



Nanocatalyseurs hélicoïdaux chiraux à base de polyoxométallates pour les réactions d'oxydation énantiosélectives

Mariam Attoui

► To cite this version:

Mariam Attoui. Nanocatalyseurs hélicoïdaux chiraux à base de polyoxométallates pour les réactions d'oxydation énantiosélectives. Chimie organique. Université de Bordeaux, 2018. Français. NNT : 2018BORD0447 . tel-02094147

HAL Id: tel-02094147

<https://theses.hal.science/tel-02094147>

Submitted on 9 Apr 2019

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 PRÉSENTÉE
POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR DE
L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX**

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES
SPÉCIALITÉ CHIMIE ORGANIQUE

Par Mariam ATTOUI

**Nanocatalyseurs hélicoïdaux chiraux à base de
polyoxométallates pour les réactions d'oxydation
énantiosélectives**

Sous la direction de : Sylvain NLATE
(co-directeur : Thierry BUFFETEAU)

Soutenue le 21 décembre 2018

Membres du jury :

Mme. DELVILLE, Marie-Hélène	Directeur de Recherche, Université de Bordeaux	Président
M. CADOT, Emmanuel	Professeur, Université de Versailles	Rapporteur
M. MARTINEZ, Alexandre	Professeur, Ecole Centrale de Marseille	Rapporteur
Mme. ZEHNACKER-RENTIEN, Anne	Directeur de Recherche, Université Paris Sud	Examineur
M. NLATE, Sylvain	Maître de Conférence, Université de Bordeaux	Directeur de thèse
M. BUFFETEAU, Thierry	Directeur de Recherche, Université de Bordeaux	Directeur de thèse
Mme. ODA, Reiko	Directeur de Recherche, Université de Bordeaux	Invitée

A ma famille
A mes parents
A ma mère

Remerciements

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à toutes les personnes que j'ai pu rencontrer grâce à cette thèse.

Tout d'abord, je souhaite remercier Monsieur Emmanuel Cadot et Monsieur Alexandre Martinez d'avoir accepté de juger mon travail en tant que rapporteur. Merci également à Madame Marie-Hélène Delville, Madame Anne Zehnacker-Rentien, et Madame Reiko Oda d'avoir accepté de participer à ce jury de thèse.

J'ai eu la chance de travailler dans deux groupes : le groupe d'assemblage moléculaire chiral (CMA) dans l'Institut de Chimie et Biologie des Membranes et des Nanoobjets (CBMN) et le groupe de spectroscopie moléculaire (GSM) dans l'Institut des Sciences Moléculaires (ISM). Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Madame Reiko Oda, chef du groupe CMA et à Monsieur Arnaud Desmedt, chef du groupe GSM, pour avoir accepté de m'accueillir au sein de leurs équipes.

Madame Reiko Oda, je vous remercie pour l'ambiance de famille qui se trouve dans votre groupe, c'était pour moi la première fois que je rencontre un chef d'équipe aussi proche de tous les membres de l'équipe, je vous remercie aussi pour toutes vos aides, c'est grâce à vous que j'ai acquis beaucoup de connaissance dans le domaine des auto-assemblages et de la chimie des nano-objets chiraux.

Je voudrais remercier tout particulièrement mes deux directeurs de thèse, Sylvain Nlate et Thierry Buffeteau, qui ont toujours été disponible pour moi et avec qui j'ai apprécié travailler durant ces trois années. Tout d'abord je les remercie pour leur confiance en moi et pour leur encadrement et pour leurs aides durant ces trois années de thèse. Je remercie Monsieur Nlate pour toutes les discussions et tous ses conseils qui m'ont permis de travailler dans la bonne direction, et qui m'ont permis d'apprendre de nouvelles compétences surtout dans le domaine des polyoxométallates et de la catalyse. Je remercie également Monsieur Buffeteau pour son professionnalisme surtout dans le domaine de spectroscopie « IR, Raman et CD », c'est grâce à lui que j'ai acquis plein d'informations dans ces domaines.

Je tiens également à remercier Madame Emilie Pouget, de l'équipe CMA, avec qui j'ai appris la préparation des nanohélices de silice et leur caractérisation en utilisant la microscopie électronique en transmission.

