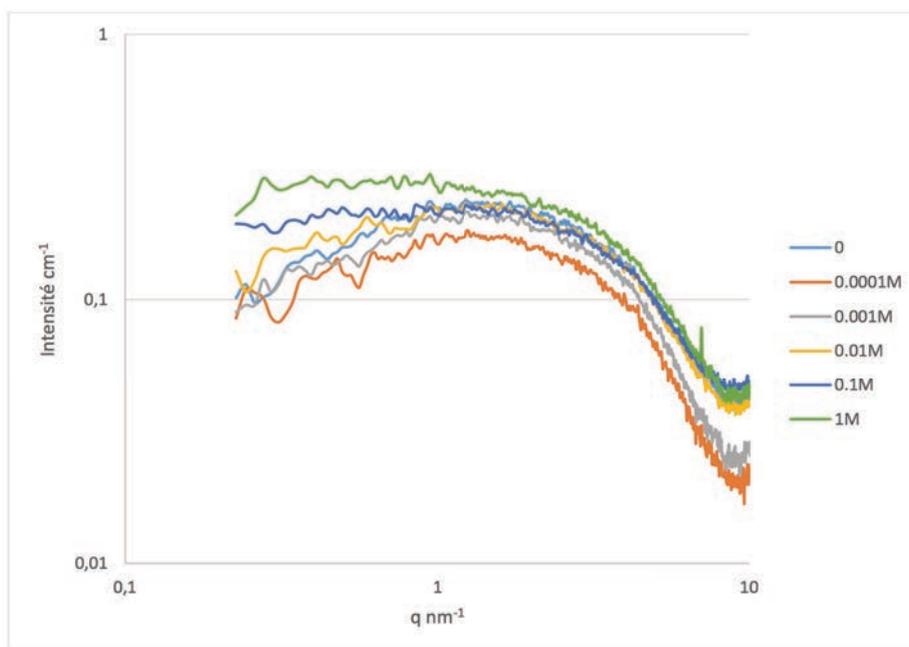


Figure 187 : Spectres SAXS de solutions aqueuses de  $\text{K}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$  à 2,5 wt% contenant différentes concentrations de NaCl.

## Annexe C. Partie expérimentale

**Général :** Tous les produits chimiques ont été commandés auprès de sources commerciales (Sigma-Aldrich, Alfa-Aesar) et ont été utilisés sans purification spécifique. Le tungstosilicate de potassium  $\gamma$ -K<sub>8</sub>[SiW<sub>10</sub>O<sub>36</sub>]·12H<sub>2</sub>O a été préparé en suivant une procédure publiée, et sa pureté a été vérifiée par spectroscopie Infrarouge<sup>[1]</sup>, RMN du <sup>183</sup>W et RMN du <sup>29</sup>Si.

### 1°) Synthèse de sels de $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{PO})_2]^{4-}$ (1-(C<sub>n</sub>)<sub>2</sub>)

**Procédure générale pour la synthèse de TMA<sub>3</sub>K-[1-(C<sub>n</sub>)<sub>2</sub>] :**  $\gamma$ -K<sub>8</sub>[SiW<sub>10</sub>O<sub>36</sub>]·12H<sub>2</sub>O (1.0 mmol), C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>PO(OH)<sub>2</sub> (2.0 mmol) et NMe<sub>4</sub>Br (3.0 mmol) sont mis en suspension dans 50 mL d'acétonitrile. Puis, de l'acide chlorhydrique HCl 4 M (4.0 mmol) est ajouté sous agitation vigoureuse. Le mélange est ensuite mis à chauffer à reflux de l'acétonitrile (84°C) pendant la nuit. En fin de réaction, le mélange réactionnel est laissé se refroidir jusqu'à température ambiante, puis est filtré sur un fritté de porosité 4 pour éliminer les sels insolubles. Les solvants sont ensuite évaporés à l'aide d'un évaporateur rotatif (40°C, 93 mbar). Le solide blanc est ensuite dissout dans 5 mL l'acétonitrile puis est précipité à l'aide de 50 à 100 mL d'eau permutée. Le solide blanc est récupéré sur un fritté de porosité 4, lavé avec 3x50 mL d'eau permutée, 3x50 mL d'éthanol absolu et 3x50 mL d'éther diéthylique. Ensuite, le solide blanc est redissout dans 20 mL d'acétonitrile, filtré sur ce même fritté de porosité 4 et enfin l'acétonitrile est évaporé à l'aide d'un évaporateur rotatif pour finalement obtenir le composé TMA<sub>3</sub>H-[1-(C<sub>n</sub>)<sub>2</sub>].

**$\gamma$ -TMA<sub>3</sub>K[SiW<sub>10</sub>O<sub>36</sub>(OPC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>)<sub>2</sub>] (TMA<sub>3</sub>K-[1-(C<sub>12</sub>)<sub>2</sub>]).** Rendement : 2.2 g (70 %). Analyse élémentaire calculée (%) pour C<sub>36</sub>H<sub>86</sub>KN<sub>3</sub>O<sub>38</sub>P<sub>2</sub>SiW<sub>10</sub> (3136.6) : C 13.79, H 2.76, N 1.34 ; trouvé : C 13.70, H 2.76, N 1.47. <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 25°C) :  $\delta$ = 3.12 (s, 36H; NCH<sub>3</sub>), 1.77–1.61 (m, 8H; CH<sub>2</sub> de PC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>), 1.44–1.39 (m, 4H ; CH<sub>2</sub> from PC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>), 1.39–1.26 (m, 32H ; CH<sub>2</sub> de PC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>), 0.89 (m, 6H; CH<sub>3</sub> de PC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>). <sup>31</sup>P NMR (121.5 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 25°C) :  $\delta$ = 30.6 (<sup>2</sup>J(W,P)= 10 Hz). <sup>29</sup>Si NMR (119.3 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 25°C) :  $\delta$ = -86.4 (SiO<sub>4</sub>). <sup>183</sup>W NMR (25 MHz, CH<sub>3</sub>CN/CD<sub>3</sub>CN, 25°C) :  $\delta$ = -104.2 (s, 2W), -113.9 (s, 4W), -152.7 (d, <sup>2</sup>J(W,P) = 10 Hz, 4W). IR (KBr) :  $\nu$ = 1196 (vw,  $\nu_{\text{as}}\text{PC}$ ), 1060 (w,  $\nu_{\text{as}}\text{PO}$ ), 1033 (w,  $\nu_{\text{as}}\text{SiO}$ ), 976 (m,  $\nu_{\text{as}}\text{WO}_{\text{ter}}$ ), 945 (s,  $\nu_{\text{as}}\text{WOW}$ ), 912 (m,  $\nu_{\text{as}}\text{WOW}$ ), 885 (vs,  $\nu_{\text{as}}\text{WOW}$ ), 837 (m,  $\nu_{\text{as}}\text{WOW}$ ), 747 (vs,  $\nu_{\text{as}}\text{WOW}$ ), 526 (m,  $\delta_{\text{as}}\text{SiO}$ ), 415 (w,  $\delta_{\text{as}}\text{WOW}$ ), 363 (m,  $\delta_{\text{as}}\text{WOW}$ ), 335 (w,  $\delta_{\text{as}}\text{WOW}$ ) cm<sup>-1</sup>. HRMS (ESI):  $m/z$  (%) : {H[1-(C<sub>12</sub>)<sub>2</sub>]}<sup>3-</sup> 958.54 (100) ; {TMAH[1-(C<sub>12</sub>)<sub>2</sub>]}<sup>2-</sup> 1474.35 (10).