Je remercie aussi tous les gens avec qui j'ai travaillé durant cette thèse, surtout pour les différentes caractérisations. J'en profite là pour remercier Monsieur David Talaga pour le Raman, Madame Gwénaëlle Le Bourdon avec qui j'ai fait les expériences de DRIFT, Madame Sonia Buffière pour les HR-TEM, Monsieur Sisareuth Tan et Madame Marion Decossas-Mendoza pour leurs aides dans la microscopie électronique en transmission (TEM), et Madame Estelle Morvan et Madame Axelle Grelard pour leur aide en RMN surtout en RMN de solide.

Je souhaite également remercier mes collègues dans l'équipe CMA, Jie Gao, Shaheen Pathan, Antoine Scalabre, Antoine Amestoy, Yutaka Okazaki, Peizhao Liu, Jian-Qiao Jiang, qui ont toujours été présents pour m'aider lorsque j'avais besoin de l'aide.

Un merci spéciale à Jie Gao et Shaheen Pathan avec qui j'ai passé des beaux moments durant ces trois années de thèse. Jie nous avons commencé notre première année de thèse presque en même temps ; nous avons suivi des formations et avons appris plein de nouvelles techniques ensembles. Nous avons discuté de la chimie mais aussi de nombreux domaines de la vie. Nous avons vécu des moments de joie ... Et dans les moments d'angoisse et de chagrin tu étais toujours présente pour me supporter. Merci Jie ; tu n'es pas seulement une collègue

mais une véritable amie. Shaheen, je t'ai connu après Jie, mais aussi durant ces années de thèse nous avons passé de beaux moments ensemble et nous sommes devenues des amies. Je te remercie beaucoup pour tes aides et ton soutien surtout lorsque j'étais malade, et je te souhaite beaucoup de bonheur et de réussite dans ta vie.

Je remercie également tous mes amis à Bordeaux, surtout Fatima Barakat, Farah Rahal, Mona Saed et Ghina Darwish. Etre loin de son pays et de sa famille est douloureux ; c'est grâce à vous que j'ai pu dépasser ces sentiments durs. Merci pour tous les beaux moments qu'on a partagés, pour les belles soirées, pour vos aides et soutien.

Merci aussi à mes anciens amis qui m'ont toujours encouragé pour faire cette thèse, Lina Aslan, Zahraa Jafar, Soukayna Mouroueh, Walaa Al Sayed, Fatima Rida; vous êtes les meilleures.

Un grand merci à mon fiancé Ahmad Hamadeh, avec qui j'ai passé les plus beaux moments durant ces trois années de thèse. Merci pour ta présence à côté de moi et pour ton soutien. Sans toi, sûrement ces trois ans pourraient être beaucoup plus difficiles. Je souhaite que les années à venir soient pleines de joie et de réussite à nous deux.

Enfin, je vais remercier ma famille. Merci à mes parents pour m'avoir toujours soutenue dans mes choix et pour m'avoir encouragée ; c'est grâce à eux que j'ai pu réaliser mes études et faire cette thèse. Un grand merci à mon père et un merci particulier à ma mère qui était toujours à côté de moi et qui m'a poussée pour se trouver là où je suis. J'aime également remercier ma tante Zainab Dakka pour son soutien, son aide et ses conseils sans oublier aussi mes sœurs Nariman et Rabab et mon frère Issa, qui m'ont toujours encouragée malgré la distance qui nous sépare. La famille c'est le soutien, merci.

Table des matières

Introduction générale.....	15
Chapitre 1: Etude bibliographique.....	23
1. Introduction	27
2. Les polyoxométallates (POMs).....	27
2.1. Généralités.....	27
2.2. La variété structurale des POMs.....	28
2.3. Propriétés et applications principales des POMs	31
2.4. Les polyoxométallates en catalyse	32
2.4.1. Catalyseurs acides.....	32
2.4.2. Catalyseurs d'oxydation	34
2.5. Les polyoxométallates supportés	37
2.5.1. POM supporté : application en catalyse homogène.....	37
2.5.2. POM supporté : application en catalyse hétérogène.....	38
3. La chiralité dans la chimie des POMs	41
3.1. La chiralité	41
3.2. Les polyoxométallates chiraux	42
3.2.1. Chiralité et résolution spontanée	42
3.2.2. Polyoxométallates à structure chirale	44
3.2.3. Polyoxométallates associés à des ligands chiraux	46
3.3. POM chiraux actifs en catalyse asymétrique	49
4. Auto-assemblages hélicoïdaux dans la chimie des POMs	53
4.1. Les auto-assemblages hélicoïdaux	53
4.2. Applications des structures hélicoïdales en catalyse asymétrique	57
4.3. Matériaux hélicoïdaux à base de POM	59
4.3.1. Résolution spontanée	59
4.3.2. Association du POM avec une unité chirale.....	60
4.4. Organisation des POMs et GNPs sur des supports hélicoïdaux.....	62
5. Conclusion.....	64
Références	65
Chapitre 2: Techniques de caractérisation	73
1. Introduction.....	77
2. Méthodes de microscopie utilisées.....	77
2.1. Microscopie électronique en transmission (TEM)	77
2.2. Microscopie électronique en transmission à haute résolution (HR-TEM)	80
2.3. Mode STEM (scanning transmission electron microscopy)	81
3. Méthodes spectroscopiques utilisées.....	82
3.1. Spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDX)	82
3.2. Spectroscopie infrarouge de réflexion diffuse (DRIFTS).....	84

3.2.1. Principe de la DRIFTS.....	84
3.2.2. Relation de Kubelka-Munk.....	84
3.2.3. Dispositif expérimental et enregistrement des spectres.....	86
3.3. Spectroscopie Raman.....	87
3.4. RMN.....	89
3.4.1. Généralités	89
3.4.2. RMN en deux dimensions (2D)	89
3.4.3. RMN à l'état solide.....	90
3.4.4. Expériences RMN effectuées et Spectromètres utilisés durant la thèse	90
4. Méthodes chiroptiques utilisées	91
4.1. Dichroïsme circulaire électronique (ECD)	91
4.2. Chromatographie chirale en phase liquide à haute performance (HPLC)	94
Références	95

Chapitre 3: Préparation des hybrides NANOPOM énantipurs à base de POM de Keggin

1. Introduction	101
2. Formation des nanostructures de silice	101
2.1. Synthèse du 16-2-16 tartrate	102
2.2. Formation du gel organique (nanostructures chirales)	102
2.3. Formation des nanostructures chirales de silice	103
3. Organisation du POM de Keggin sur les nanofibres de silice.....	105
3.1. Greffage électrostatique du POM sur les nanohélices de silice	106
3.2. Adsorption directe du POM de Keggin sur les nanohélices de silice	107
3.3. Caractérisation des hybrides NANOPOM	108
3.3.1. TEM, HR-TEM, STEM	108
3.3.2. Spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDX)	110
3.3.3. Spectroscopie UV-visible.....	111
3.3.4. Spectroscopie RMN ³¹ P	112
3.3.5. Spectroscopie Raman	113
3.3.6. Spectroscopie IR (DRIFT)	116
3.3.7. Propriétés chiroptiques des hélices NANOPOM	118
3.4. Effet de la structure des nanofibres de silice sur les propriétés des hybrides NANOPOM	121
4. Application catalytique des hybrides NANOPOM dans les réactions d'oxydation .	125
4.1. Etude des systèmes catalytiques NANOPOM	125
4.2. Recyclage des catalyseurs hétérogènes NANOPOM.....	127
5. Conclusion.....	129
Références	131

Chapitre 4: Préparation des nanorubans et nanohélices de silice à base de peroxophosphotungstate.....

1. Introduction	139
2. Peroxotungstate et POM de Venturello	140
2.1. POM de Venturello : structure et activité catalytique	140

2.2. Peroxotungstate de Venturello supporté	141
3. Préparation des hybrides NANOPOM à base de peroxophosphotungstates	144
3.1. Greffage électrostatique du peroxophosphotungstate de Venturello sur les nanofibres de silice.....	144
3.1.1. Caractérisation des hybrides NANOPOM	145
3.1.1.1. Etude microscopique	145
3.1.1.2. Spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDX)	147
3.1.1.3. RMN solide du phosphore.....	148
3.1.1.4. Spectroscopie Raman	149
3.1.1.5. Spectroscopies UV-Vis et CD	151
3.2. Adsorption directe des peroxophosphotungstates sur les nanofibres de silice.....	153
3.2.1. Etude microscopique	153
3.2.2. Etude spectroscopique	155
3.2.2.1. Etude des hybrides par spectroscopie Raman	155
3.2.2.2. Etude des hybrides par spectroscopie IR (DRIFT)	157
3.2.2.3. Etude des hybrides par dichroïsme circulaire (CD)	157
4. Application catalytique des hybrides NANOPOM à base de peroxophosphotungstates	158
5. Conclusion.....	160
Références	163