**$\gamma$ -TMA<sub>3</sub>K[SiW<sub>10</sub>O<sub>36</sub>(OPC<sub>10</sub>H<sub>21</sub>)<sub>2</sub>] (TMA<sub>3</sub>K-[1-(C<sub>10</sub>)<sub>2</sub>]).** Rendement : 2.04 g (66 %). Analyse élémentaire calculée (%) pour C<sub>32</sub>H<sub>78</sub>KN<sub>3</sub>O<sub>38</sub>P<sub>2</sub>SiW<sub>10</sub> (3080.5) : C 12.48, H 2.55, N 1.36 ; trouvé : C 12.35, H 2.53, N 1.16. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 25°C) :  $\delta$ = 3.12 (s, 36H; NCH<sub>3</sub>), 1.77–1.59 (m, 8H ; CH<sub>2</sub> de PC<sub>10</sub>H<sub>21</sub>), 1.44–1.39 (m, 4H ; CH<sub>2</sub> de PC<sub>10</sub>H<sub>21</sub>), 1.39–1.26 (m, 24H ; CH<sub>2</sub> de PC<sub>10</sub>H<sub>21</sub>), 0.88 (m, 6H ; CH<sub>3</sub> de PC<sub>10</sub>H<sub>21</sub>). <sup>31</sup>P NMR (121.5 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 25°C) :  $\delta$  = 30.7 (<sup>2</sup>J(W,P) = 10 Hz). <sup>29</sup>Si NMR (119.3 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 25°C):  $\delta$  = -86.4 (SiO<sub>4</sub>). <sup>183</sup>W NMR (25 MHz, CH<sub>3</sub>CN/CD<sub>3</sub>CN, 25°C) :  $\delta$ = -104.4 (s, 2W), -113.9 (s, 4W), -152.9 (d, <sup>2</sup>J(W,P) = 10 Hz, 4W). IR (KBr) :  $\nu$  = 1195 (vw,  $\nu_{\text{as}}\text{PC}$ ), 1062 (w,  $\nu_{\text{as}}\text{PO}$ ), 1010 (w,  $\nu_{\text{as}}\text{SiO}$ ), 974 (m,  $\nu_{\text{as}}\text{WO}_{\text{ter}}$ ), 945 (m,  $\nu_{\text{as}}\text{WOW}$ ), 912 (m,  $\nu_{\text{as}}\text{WOW}$ ), 883 (s,  $\nu_{\text{as}}\text{WOW}$ ), 835 (m,  $\nu_{\text{as}}\text{WOW}$ ), 745 (vs,  $\nu_{\text{as}}\text{WOW}$ ), 523 (m,  $\delta_{\text{as}}\text{SiO}$ ), 412 (w,  $\delta_{\text{as}}\text{WOW}$ ), 363 (m,  $\delta_{\text{as}}\text{WOW}$ ), 334 (w,

$\delta_{\text{asWOW}}$ )  $\text{cm}^{-1}$ . HRMS (ESI) :  $m/z$  (%) :  $\{\text{H}[\text{1}-(\text{C}_{10})_2]\}^{3-}$  939.51 (100) ;  $\{\text{TMAH}[\text{1}-(\text{C}_{10})_2]\}^{2-}$  1446.82 (10).

$\gamma$ -**TMA<sub>3</sub>K[SiW<sub>10</sub>O<sub>36</sub>(OPC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>2</sub>] (TMA<sub>3</sub>K-[1-(C<sub>8</sub>)<sub>2</sub>])**. Rendement : 1.9 g (63 %). Analyse élémentaire calculée (%) pour C<sub>28</sub>H<sub>70</sub>KN<sub>3</sub>O<sub>38</sub>P<sub>2</sub>SiW<sub>10</sub> (3024.4) : C 11.12, H 2.33, N 1.39 ; trouvé : C 11.40, H 2.38, N 1.68. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 25°C) :  $\delta$  = 3.12 (s, 36H; NCH<sub>3</sub>), 1.77–1.59 (m, 8H; CH<sub>2</sub> de PC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>), 1.44–1.39 (m, 4H ; CH<sub>2</sub> de PC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>), 1.39–1.26 (m, 16H ; CH<sub>2</sub> de PC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>), 0.88 (m, 6H ; CH<sub>3</sub> de PC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>). <sup>31</sup>P NMR (121.5 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 25°C) :  $\delta$  = 30.7 (<sup>2</sup>J(W,P) = 10 Hz). <sup>29</sup>Si NMR (119.3 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 25°C) :  $\delta$  = -86.4 (SiO<sub>4</sub>). <sup>183</sup>W NMR (25 MHz, CH<sub>3</sub>CN/CD<sub>3</sub>CN, 25°C) :  $\delta$  = -104.4 (s, 2W), -113.9 (s, 4W), -152.9 (d, <sup>2</sup>J(W,P) = 10 Hz, 4W). IR (KBr) :  $\nu$  = 1191 (vw,  $\nu_{\text{asPC}}$ ), 1060 (w,  $\nu_{\text{asPO}}$ ), 1009 (w,  $\nu_{\text{asSiO}}$ ), 975 (m,  $\nu_{\text{asWO}_{\text{ter}}}$ ), 945 (m,  $\nu_{\text{asWOW}}$ ), 912 (m,  $\nu_{\text{asWOW}}$ ), 884 (s,  $\nu_{\text{asWOW}}$ ), 835 (m,  $\nu_{\text{asWOW}}$ ), 750 (vs,  $\nu_{\text{asWOW}}$ ), 524 (m,  $\delta_{\text{asSiO}}$ ), 413 (w,  $\delta_{\text{asWOW}}$ ), 364 (m,  $\delta_{\text{asWOW}}$ ), 334 (w,  $\delta_{\text{asWOW}}$ )  $\text{cm}^{-1}$ . HRMS (ESI) :  $m/z$  (%) :  $\{\text{H}[\text{1}-(\text{C}_8)_2]\}^{3-}$  921.49 (100) ;  $\{\text{TMAH}[\text{1}-(\text{C}_8)_2]\}^{2-}$  1419.3 (10).

Procédure générale pour les échanges de cation :

Les contre-cations tétraméthyl ammonium peuvent être échangés par des protons H<sup>+</sup> en utilisant une résine Dowex 50WX8-100 (achetée chez Alfa Aesar). Typiquement, **TMA<sub>3</sub>K-[1-(C<sub>12</sub>)<sub>2</sub>]** (0.89 g, 0.284 mmol) est dissout dans environ 15 mL d'acétonitrile et environ 10 mL de résine acide mouillée est ajoutée à la solution. L'échange des TMA<sup>+</sup> par les H<sup>+</sup> est suivi par RMN du 1H et un échange total est observé au bout d'environ 2 heures. La résine est filtrée sur un fritté et est rincée avec de l'acétonitrile. La formule **H<sub>4</sub>-[1-(C<sub>12</sub>)<sub>2</sub>]** est assignée sur la base de la RMN du 31P et de la spectrométrie de masse ESI-MS des solutions obtenues (voir ci-dessous).

Cependant, l'évaporation des solvants pour récupérer le produit sous forme solide a toujours conduit à une dégradation pour des raisons inconnues.

$\gamma$ -**H<sub>4</sub>[SiW<sub>10</sub>O<sub>36</sub>(OPC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>)<sub>2</sub>] (H<sub>4</sub>-[1-(C<sub>12</sub>)<sub>2</sub>])**. <sup>31</sup>P NMR (121.5 MHz, CH<sub>3</sub>CN/CD<sub>3</sub>CN, 25°C) :  $\delta$  = 30.6 (<sup>2</sup>J(W, P) = 10 Hz). HRMS (ESI) :  $m/z$  (%) :  $\{\text{H}[\text{1}-(\text{C}_{12})_2]\}^{3-}$  958.54 (100) ;  $\{\text{H}_2[\text{1}-(\text{C}_{12})_2]\}^{2-}$  1438.81 (35).

$\gamma$ -**H<sub>4</sub>[SiW<sub>10</sub>O<sub>36</sub>(OPC<sub>10</sub>H<sub>21</sub>)<sub>2</sub>] (H<sub>4</sub>-[1-(C<sub>10</sub>)<sub>2</sub>])**. <sup>31</sup>P NMR (121.5 MHz, CH<sub>3</sub>CN/CD<sub>3</sub>CN, 25°C) :  $\delta$  = 30.7 (<sup>2</sup>J(W, P) = 10 Hz). HRMS (ESI) :  $m/z$  (%) :  $\{\text{H}[\text{1}-(\text{C}_{10})_2]\}^{3-}$  939.52 (100) ;  $\{\text{H}_2[\text{1}-(\text{C}_{10})_2]\}^{2-}$  1410.28 (50).

$\gamma$ -**H<sub>4</sub>[SiW<sub>10</sub>O<sub>36</sub>(OPC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>2</sub>] (H<sub>4</sub>-[1-(C<sub>8</sub>)<sub>2</sub>])**. <sup>31</sup>P NMR (121.5 MHz, CH<sub>3</sub>CN/CD<sub>3</sub>CN, 25°C) :  $\delta$  = 30.7 (<sup>2</sup>J(W, P) = 10 Hz). HRMS (ESI) :  $m/z$  (%) :  $\{\text{H}[\text{1}-(\text{C}_8)_2]\}^{3-}$  921.50 (100) ;  $\{\text{H}_2[\text{1}-(\text{C}_8)_2]\}^{2-}$  1382.76 (50).