Chapitre 5: Nanofibres organiques chirales à base de polyoxométallates (POMs) 167

1. Introduction	171
2. Hybrides NANOPOM hélicoïdaux	172
3. Organisation supramoléculaire chirale de gemini tartrate.....	174
4. Hybrides organiques à base de POM (NANOPOMs)	177
4.1. Nanofibres organiques à base de POM préparées par ajout de POM après la formation du gel de nanorubans.....	177
4.1.1. Etude de l'aspect macroscopique du gel en fonction de la concentration de POM	177
4.1.2. Etude de la morphologie des nanostructures par TEM.....	178
4.1.3. Etude des propriétés chiroptiques des NANOPOMs	181
4.2. Nanostructures organiques à base de POM préparées par ajout de POM lors de la formation du gel organique	183
4.2.1. Nanostructures organiques à base du gemini 16-2-16 tartrate et de $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ (POM1)	184
4.2.1.1. Etude de la morphologie des nanostructures en fonction de la quantité de POM1	184
4.2.1.2. Etude des propriétés optiques des nanostructures préparées avec le POM1	189
4.2.2. Nanostructures organiques à base du gemini 16-2-16 tartrate et de $[Ti_2(OH)_2As_2W_{19}O_{67}(H_2O)]^{8-}$ (POM2)	192

4.2.2.1. Etude de la morphologie des nanostructures formées à différentes concentrations du POM2	193
4.2.2.2. Comparaison des propriétés des NANOPOMs préparés par association de gemini 16-2-16 tartrate et de $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ (POM1) et $[Ti_2(OH)_2As_2W_{19}O_{67}(H_2O)]^{8-}$ (POM2) dans l'eau	196
4.2.2.3. Etude des propriétés optiques des nanostructures à base du $K_8[Ti_2(OH)_2As_2W_{19}O_{67}(H_2O)]$	197
5. Evaluation des systèmes catalytiques à base de POM1	198
5.1. Oxydation de substrats apolaires	199
5.2. Oxydation de substrats polaires, solubles dans l'eau	203
6. Conclusion	207
Références	210
 Chapitre 6: Préparation d'un système micellaire chiral à base de gemini 12-2-12 tartrate et de POM	213
1. Introduction	217
2. Systèmes à base d'amphiphile et de POM	218
2.1. Généralités	218
2.2. POM et tensioactifs	218
2.3. Catalyseur à base d'amphiphile et de POM	221
3. Préparation d'un système micellaire chiral à base de POM et de gemini 12-2-12 tartrate	222
3.1. Etude de la concentration micellaire critique du système	223
3.2. Etude de l'aspect macroscopique des solutions contenant les gemini 12-2-12 (<i>L</i>)- ou (<i>D</i>)-tartrate et le POM	224
3.3. Etude de la morphologie des nanostructures formées en fonction de la quantité de POM présente dans le système	225
3.4. Etude des propriétés chiroptiques du système à base de gemini 12-2-12 (<i>L</i>)- ou (<i>D</i>)-tartrate et du POM	227
4. Tests catalytiques du système micellaire chiral à base de POM	229
5. Conclusion	232
Références	234
 Conclusion générale	237
 Partie expérimentale	243

Introduction générale

Introduction générale

L'élaboration de procédés catalytiques sélectifs et efficaces aide au développement d'une chimie plus performante et durable, permettant de répondre aux problèmes actuels en termes d'environnement, de santé et d'économie. Une branche importante de cette chimie concerne la catalyse énantiosélective, qui est devenue de plus en plus indispensable à cause de ses applications dans plusieurs domaines tels que la chimie pharmaceutique, [1] l'agrochimie, [2] et bien d'autres domaines. [3] Ainsi, la préparation de matériaux chiraux efficaces en catalyse énantiosélective est devenue une nécessité dans ces domaines d'application. Dans ce contexte, les polyoxométallates (POMs) connus pour leur efficacité dans les transformations catalytiques de substrats organiques représentent une classe de catalyseurs économiquement et écologiquement attractifs. En effet, les POMs sont des clusters inorganiques, comportant des liaisons métal-oxygène, et formés par des métaux de transition à hauts degrés d'oxydation (Mo(VI), W(VI), V(V) etc.). [4] Cette structure à liaisons métal-oxygène leur confère des propriétés redox intéressantes pour les réactions d'oxydation avec des oxydants tels que le dioxygène, le peroxyde d'hydrogène ou les peroxydes d'alkyles. Leur forte acidité de Brønsted permet également de les utiliser en catalyse acide. Grâce à ces propriétés, les POMs ont été exploités en tant que catalyseurs efficaces pour plusieurs types de réactions à travers des processus homogène ou hétérogène. [5]

En revanche, les matériaux chiraux à base de polyoxométallates, combinant à la fois les fonctions des POMs et celles des matériaux chiraux, ont attiré l'attention seulement ces dernières années, à cause de leurs structures diverses, leurs propriétés remarquables, et leurs applications potentielles dans de nombreux domaines comme la catalyse, la biomédecine, l'optique et les nanomatériaux. [6] L'introduction de la chiralité sur ces composés ouvre la porte à la formation d'une nouvelle famille de catalyseurs énantiosélectifs. De tels composés peuvent être très utiles dans la synthèse énantioselective de diverses molécules.

Parmi les matériaux chiraux à base de POM connus jusqu'à présent, les architectures supramoléculaires hélicoïdales obtenues par auto-assemblage ont reçu une attention particulière en raison de leurs caractéristiques structurelles attrayantes et de leurs domaines variés d'applications potentielles. Dans la littérature, deux méthodes ont été généralement utilisées pour la préparation de ces matériaux hélicoïdaux à base de POM. La première consiste à associer le POM achiral à une structure chirale, afin de bénéficier d'une induction de chiralité vers le POM. La deuxième méthode est basée sur la rupture spontanée de la symétrie du POM lors de la cristallisation, en absence de toute source chirale. Cette deuxième méthode est la stratégie la plus utilisée pour la préparation de ces matériaux hélicoïdaux. [7] Cependant, la résolution spontanée des POMs est difficile à cause de leur racémisation rapide en solution et

de leur hydrolyse partielle. Par conséquent, l'exploration de nouvelles méthodes efficaces pour la construction de matériaux chiraux à base de POM reste un sujet intéressant et ambitieux pour les chimistes.

Compte tenu de ce qui précède, l'objectif de mon travail dans le cadre de cette thèse a été de mettre au point de nouvelles stratégies pour élaborer des composés hybrides hélicoïdaux énantiopurs à base de POM, et d'évaluer leurs propriétés catalytiques, en particulier leur propriétés d'énantiosélectivité dans les réactions catalytiques hétérogènes d'oxydation, en présence d'un oxydant tel que le peroxyde d'hydrogène. Ces stratégies ont consisté à préparer des nanostructures organiques puis inorganiques hélicoïdales, sur lesquelles ont été immobilisés différents types de POM. Afin de suivre la fixation des POMs sur ces nanostructures ainsi que l'induction de chiralité vers les entités POM, nous avons caractérisé les hybrides formés par diverses méthodes de spectroscopie et de microscopie.

Le premier chapitre de cette thèse sera consacré à une étude bibliographique portant sur les polyoxométallates, la chiralité et les auto-assemblages hélicoïdaux dans la chimie des POMs. Nous présenterons tout d'abord les polyoxométallates de manière générale, leurs propriétés et leurs applications notamment en catalyse, ainsi que la fixation des POMs sur différents supports. Ensuite, nous décrirons les polyoxométallates chiraux et leurs applications en catalyse asymétrique. Nous montrerons l'importance des structures hélicoïdales, surtout en catalyse asymétrique, et nous présenterons quelques exemples de matériaux hélicoïdaux à base de POM. Nous terminerons ce chapitre par la description de la méthode utilisée durant la thèse pour la préparation de matériaux hélicoïdaux à base de POM, en se basant sur des études publiées récemment par l'équipe, dans lesquelles des nanoparticules d'or ont été fixées sur des nanohélices de silice.