Les contre-ions H<sup>+</sup> peuvent être ensuite remplacés par des sodium ou des potassium en utilisant des solutions aqueuses saturées de NaCl ou de KCl. Typiquement, une solution de **H<sub>4</sub>-[1-(C<sub>12</sub>)<sub>2</sub>]** dans de l'acétonitrile (37 mL, 0.28 mmol) est mélangée avec environ 150 mL d'une solution aqueuse saturée de NaCl. Après une nuit sous agitation, les deux phases sont séparées. La phase aqueuse devient acide (pH de 1-2). Les produits volatils de la phase organique ont été évaporés sous vide pour former un solide jaune clair. Ce solide a été redissout dans de l'acétonitrile et les traces de NaCl insoluble ont été filtrés à l'aide d'une membrane de porosité 450  $\mu\text{m}$ . Le solvant a été évaporé et le produit a été isolé : **Na<sub>3-x</sub>H<sub>1+x</sub>-[1-(C<sub>12</sub>)<sub>2</sub>]** (0.76 g, 90 %). Le dosage des contre-ions alcalin a été fait sur tous les échantillons en utilisant de l'absorption atomique, comme indiqué ci-dessous.

$\gamma$ -**Na<sub>2.6</sub>H<sub>1.3</sub>[SiW<sub>10</sub>O<sub>36</sub>(OPC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>)<sub>2</sub>]·3H<sub>2</sub>O (Na<sub>3</sub>H-[1-(C<sub>12</sub>)<sub>2</sub>])**. Analyse élémentaire calculée (%) pour C<sub>24</sub>H<sub>57.4</sub>Na<sub>2.6</sub>O<sub>41</sub>P<sub>2</sub>SiW<sub>10</sub> (2990.3) : C 9.64, H 1.93 ; trouvé : C 9.70, H 2.01. <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 25°C) :  $\delta$  = 1.77–1.61 (m, 8H ; CH<sub>2</sub> de PC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>), 1.44–1.39 (m, 4H ; CH<sub>2</sub> de PC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>), 1.39–1.26 (m, 32H

; CH<sub>2</sub> de PC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>), 0.89 (m, 6H ; CH<sub>3</sub> from PC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>). <sup>31</sup>P NMR (121.5 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 25°C) : δ = 30.6 (<sup>2</sup>J(W,P) = 10 Hz). <sup>29</sup>Si NMR (119.3 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 25°C) : δ = -86.4 (SiO<sub>4</sub>). <sup>183</sup>W NMR (25 MHz, CH<sub>3</sub>CN/CD<sub>3</sub>CN, 25°C) : δ = -108.1 (s, 2W), -119.7 (s, 4W), -156.3 (d, <sup>2</sup>J(W,P) = 10 Hz, 4W). IR (KBr) : ν = 1176 (vw, ν<sub>as</sub>PC), 1068 (w, ν<sub>as</sub>PO), 1035 (w, ν<sub>as</sub>SiO), 977 (m, ν<sub>as</sub>WO<sub>ter</sub>), 945 (m, ν<sub>as</sub>WOW), 918 (m, ν<sub>as</sub>WOW), 884 (s, ν<sub>as</sub>WOW), 836 (m, ν<sub>as</sub>WOW), 752 (vs, ν<sub>as</sub>WOW), 526 (m, δ<sub>as</sub>SiO), 410 (w, δ<sub>as</sub>WOW), 352 (m, δ<sub>as</sub>WOW), 334 (w, δ<sub>as</sub>WOW) cm<sup>-1</sup>.

**γ-Na<sub>2.6</sub>H<sub>1.3</sub>[SiW<sub>10</sub>O<sub>36</sub>(OPC<sub>10</sub>H<sub>21</sub>)<sub>2</sub>]·6H<sub>2</sub>O (Na<sub>3</sub>H-[1-(C<sub>10</sub>)<sub>2</sub>]).** Analyse élémentaire calculée (%) pour C<sub>20</sub>H<sub>55.4</sub>Na<sub>2.6</sub>O<sub>44</sub>P<sub>2</sub>SiW<sub>10</sub> (2988.2) : C 8.04, H 1.87 ; found : C 8.03, H 2.04. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 25°C) : δ = 1.77–1.59 (m, 8H ; CH<sub>2</sub> de PC<sub>10</sub>H<sub>21</sub>), 1.44–1.39 (m, 4H ; CH<sub>2</sub> de PC<sub>10</sub>H<sub>21</sub>), 1.39–1.26 (m, 24H ; CH<sub>2</sub> de PC<sub>10</sub>H<sub>21</sub>), 0.88 (m, 6H ; CH<sub>3</sub> de PC<sub>10</sub>H<sub>21</sub>). <sup>31</sup>P NMR (121.5 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 25°C) : δ = 30.6 (<sup>2</sup>J(W,P) = 10 Hz). <sup>29</sup>Si NMR (119.3 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 25°C) : δ = -86.4 (SiO<sub>4</sub>). <sup>183</sup>W NMR (25 MHz, CH<sub>3</sub>CN/CD<sub>3</sub>CN, 25°C) : δ = -107.3 (s, 2W), -118.7 (s, 4W), -155.5 (d, <sup>2</sup>J(W,P) = 10 Hz, 4W). IR (KBr) : ν = 1176 (vw, ν<sub>as</sub>PC), 1067 (w, ν<sub>as</sub>PO), 1035 (w, ν<sub>as</sub>SiO), 977 (m, ν<sub>as</sub>WO<sub>ter</sub>), 944 (m, ν<sub>as</sub>WOW), 918 (m, ν<sub>as</sub>WOW), 884 (s, ν<sub>as</sub>WOW), 835 (m, ν<sub>as</sub>WOW), 750 (vs, ν<sub>as</sub>WOW), 526 (m, δ<sub>as</sub>SiO), 410 (w, δ<sub>as</sub>WOW), 358 (m, δ<sub>as</sub>WOW), 334 (w, δ<sub>as</sub>WOW) cm<sup>-1</sup>.

**γ-Na<sub>2.6</sub>H<sub>1.3</sub>[SiW<sub>10</sub>O<sub>36</sub>(OPC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>2</sub>]·3H<sub>2</sub>O (Na<sub>3</sub>H-[1-(C<sub>8</sub>)<sub>2</sub>]).** Analyse élémentaire calculée (%) pour C<sub>16</sub>H<sub>41.4</sub>Na<sub>2.6</sub>O<sub>41</sub>P<sub>2</sub>SiW<sub>10</sub> (2878.1) : C 6.68, H 1.45 ; trouvé : C 6.62, H 1.69. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 25°C) : δ = 1.77–1.59 (m, 8H ; CH<sub>2</sub> de PC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>), 1.44–1.39 (m, 4H ; CH<sub>2</sub> de PC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>), 1.39–1.26 (m, 16H ; CH<sub>2</sub> de PC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>), 0.88 (m, 6H ; CH<sub>3</sub> de PC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>). <sup>31</sup>P NMR (121.5 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 25°C) : δ = 30.6 (<sup>2</sup>J(W,P) = 10 Hz). <sup>29</sup>Si NMR (119.3 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 25°C) : δ = -86.4 (SiO<sub>4</sub>). <sup>183</sup>W NMR (25 MHz, CH<sub>3</sub>CN/CD<sub>3</sub>CN, 25°C) : δ = -107.7 (s, 2W), -119.1 (s, 4W), -155.7 (d, <sup>2</sup>J(W,P) = 10 Hz, 4W). IR (KBr) : ν = 1178 (vw, ν<sub>as</sub>PC), 1066 (w, ν<sub>as</sub>PO), 1036 (w, ν<sub>as</sub>SiO), 977 (m, ν<sub>as</sub>WO<sub>ter</sub>), 945 (m, ν<sub>as</sub>WOW), 919 (m, ν<sub>as</sub>WOW), 884 (s, ν<sub>as</sub>WOW), 836 (m, ν<sub>as</sub>WOW), 751 (vs, ν<sub>as</sub>WOW), 522 (m, δ<sub>as</sub>SiO), 410 (w, δ<sub>as</sub>WOW), 358 (m, δ<sub>as</sub>WOW), 334 (w, δ<sub>as</sub>WOW) cm<sup>-1</sup>.

**γ-K<sub>3</sub>H[SiW<sub>10</sub>O<sub>36</sub>(OPC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>)<sub>2</sub>] (K<sub>3</sub>H-[1-(C<sub>12</sub>)<sub>2</sub>]).** Analyse élémentaire calculée (%) pour C<sub>24</sub>H<sub>51</sub>K<sub>3</sub>O<sub>38</sub>P<sub>2</sub>SiW<sub>10</sub> (2993.4) : C 9.63, H 1.72 ; trouvé : C 9.65, H 1.71. <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 25°C) : δ = 1.77–1.61 (m, 8H ; CH<sub>2</sub> de PC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>), 1.44–1.39 (m, 4H ; CH<sub>2</sub> de PC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>), 1.39–1.26 (m, 32H ; CH<sub>2</sub> de PC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>), 0.89 (m, 6H ; CH<sub>3</sub> from PC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>). <sup>31</sup>P NMR (121.5 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 25°C) : δ = 31.1 (<sup>2</sup>J(W,P) = 10 Hz). <sup>29</sup>Si NMR (119.3 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 25°C) : δ = -86.2 (SiO<sub>4</sub>). <sup>183</sup>W NMR (12.5 MHz, CH<sub>3</sub>CN/CD<sub>3</sub>CN, 25°C) : δ = -108.1 (s, 2W), -119.7 (s, 4W), -155.3 (d, <sup>2</sup>J(W,P) = 10 Hz, 4W). IR (KBr) : ν = 1180 (vw, ν<sub>as</sub>PC), 1070 (w, ν<sub>as</sub>PO), 1033 (w, ν<sub>as</sub>SiO), 975 (m, ν<sub>as</sub>WO<sub>ter</sub>), 946 (s, ν<sub>as</sub>WOW), 918 (m, ν<sub>as</sub>WOW), 886 (vs, ν<sub>as</sub>WOW), 834 (m, ν<sub>as</sub>WOW), 744 (vs, ν<sub>as</sub>WOW), 521 (m, δ<sub>as</sub>SiO), 410 (w, δ<sub>as</sub>WOW), 359 (m, δ<sub>as</sub>WOW), 334 (w, δ<sub>as</sub>WOW) cm<sup>-1</sup>.

**γ-K<sub>3</sub>H[SiW<sub>10</sub>O<sub>36</sub>(OPC<sub>10</sub>H<sub>21</sub>)<sub>2</sub>] (K<sub>3</sub>H-[1-(C<sub>10</sub>)<sub>2</sub>]).** Analyse élémentaire calculée (%) pour C<sub>20</sub>H<sub>43</sub>K<sub>3</sub>O<sub>38</sub>P<sub>2</sub>SiW<sub>10</sub> (2937.3) : C 8.18, H 1.48 ; trouvé : C 8.17, H 1.67. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 25°C) : δ = 1.77–1.59 (m, 8H ; CH<sub>2</sub> de PC<sub>10</sub>H<sub>21</sub>), 1.44–1.39 (m, 4H ; CH<sub>2</sub> de PC<sub>10</sub>H<sub>21</sub>), 1.39–1.26 (m, 24H ; CH<sub>2</sub> de PC<sub>10</sub>H<sub>21</sub>), 0.88 (m, 6H ; CH<sub>3</sub> de PC<sub>10</sub>H<sub>21</sub>). <sup>31</sup>P NMR (121.5 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 25°C) : δ = 31.3 (<sup>2</sup>J(W,P) = 10 Hz). <sup>29</sup>Si NMR (119.3 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 25°C) : δ = -86.3 (SiO<sub>4</sub>). <sup>183</sup>W NMR (25 MHz, CH<sub>3</sub>CN/CD<sub>3</sub>CN, 25°C) : δ = -107.3 (s, 2W), -118.7 (s, 4W), -155.5 (d, <sup>2</sup>J(W,P) = 10 Hz, 4W). IR (KBr) : ν = 1165 (vw, ν<sub>as</sub>PC), 1062 (w, ν<sub>as</sub>PO), 1030 (w, ν<sub>as</sub>SiO), 972 (m, ν<sub>as</sub>WO<sub>ter</sub>), 948 (s, ν<sub>as</sub>WOW),

925 (m,  $\nu_{\text{as}}\text{WOW}$ ), 884 (vs,  $\nu_{\text{as}}\text{WOW}$ ), 744 (vs,  $\nu_{\text{as}}\text{WOW}$ ), 520 (m,  $\delta_{\text{as}}\text{SiO}$ ), 412 (w,  $\delta_{\text{as}}\text{WOW}$ ), 360 (m,  $\delta_{\text{as}}\text{WOW}$ ), 334 (w,  $\delta_{\text{as}}\text{WOW}$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

$\gamma\text{-K}_3\text{H}[\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}(\text{OPC}_8\text{H}_{17})_2]$  ( $\text{K}_3\text{H}-[\text{1}-(\text{C}_8)_2]$ ). Analyse élémentaire calculée (%) pour  $\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{K}_3\text{O}_{38}\text{P}_2\text{SiW}_{10}$  (2881.1) : C 6.67, H 1.22 ; found : C 6.83, H 1.41.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ) :  $\delta = 1.77\text{--}1.59$  (m, 8H ;  $\text{CH}_2$  de  $\text{PC}_8\text{H}_{17}$ ),  $1.44\text{--}1.39$  (m, 4H ;  $\text{CH}_2$  de  $\text{PC}_8\text{H}_{17}$ ),  $1.39\text{--}1.26$  (m, 16H ;  $\text{CH}_2$  de  $\text{PC}_8\text{H}_{17}$ ), 0.88 (m, 6H ;  $\text{CH}_3$  de  $\text{PC}_8\text{H}_{17}$ ).  $^{31}\text{P}$  NMR (121.5 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ) :  $\delta = 31.3$  ( $^2J(\text{W,P}) = 10$  Hz).  $^{29}\text{Si}$  NMR (119.3 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ) :  $\delta = -86.3$  ( $\text{SiO}_4$ ).  $^{183}\text{W}$  NMR (25 MHz,  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ) :  $\delta = -107.7$  (s, 2W),  $-119.1$  (s, 4W),  $-155.7$  (d,  $^2J(\text{W,P}) = 10$  Hz, 4W). IR (KBr) :  $\nu = 1166$  (vw,  $\nu_{\text{as}}\text{PC}$ ), 1062 (w,  $\nu_{\text{as}}\text{PO}$ ), 1032 (w,  $\nu_{\text{as}}\text{SiO}$ ), 975 (m,  $\nu_{\text{as}}\text{WO}_{\text{ter}}$ ), 949 (s,  $\nu_{\text{as}}\text{WOW}$ ), 923 (m,  $\nu_{\text{as}}\text{WOW}$ ), 885 (vs,  $\nu_{\text{as}}\text{WOW}$ ), 748 (vs,  $\nu_{\text{as}}\text{WOW}$ ), 523 (m,  $\delta_{\text{as}}\text{SiO}$ ), 412 (w,  $\delta_{\text{as}}\text{WOW}$ ), 362 (m,  $\delta_{\text{as}}\text{WOW}$ ), 334 (w,  $\delta_{\text{as}}\text{WOW}$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

## 2°) Synthèse de sels de $[\alpha\text{-A-SiW}_9\text{O}_{34}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{PO})_2]^{6-}$ ( $2\text{-(C}_n)_2$ )

**Procédure générale pour la synthèse de  $\text{TMA}_3\text{Na}_3\text{-}[2\text{-(C}_n)_2]$**  :  $\text{Na}_{10}[\text{SiW}_9\text{O}_{34}]$  (1.0 mmol),  $\text{NMe}_4\text{Br}$  (3.0 mmol) et  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{PO}(\text{OH})_2$  (2.0 mmol) sont mis en suspension dans 25 mL de  $\text{N,N}$ -diméthylformamide.  $\text{HCl}$  (4.0 mmol, 4 M) est ajouté goutte-à-goutte sous agitation vigoureuse. The mélange est ensuite chauffé à  $100^\circ\text{C}$  pendant la nuit. Après retour à température ambiante, le solide blanc est filtré sur fritté et éliminé. La solution est condensée en utilisant un évaporateur rotatif et le produit est précipité en ajoutant 250 mL d'éther diéthylique. Le résidu blanc est filtré, dissout dans 50 mL d'acétonitrile, filtré sur fritté et le solvant est évaporé. Le solide blanc est collecté sur un fritté, lavé avec de l'éther diéthylique (100 mL) et finalement séché à l'air.