Dans le second chapitre seront présentées les différentes techniques de caractérisation utilisées tout au long de cette thèse, pour déterminer la structure des nanomatériaux chiraux à base de POM. Nous décrirons, dans un premier temps, les techniques de microscopie utilisées pour la caractérisation de la morphologie des nanostructures chirales et des hybrides NANOPOM formés, comme la microscopie électronique en transmission (TEM), la microscopie électronique en transmission à haute résolution (HR-TEM) et le mode STEM (Scanning TEM) qui permettent aussi de visualiser les POMs sur les nanostructures chirales. Ensuite, nous décrirons les différentes techniques spectroscopiques utilisées pour confirmer le greffage des unités POM sur les nanostructures hélicoïdales, comme la spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDX), la spectroscopie infrarouge de réflexion diffuse (DRIFTS), la spectroscopie Raman et la RMN. Dans la dernière partie du chapitre, nous présenterons le

principe du dichroïsme circulaire (CD) utilisé pour l'étude des propriétés chiroptiques des hybrides NANOPOM, et la chromatographie chirale en phase liquide à haute performance (HPLC) utilisée pour la séparation des énantiomères.

Nous développerons dans le troisième chapitre les résultats obtenus sur les hybrides NANOPOM énantiopurs à base de POM de Keggin, préparés par fixation du POM sur des nanohélices et des nanorubans de silice. Dans un premier temps, nous présenterons la préparation des nanohélices et des nanorubans de silice. Ensuite, nous décrirons le greffage du POM de Keggin sur les nanohélices de silice en utilisant deux approches : le couplage électrostatique et l'adsorption directe du POM sur les nanohélices. Les hybrides NANOPOM obtenus ont été caractérisés par plusieurs techniques comme la TEM, HR-TEM, STEM, EDX, UV-Vis, DRIFT, Raman et RMN ^{31}P . L'induction de chiralité des nanostructures chirales (nanohélices et nanorubans) vers les POMs a été étudiée par CD, montrant l'énantiopureté de ces hybrides NANOPOM hélicoïdaux. La dernière partie de ce chapitre est consacrée à l'étude de ces hybrides NANOPOM en tant que catalyseur hétérogène dans les réactions d'oxydation de sulfures, et au recyclage de ces matériaux.

Le quatrième chapitre décrira la préparation des nanorubans et des nanohélices à base de peroxophosphotungstates. Dans un premier temps, nous présenterons les peroxophosphotungstates de Venturello et leurs propriétés catalytiques intéressantes. Ensuite, nous développerons le greffage du POM de Venturello sur les nanostructures de silice par couplage électrostatique. Les hybrides formés ont été caractérisés par TEM, HR-TEM, EDX, RMN ^{31}P , Raman et par dichroïsme circulaire. L'effet de la structure des nanofibres de silice sur le greffage et l'induction de la chiralité vers les POMs seront aussi présentés. Ensuite, nous étudierons la préparation de nanohélices à base de peroxophosphotungstate par adsorption directe à la surface de la silice, afin de comparer les résultats obtenus avec ceux du POM de Keggin. Dans la dernière partie du chapitre, nous avons utilisé ces hybrides NANOPOM à base de peroxophosphotungstate comme catalyseur dans les réactions d'oxydation de sulfures.

Dans le cinquième chapitre, nous développerons la préparation de nanofibres organiques chirales à base de POM. Nous présenterons, dans un premier temps, quelques exemples d'utilisation des POMs pour la formation de structures hélicoïdales. Ensuite, nous décrirons la préparation de nanostructures organiques hélicoïdales par auto-assemblage de l'amphiphile gemini 16-2-16 tartrate. Ces structures ont été utilisées pour la préparation des hybrides organiques NANOPOM. Nous avons étudié dans ce chapitre deux approches pour la préparation des nanofibres organiques à base de POM. La première consiste à ajouter le POM aux nanofibres organiques déjà formées, et la deuxième consiste à introduire le POM dans les

Introduction générale

nanosstructures hélicoïdales lors de l'organisation supramoléculaire du gemini tartrate. La TEM a été utilisée pour la caractérisation des nanosstructures formées et le CD a été utilisé pour l'étude des propriétés chiroptiques de ces hybrides organiques NANOPOM. Enfin, ces nanofibres à base de POM ont été testées comme catalyseur dans l'oxydation de sulfures prochiraux dans l'eau.