**$\text{TMA}_{2,5}\text{Na}_{3,5}[\text{SiW}_9\text{O}_{34}(\text{OPC}_{12}\text{H}_{25})_2] \cdot 0.5\text{DMF}$  ( $\text{TMA}_3\text{Na}_3\text{-}[2\text{-(C}_{12})_2]$ ).** Rendement : 2.06 g (70 %). Analyse élémentaire calculée (%) pour  $\text{C}_{36}\text{H}_{86}\text{N}_3\text{Na}_3\text{O}_{36}\text{P}_2\text{SiW}_9$  (2950.6) : C 14.65, H 2.94, N 1.42; found : C 14.37, H 2.90, N 1.42.  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ) :  $\delta = 3.22$  (s, 36H;  $\text{NCH}_3$ ),  $1.80\text{--}1.55$  (m, 8H;  $\text{CH}_2$  from  $\text{PC}_{12}\text{H}_{25}$ ),  $1.50\text{--}1.20$  (m, 36H;  $\text{CH}_2$  from  $\text{PC}_{12}\text{H}_{25}$ ), 0.88 (m, 6H;  $\text{CH}_3$  from  $\text{PC}_{12}\text{H}_{25}$ ).  $^{31}\text{P}$  NMR (121.5 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ) :  $\delta = 30.84$  ( $^2J(\text{W,P}) = 10$  Hz).  $^{29}\text{Si}$  NMR (119.3 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ) :  $\delta = -84.55$  ( $\text{SiO}_4$ ).  $^{183}\text{W}$  NMR (25 MHz,  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ) :  $\delta = -14.2$  (1W),  $-88.5$  (2W),  $-154.7$  (2W),  $-163.6$  (2W),  $-180.0$  (2W). (KBr) :  $\nu = 1151$  (m), 949 (s), 917 (s), 878 (s), 738 (s), 563 (m), 521 (m), 472 (w), 417 (w), 367 (m), 334 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$\text{TMA}_{2,5}\text{Na}_{3,5}[\text{SiW}_9\text{O}_{34}(\text{OPC}_{10}\text{H}_{21})_2] \cdot 4.5\text{DMF}$  ( $\text{TMA}_3\text{Na}_3\text{-}[2\text{-(C}_{10})_2]$ ).** Rendement : 2.25 g (78 %). Analyse élémentaire calculée (%) pour  $\text{C}_{32}\text{H}_{78}\text{N}_3\text{Na}_3\text{O}_{36}\text{P}_2\text{SiW}_9$  (2894.5) : C 13.28, H 2.72, N 1.45; found : C 12.99, H 2.68, N 1.44.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ) :  $\delta = 3.24$  (s, 36H;  $\text{NCH}_3$ ),  $1.80\text{--}1.55$  (m, 8H;  $\text{CH}_2$  from  $\text{PC}_{10}\text{H}_{21}$ ),  $1.50\text{--}1.20$  (m, 28H;  $\text{CH}_2$  from  $\text{PC}_{10}\text{H}_{21}$ ), 0.88 (m, 6H;  $\text{CH}_3$  from  $\text{PC}_{10}\text{H}_{21}$ ).  $^{31}\text{P}$  NMR (121.5 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ) :  $\delta = 30.20$ .  $^{29}\text{Si}$  NMR (119.3 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ) :  $\delta = -84.3$  ( $\text{SiO}_4$ ).  $^{183}\text{W}$  NMR (25 MHz,  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ) :  $\delta = -14.2$  (1W),  $-89.4$  (2W),  $-158.9$  (2W),  $-163.8$  (2W),  $-179.4$  (2W). IR (KBr) :  $\nu = 1151$  (m), 950 (s), 919 (s), 878 (s), 738 (s), 563 (m), 521 (m), 472 (w), 416 (w), 367 (m), 334 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$\text{TMA}_{2,5}\text{Na}_{3,5}[\text{SiW}_9\text{O}_{34}(\text{OPC}_8\text{H}_{17})_2] \cdot 0.5\text{DMF}$  ( $\text{TMA}_3\text{Na}_3\text{-}[2\text{-(C}_8)_2]$ ).** Rendement : 1.73 g (61 %). Analyse élémentaire calculée (%) pour  $\text{C}_{28}\text{H}_{70}\text{N}_3\text{Na}_3\text{O}_{36}\text{P}_2\text{SiW}_9$  (2838.4) : C 11.85, H 2.49, N 1.48; found : C

11.52, H 2.44, N 1.47.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ) :  $\delta$ = 3.22 (s, 36H;  $\text{NCH}_3$ ), 1.80–1.55 (m, 8H;  $\text{CH}_2$  from  $\text{PC}_8\text{H}_{17}$ ), 1.50–1.20 (m, 20H;  $\text{CH}_2$  from  $\text{PC}_8\text{H}_{17}$ ), 0.88 (m, 6H;  $\text{CH}_3$  from  $\text{PC}_8\text{H}_{17}$ ).  $^{31}\text{P}$  NMR (121.5 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ) :  $\delta$ = 30.3.  $^{29}\text{Si}$  NMR (119.3 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ) :  $\delta$ =  $-84.4$  ( $\text{SiO}_4$ ).  $^{183}\text{W}$  NMR (25 MHz,  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ) :  $\delta$ =  $-18.7$  (1W),  $-95.8$  (2W),  $-160.0$  (2W),  $-161.0$  (2W),  $-183.6$  (2W). IR (KBr) :  $\nu$ = 1148 (m), 949 (s), 881 (s), 845 (s), 737 (s), 562 (m), 521 (m), 472 (w), 367 (m), 334 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Procédure générale pour la synthèse de  $\text{Na}_6\text{[2-(C}_n\text{)]}$  :**  $\text{Na}_{10}[\text{SiW}_9\text{O}_{34}]$  (1.0 mmol),  $\text{NMe}_4\text{Br}$  (3.0 mmol),  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{PO(OH)}_2$  (2.0 mmol) sont mis en suspension dans 25 mL de N,N-diméthylformamide. HCl (4.0 mmol, 4 M) est ajouté goutte-à-goutte sous agitation vigoureuse. Le mélange est ensuite chauffé à  $100^\circ\text{C}$  sous agitation pendant la nuit. Après retour à température ambiante, le solide blanc est filtré sur fritté et éliminé. La solution est condensée en utilisant un évaporateur rotatif et le produit est précipité en ajoutant 250 mL d'éther diéthylique. Le résidu blanc est filtré, dissout dans 50 mL d'acétonitrile, filtré sur fritté et le solvant est évaporé. Le solide blanc est collecté sur un fritté, lavé avec de l'éther diéthylique (100 mL) et finalement séché à l'air.

**$\text{Na}_6[\text{SiW}_9\text{O}_{34}(\text{OPC}_{12}\text{H}_{25})_2] \cdot 4.5\text{DMF}$  ( $\text{Na}_6\text{[2-(C}_{12}\text{)]}$ ).** Rendement : 1.55 g (55 %). Analyse élémentaire calculée (%) pour  $\text{C}_{36}\text{H}_{78}\text{N}_4\text{Na}_6\text{O}_{40}\text{P}_2\text{SiW}_9$  (3089.8) : C 14.00, H 2.54, N 1.81; found : C 14.41, H 2.63, N 2.02.  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ) :  $\delta$ = 1.80–1.55 (m, 8H;  $\text{CH}_2$  from  $\text{PC}_{12}\text{H}_{25}$ ), 1.50–1.20 (m, 36H;  $\text{CH}_2$  from  $\text{PC}_{12}\text{H}_{25}$ ), 0.88 (m, 6H;  $\text{CH}_3$  from  $\text{PC}_{12}\text{H}_{25}$ ).  $^{31}\text{P}$  NMR (121.5 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ) :  $\delta$ = 32.89 ( $^2J(\text{W},\text{P})= 10$  Hz).  $^{29}\text{Si}$  NMR (119.3 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ) :  $\delta$ =  $-85.02$  ( $\text{SiO}_4$ ).  $^{183}\text{W}$  NMR (25 MHz,  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ) :  $\delta$ =  $-21.8$  (1W),  $-99.5$  (2W),  $-157.7$  (2W),  $-170.9$  (2W),  $-180.0$  (2W). IR (KBr) :  $\nu$ = 1231 (w), 1163 (m), 1040 (m), 953 (s), 880 (s), 737 (s), 624 (m), 561 (m), 519 (m), 474 (w), 365 (m), 321 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . HRMS (ESI) :  $m/z$  (%) :  $\{\text{Na}_2[2-(\text{C}_{12})_2]\}^{4+}$  677.66 (100);  $\{\text{Na}_2\text{H}[2-(\text{C}_{12})_2]\}^{3-}$  904.24 (50);  $\{\text{Na}_3[2-(\text{C}_{12})_2]\}^{3-}$  911.57 (95)

**$\text{Na}_6[\text{SiW}_9\text{O}_{34}(\text{OPC}_{10}\text{H}_{21})_2] \cdot 4\text{DMF}$  ( $\text{Na}_6\text{[2-(C}_{10}\text{)]}$ ).** Rendement : 0.8 g (30 %). Analyse élémentaire calculée (%) pour  $\text{C}_{30.5}\text{H}_{66.5}\text{N}_{3.5}\text{Na}_6\text{O}_{39.5}\text{P}_2\text{SiW}_9$  (2997.2) : C 12.22, H 2.24, N 1.64; found : C 12.67, H 2.33, N 1.85.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ) :  $\delta$ = 1.80–1.55 (m, 8H;  $\text{CH}_2$  from  $\text{PC}_{10}\text{H}_{21}$ ), 1.50–1.20 (m, 28H;  $\text{CH}_2$  from  $\text{PC}_{10}\text{H}_{21}$ ), 0.88 (m, 6H;  $\text{CH}_3$  from  $\text{PC}_{10}\text{H}_{21}$ ).  $^{31}\text{P}$  NMR (121.5 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ) :  $\delta$ = 33.38.  $^{29}\text{Si}$  NMR (119.3 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ) :  $\delta$ =  $-84.87$  ( $\text{SiO}_4$ ).  $^{183}\text{W}$  NMR (25 MHz,  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ) :  $\delta$ =  $-21.1$  (1W),  $-99.3$  (2W),  $-157.7$  (2W),  $-170.6$  (2W),  $-180.1$  (2W). IR (KBr) :  $\nu$ = 1232 (w), 1162 (m), 1089 (w), 1038 (m), 952 (s), 882 (s), 735 (s), 624 (w), 561 (m), 519 (m), 471 (w), 365 (m), 322 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . HRMS (ESI) :  $m/z$  (%) :  $\{\text{Na}_2[2-(\text{C}_{10})_2]\}^{4+}$  663.63 (90);  $\{\text{Na}_2\text{H}[2-(\text{C}_{10})_2]\}^{3-}$  885.53 (50);  $\{\text{Na}_3[2-(\text{C}_{10})_2]\}^{3-}$  892.20 (100)

**$\text{Na}_6[\text{SiW}_9\text{O}_{34}(\text{OPC}_8\text{H}_{17})_2] \cdot 2.5\text{DMF}$  ( $\text{Na}_6\text{[2-(C}_8\text{)]}$ ).** Rendement : 1.4 g (51 %). Analyse élémentaire calculée (%) pour  $\text{C}_{25}\text{H}_{55}\text{N}_3\text{Na}_6\text{O}_{39}\text{P}_2\text{SiW}_9$  (2904.6) : C 10.34, H 1.91, N 1.45; found : C 9.84, H 1.81, N 1.22.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ) :  $\delta$ = 1.80–1.55 (m, 8H;  $\text{CH}_2$  from  $\text{PC}_8\text{H}_{17}$ ), 1.50–1.20 (m, 20H;  $\text{CH}_2$  from  $\text{PC}_8\text{H}_{17}$ ), 0.88 (m, 6H;  $\text{CH}_3$  from  $\text{PC}_8\text{H}_{17}$ ).  $^{31}\text{P}$  NMR (121.5 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ) :  $\delta$ = 30.9.  $^{29}\text{Si}$  NMR (119.3 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ) :  $\delta$ =  $-85.12$  ( $\text{SiO}_4$ ).  $^{183}\text{W}$  NMR (25 MHz,  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ) :  $\delta$ =  $-20.9$  (1W),  $-99.4$  (2W),  $-157.0$  (2W),  $-170.7$  (2W),  $-180.1$  (2W). IR (KBr) :  $\nu$ = 1162 (m), 879 (s), 799

(s), 737 (s), 624 (w), 520 (m), 366 (m), 334 (m), 322 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . HRMS (ESI) :  $m/z$  (%) :  $\{\text{Na}_2[2-(\text{C}_8)_2]\}^{4-}$  649.61 (100);  $\{\text{Na}_2\text{H}[2-(\text{C}_8)_2]\}^{3-}$  866.17 (40);  $\{\text{Na}_3[2-(\text{C}_8)_2]\}^{3-}$  873.51 (95)

### 3°) Synthèse de sels de $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{Si})_2\text{O}]^{3-}$

$\text{K}_7[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  (1 mmol) et TBABr (2 mmol) sont mis en suspension sous agitation dans 50 mL d'acétonitrile. Le mélange est porté à  $0^\circ\text{C}$  et on ajoute ensuite successivement  $\text{SiC}_n\text{H}_{2n+1}(\text{OMe})_3$  (2 mmol) et HCl 4M (6 mmol). Le mélange est ensuite laissé remonter à température ambiante et est agité toute la nuit. Ensuite, les sels sont filtrés sur un fritté et éliminés. La solution est évaporée, le solide obtenu est redissout dans l'acétonitrile, précipité à l'eau et filtré sur un fritté. Le solide obtenu est lavé à l'eau, à l'éthanol et à l'éther diéthylique pour enlever tous les sels et les impuretés organiques. Rendement : 3,0 g (78%)

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ) :  $\delta = 3,15$  (m, 18H;  $\text{NCH}_2$ ), 1,7–1,3 (m, 60H;  $\text{CH}_2$  de TBA et  $\text{CH}_2$  de  $\text{PC}_{12}\text{H}_{25}$ ), 1,02 (m, 26H ;  $\text{CH}_2$  de  $\text{PC}_{12}\text{H}_{25}$ ), 0,85 (m, 6H ;  $\text{CH}_3$  de  $\text{PC}_{12}\text{H}_{25}$ ), 0,82 (m, 4H; Si- $\text{CH}_2$  de  $\text{SiC}_{12}\text{H}_{25}$ ).  $^{31}\text{P}$  NMR (121.5 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ) :  $\delta = -13,6$  ( $\text{PO}_4$ ).  $^{29}\text{Si}$  NMR (119.3 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ) :  $\delta = -51,08$  ( $\text{SiC}_n$ ).

### 4°) Synthèse de sels de $[\alpha\text{-A-PW}_9\text{O}_{34}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{PO})_2]^{5-}$

$\alpha\text{-A-Na}_8\text{H}[\text{PW}_9\text{O}_{34}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  (1 mmol),  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{PO}(\text{OH})_2$  (2 mmol) et TBABr (3 mmol) sont mis en suspension sous agitation dans 50 mL d'acétonitrile. On ajoute goutte-à-goutte HCl 4M (4 mmol). Le mélange est chauffé à reflux de l'acétonitrile ( $84^\circ\text{C}$ ) pendant la nuit. Le mélange est ensuite laissé revenir à température ambiante et les sels sont filtrés sur un fritté et éliminés. La solution est évaporée, le solide obtenu est redissout dans l'acétonitrile, précipité à l'eau et filtré sur un fritté. Le solide obtenu est lavé à l'eau, à l'éthanol et à l'éther diéthylique pour enlever tous les sels et les impuretés organiques.

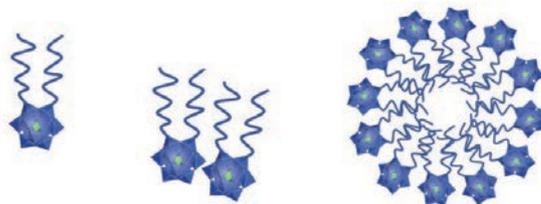
$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ) :  $\delta = 3,12$  (m, 36H;  $\text{NCH}_3$ ), 1,8–1,2 (m, 44H;  $\text{CH}_2$  de  $\text{PC}_{12}\text{H}_{25}$ ), 0,87 (m, 6H ;  $\text{CH}_3$  de  $\text{PC}_{12}\text{H}_{25}$ ).  $^{31}\text{P}$  NMR (121.5 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ) :  $\delta = 30,7$  ( $\text{RP}(\text{O})$ ),  $-13,8$  ( $\text{PO}_4$ ).

## *Annexe D. Étude RMN DOSY $^1\text{H}$ sur les dérivés $X_4[\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}(\text{OPC}_n\text{H}_{2n+1})_2]$ ( $X = \text{TMA}, \text{Na}, \text{K}$ ; $n = 8, 10, 12$ )*

---

Des polyoxométallates (partie polaire) fonctionnalisés de façon covalente par des chaînes alkyles (partie hydrophobe) forment des molécules originales au caractère amphiphile. Les propriétés de ces espèces polyanioniques en milieu aqueux dépendent essentiellement de leur structure chimique, notamment de la nature du contre ion ou de la longueur des chaînes. Au delà d'une concentration critique, ces surfactants sont donc susceptibles de s'auto-assembler pour former des agrégats de plus ou moins

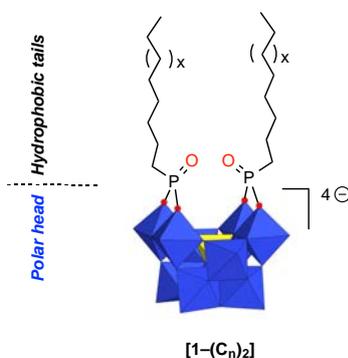
petites tailles. L'utilisation conjointe des techniques de diffusion de lumière (SLS/DLS), et de diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) nous a permis d'identifier la formation unique de micelles. Les expériences de type DOSY pour l'étude de la diffusion par RMN (noyaux  $^1\text{H}$ ) sont donc des outils complémentaires très intéressants pour identifier la présence de petits ou moyens agrégats, tels que des paires de surfactants ou des micelles et participer à la compréhension des facteurs déterminant l'auto-assemblage de ces surfactants.



**Figure D-1.** Représentation schématique des POMs-amphiphiles étudiés (à gauche) puis de leur agrégation en paire ou micelle.

### Résultats et discussion.

Des expériences DOSY ont tout d'abord été conduites sur des solutions dans le  $\text{CD}_3\text{CN}$  (10mM) des composés  $[\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}(\text{OPC}_n\text{H}_{2n+1})_2]^{4-}$ , avec des contre-ions (X) et des tailles (n) de chaînes alkyles variés (X= tetraméthylammonium, K, Na, et n= 8, 10, 12, cf. Figure D-2). Dans l'acétonitrile, ces composés sont très bien identifiés, par RMN des noyaux  $^{31}\text{P}$  et  $^1\text{H}$ , notamment. Les expériences DOSY sont donc réalisées en suivant l'évolution du spectre du proton. Les résultats majeurs sont reportés dans le tableau 1.



**Figure D-2.** Représentation du POM bicaténaire étudié basé sur  $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{8-}$ .

**Tableau 1.** Valeurs des coefficients de diffusion ( $\times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ ) obtenues par DOSY  $^1\text{H}$  dans le  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

	C12	C10	C8
TMA	1.42		
K	1.54	1.61	1.67
Na	1.39		

De ces valeurs il apparaît que pour une chaîne de taille donnée la nature du contre-ion peut avoir un petit effet sur le coefficient de diffusion (en prenant en considération les incertitudes). Il ressort également de ces mesures que le coefficient de diffusion augmente linéairement lorsque la longueur de

chaîne diminue, ce qui est en accord avec la variation attendue des volumes « moléculaires » des POMs hybrides.

Ces volumes « moléculaires » ont été simulés par le Dr. Gilles Frison (DCMR, Ecole Polytechnique) en utilisant le logiciel GAUSSIAN. La valeur obtenue représente le volume de la cavité qu'il est nécessaire de former dans le solvant pour y loger le composé. Dans les modélisations seul l'anion a été pris en compte, ce qui en soit peut représenter une source d'erreur. Les valeurs prises individuellement n'ont que peu de signification dans l'absolu, il est plus juste de les comparer entre elles. Aussi, le tableau suivant regroupe les valeurs obtenues mais surtout les rapports des volumes « moléculaires ». En faisant l'approximation que les particules observées, les polyoxométallates hybrides, sont considérées comme étant sphériques, la relation de Stokes-Einstein peut être appliquée et ainsi relier le rapport des volumes au rapport des coefficients de diffusion selon l'équation suivante:

$$(V_{n+2}/V_n) = (D_n/D_{n+2})^3 \text{ (eq.1)}$$

Par ailleurs, pour la série KSiW<sub>10</sub>PC<sub>n</sub> (n= 8, 10, 12), une trace de tetramethylammonium est présente dans chaque échantillon et peut par conséquent servir de référence. Il convient de noter que pour chaque composé le coefficient de diffusion du cation TMA est identique, soit 3.0×10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup>/s.

**Tableau D-2. Tentative de corrélation entre les rapports des volumes et les rapports des coefficients de diffusion (×10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup>/s) obtenues par DOSY <sup>1</sup>H.**

	Volumes simulés (nm <sup>3</sup> )	Coeff. Diffusion (×10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> /s)	Rapport des volumes simulés	Rapport des volumes calculé sur la base des Coeff. Diffusion (a)
KSiW <sub>10</sub> PC <sub>8</sub>	1,046	1,67	1	1
KSiW <sub>10</sub> PC <sub>10</sub>	1,135	1,61	1,085 (1)	1,11 (1)
KSiW <sub>10</sub> PC <sub>12</sub>	1,223	1,54	1,17 (1,077)	1,27 (1,14)

(a) rapports calculés en utilisant l'éq.1 décrite ci-dessus.

La comparaison du rapport des volumes « moléculaires » avec le rapport des volumes calculé sur la base des coefficients de diffusion amène à deux réflexions : 1) on observe bien évidemment la même progression des rapports en fonction de l'augmentation de la taille des chaînes, mais ; 2) cette progression ne semble pas linéaire lorsque l'on se base sur les coefficients de diffusion. Ce dernier point peut amener à rester vigilant quant à la pertinence de l'utilisation de la relation de Stokes-Einstein dans le cas de ces POMs hybrides amphiphiles.

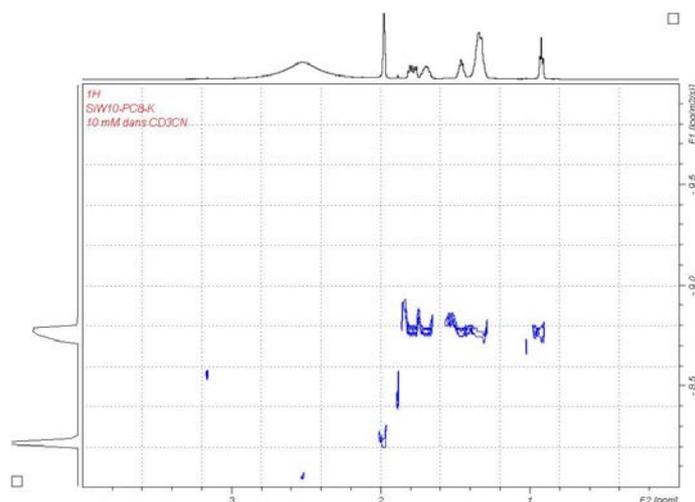
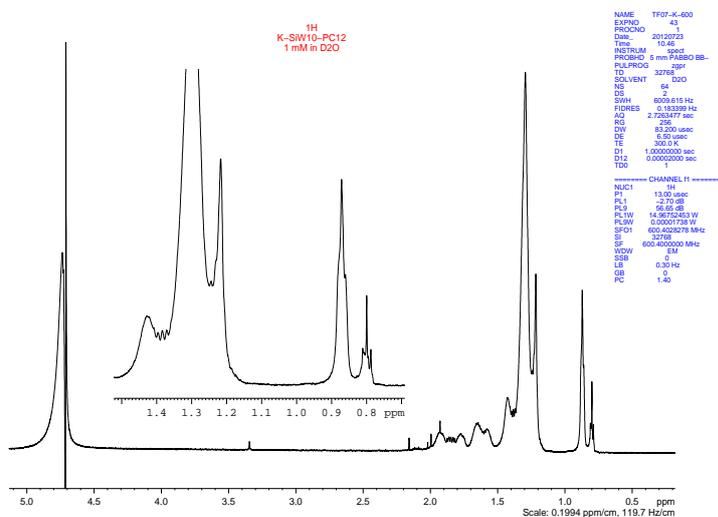


Figure D-3. Spectre  $^1\text{H}$  DOSY du composé  $\text{K}_3\text{H}[\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}(\text{OPC}_3\text{H}_{17})_2]$  (10mM in  $\text{CD}_3\text{CN}$ ).

Dans un deuxième temps, des expériences de DOSY ont été conduites sur des solutions dans le  $\text{D}_2\text{O}$ , afin de pouvoir éventuellement observer l'apparition de petits agrégats et d'évaluer leurs tailles par mesure du coefficient de diffusion.

De façon générale, les spectres RMN  $^1\text{H}$  des composés hydrosolubles  $\text{Na}_{2.6}\text{H}_{1.4}[\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}(\text{OPC}_n\text{H}_{2n+1})_2]$  et  $\text{K}_3\text{H}[\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}(\text{OPC}_n\text{H}_{2n+1})_2]$  sont très légèrement différents de ceux obtenus dans l'acétonitrile deutéré mais ne montrent toujours qu'un seul jeu de signaux pour l'ensemble des hydrogènes des chaînes alkyles lorsque la concentration reste inférieure à celle de la CAC. Cela est confirmé en RMN du  $^{31}\text{P}$  dont le spectre ne présente qu'un seul signal. La largeur à mi-hauteur est relativement plus importante dans le  $\text{D}_2\text{O}$  que dans l'acétonitrile,  $> 10\text{Hz}$ , et le couplage P-W n'est donc plus visible.

Par contre, lorsque la concentration en milieu aqueux dépasse la CAC ( $\times 10$ , soit 1mM), deux jeux de signaux sont observés dans le cas du composé  $\text{K}_3\text{H}[\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}(\text{OPC}_{12}\text{H}_{25})_2]$  (cf. Figure D-4). Les expériences de type DOSY révèlent deux coefficients de diffusion distincts (Tableau D-3).

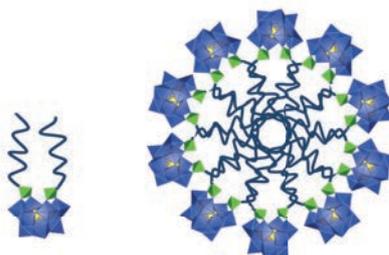


**Tableau D-3. Coefficients de diffusion ( $\times 10^{-10}$  m<sup>2</sup>/s) obtenues par DOSY <sup>1</sup>H d'une solution à 1mM de K<sub>3</sub>H[[SiW<sub>10</sub>O<sub>36</sub>(OPC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>)<sub>2</sub>] dans le D<sub>2</sub>O.**

	Volumes simulés (nm <sup>3</sup> )	D= Coeff. Diffusion ( $\times 10^{-10}$ m <sup>2</sup> /s)	Rayon hydrodynamique calculé sur la base de D ( $\times 10^{-9}$ m)	Rapport des volumes calculé sur la base des Coeff. Diffusion <sup>(a)</sup>
monomère	1.223	3.65	0.55	1
Agrégat	-	1.14	1.77	33

(a) rapports calculés en utilisant l'éq.1 décrite ci-dessus.

De ces observations nous pouvons émettre la possibilité que le premier jeu de signaux, le mieux défini, correspond à l'espèce monomérique K<sub>3</sub>H[[SiW<sub>10</sub>O<sub>36</sub>(OPC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>)<sub>2</sub>], le volume calculé sur la base du coefficient de diffusion observé correspondant bien à un monomère. Le deuxième jeu de signaux, plus large et moins défini, peut donc correspondre à un petit agrégat de POMs en solution, dont le diamètre serait d'environ 3.6 nm soit à peu près deux fois la longueur présumée du POM hybride, 1.7 nm. Nous pouvons donc envisager la formation de micelles qui se composeraient selon les rapports de volumes calculés à partir des coefficients de diffusion d'environ 33 monomères (cf Figure D-5).



**Figure D-5. Représentation schématique du monomère K<sub>3</sub>H[[SiW<sub>10</sub>O<sub>36</sub>(OPC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>)<sub>2</sub>] et d'une coupe transverse de la micelle formée en solution aqueuse (1mM).**

Ces résultats viennent étayer ceux obtenus en diffusion des rayons X aux petits angles, SAXS, qui ont également révélés la formation de micelles. La structure répond à un modèle de type sphérique « core-shell », avec un diamètre de la micelle du double de celui d'un POM monomère et une épaisseur de l'enveloppe, ou coquille, de 0.9 nm correspondant au fragment polyoxotungstique seul sans les chaînes.

### Méthodes.

Les expériences de type DOSY (noyau <sup>1</sup>H) ont été effectuées sur un spectromètre Bruker 600MHz. Sonde de 5mm.

En première approximation les particules observées, polyoxométallates hybrides et micelles, ont été considérées comme étant sphérique afin de pouvoir appliquer la relation de Stokes-Einstein. Dans les deux cas, le choix peut être discuté.

Relation de Stokes-Einstein pour le coefficient de diffusion d'une particule sphérique de rayon  $r$  dans un fluide de viscosité  $\eta$  à la température  $T$  :

$$D = \frac{k_B T}{6 \pi \eta r}$$

$D$  = coefficient de diffusion en  $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$

$k_B$  = constante de Boltzmann =  $1.38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$

$\eta$  = viscosité du solvant en Pa.s (ou Poise, P : 1P = 0.1 Pa.s ; 1cP = 1 mPa.s = 0.001 Pa.s)

$r$  = rayon hydrodynamique en m

viscosité de l'acétonitrile :  $\eta = 3.45 \times 10^{-4} \text{ P}$ , soit 0.345 mPa.s (298K)

viscosité de  $\text{D}_2\text{O}$  :  $\eta = 1.089 \text{ mPa.s}$  (300K)

#### **Composé $\text{TMA}_3\text{K}[\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}(\text{OPC}_{12}\text{H}_{25})_2]$ : $\text{CD}_3\text{CN}$ , 10 mM**

$\text{CD}_3\text{CN}$  : Diff. =  $5.7 \times 10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$

TMA : Diff. =  $2.7 \times 10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$   $r_h = 0.236 \text{ nm}$

POM : Diff. =  $1.42 \times 10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$   $r_h = 0.448 \text{ nm}$

#### **Composé $\text{K}_3\text{H}[\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}(\text{OPC}_{12}\text{H}_{25})_2]$ : $\text{CD}_3\text{CN}$ , 10 mM**

$\text{CD}_3\text{CN}$  : Diff. =  $5.8 \times 10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$

TMA (traces): Diff. =  $3.0 \times 10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$   $r_h = 0.212 \text{ nm}$

POM : Diff. =  $1.54 \times 10^{-19} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$   $r_h = 0.413 \text{ nm}$

#### **Composé $\text{K}_3\text{H}[\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}(\text{OPC}_{12}\text{H}_{25})_2]$ : $\text{D}_2\text{O}$ , 1 mM, ie $10 \times \text{CAC}$**

POM(1) : Diff. =  $3.65 \times 10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$   $r_h = 0.553 \text{ nm}$

POM(2) : Diff. =  $1.14 \times 10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$   $r_h = 1.77 \text{ nm}$

### ***Annexe E. Publication***

---



## **Vincent Jallet - Thèse de doctorat - 2014**

L'avenir de l'industrie chimique réside dans le développement de nouvelles méthodes de synthèse, et notamment dans la mise en place de réactions catalytiques et l'utilisation de milieux réactionnels performants. Ainsi, le but de ce travail de recherche doctorale était de développer des tensioactifs catalytiques à base de polyoxométallates pour effectuer des réactions de catalyse d'oxydation de substrats organiques en microémulsion. Ce travail de recherche a débuté par la synthèse et la caractérisation de nouvelles familles de tensioactifs à base de polyoxométallates, et le contrôle de la nature des contre-ions a permis de mettre au point des molécules hydrosolubles. Ces molécules amphiphiles ont été utilisées pour effectuer de la catalyse d'oxydation en phase homogène dans des solvants usuels et "verts". L'étude de la catalyse a permis d'apporter une contribution à la compréhension des sites actifs de la catalyse d'oxydation. L'étude des propriétés d'agrégation de plusieurs de ces familles de polyoxométallates amphiphiles a été menée par des techniques de caractérisation physico-chimique telles que le SAXS et la RMN et a montré la formation de micelles. L'étude de l'hydrolyse des polyoxométallates amphiphiles en solution aqueuse a mis en évidence le rôle primordial du contrôle du pH sur la stabilité des POMs amphiphiles en solution aqueuse. Une microémulsion stabilisée par des polyoxométallates amphiphiles a été décrite pour la première fois et caractérisée par SAXS et par RMN HMQC. La catalyse d'oxydation en microémulsion n'a pas pu être réalisée à cause de l'inhibition et/ou hydrolyse du catalyseur en présence d'eau.

mots-clefs : polyoxométallate, fonctionnalisation, contre-ions, catalyse d'oxydation, solvants verts, physicochimie, stabilité dans l'eau, micelles, microémulsion.

### **Design of amphiphilic POMs for oxidation catalysis in microemulsion**

The future of the chemical industry lies in the development of new synthetic methods, especially in setting up catalytic processes and in using new and efficient media. The aim of this doctoral research was to develop polyoxometalate based catalytic surfactants to catalytically oxidize organic substrates in microemulsions. This research begun with the synthesis and the characterization of new polyoxometalate based surfactant families, and water soluble molecules could be obtained by controlling the nature of the counterions. These amphiphilic molecules were used to make a homogeneous oxidation catalysis in most commonly used organic solvents and so-called green solvents. The study of the catalysis contributed to the understanding of active sites. The study of the aggregation properties of some of our amphiphilic POMs was carried out using physicochemical characterization techniques such as SAXS and NMR, and the formation of micelles was evidenced undoubtedly. One drawback of our system is the slow hydrolysis of the phosphorylated group grafted onto the POM framework in water, which has been showed to be accelerated in acidic conditions. Despite this degradation, we succeeded in stabilising a microemulsion by amphiphilic polyoxometalates for the first time, and we characterized it by SAXS and NMR HMQC. The oxidation catalysis in microemulsion couldn't be carried out because of the catalyst inhibition and/or hydrolysis in presence of water.

keywords: polyoxometalate, functionalization, counterions, oxidation catalysis, green solvents, physicochemistry, stability in water, micelles, microemulsion.