Le sixième chapitre décrira la préparation d'un système micellaire chiral à base de gemini 12-2-12 tartrate et de POM. Nous présenterons, dans un premier temps, quelques exemples sur les systèmes à base d'amphiphile et de POM. Ensuite, nous décrirons la préparation du système à base d'amphiphile gemini 12-2-12 tartrate et de POM de Keggin. Ce système a été caractérisé par conductimétrie pour mesurer la CMC, par TEM pour suivre les structures formées, et par CD pour étudier les propriétés chiroptiques des hybrides NANOPOM formés. Enfin, ce système a été testé comme catalyseur dans l'oxydation de sulfures dans l'eau.

Références:

- [1] A. M. ROUH, *Chem. Eng. News Archive* **2004**, 82, 47–62.
- [2] G.M Ramos Tombo, H.U. Blaser, in *Pesticide Chemistry and bioscience* (eds G.T. Brooks, and T.R. Robert), *Royal Society of chemistry, Cambridge*, **1999**, pp. 33.
- [3] A.N. Collins, G.N. Sheldrake, J. Crosby, (Eds) *Chirality in Industry II*, *John Wiley and Sons, Ltd, Chichester* **1997**: a) D. Pauluth, and A.E.F. Wachter, p 263; b) A.Bruggink, p. 81; c) W.P. Shum, and M.J. Cannarsa, p.363.
- [4] a) Chem. Rev. Special Thematic Issues, Polyoxometalates. **1998**, 98, 1-389; b) M. T. Pope, A. Muller (Eds.), *Polyoxometallate Chemistry: From Topology via Self-Assembly to Applications*, Kluwer: Dordrecht, **2001**.
- [5] a) S. Nlate, L. Plault, D. Astruc, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 903-914; b) C. Jahier, F.-X. Felpin, C. Méliet, F. Agbossou-Niedercorn, J.-C.Hierso, S. Nlate, *Eur. J. Inorg.Chem.* **2009**, 5148-5155; c) I. V. Kozhevnikov, Catalysis by heteropoly acids and multicomponent polyoxometalates in liquid-phase reactions, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 171-198; d) F. Shahbazi, K. Amani, *Catal. Commun.* **2014**, 55, 57-64; e) C. L. Hill, C. M. Prosser-McCartha, Homogeneous catalysis by transition-metal oxygen anion clusters, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, 143, 407-455; f) N. Mizuno, M. Misono, Heterogeneous catalysis, *chem.Rev.* **1998**, 98, 199-218.
- [6] a) A. Proust, R. Thouvenot, P. Gouzerh, *Chem. Commun.* **2008**, 16, 1837-1852; b) D. L. Long, E. Burkholder, L. Cronin, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 105-121; c) D. Long, R. Tsunashima, L. Cronin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 1736–1758; d) P. Mialane, A. Dolbecq, F. Sécheresse, *Chem. Commun.* **2006**, 33, 3477-3485; e) A. Dolbecq, E. Dumas, C.R. Mayer, P. Mialane, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 6009-6048; f) S. Nlate, C. Jahier, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 1606-1619; g) D.-Y. Du, L.-K. Yan, Z.-M. Su, S.-L. Li, Y.-Q. Lan, E.-B. Wang, *Coordination Chemistry Reviews* **2013**, 257, 702–717.
- [7] a) Q. Tang, S. Liu, Y. Liu, S. Li, F. Ma, J. Li, S. Wang, C. Liu, *dalton Trans.* **2013**, 42, 8512-8518 ; b) V. Kulikov, N. A. B. Johnson, A. J. Surman, M. Hutin, S. M. Kelly, M. Hezwani, D-L. Long, G. Meyer, L. Cronin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 1141-1145; c) J. Zhang, W. Li, C. Wu, B. Li, J. Zhang, L. Wu, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 8129-8135.

Chapitre 1

Etude Bibliographique

Sommaire

1. Introduction	27
2. Les polyoxométallates (POMs).....	27
2.1. Généralités	27
2.2. La variété structurale des POMs	28
2.3. Propriétés et applications principales des POMs	31
2.4. Les polyoxométallates en catalyse	32
2.4.1. Catalyseurs acides	32
2.4.2. Catalyseurs d'oxydation.....	34
2.5. Les polyoxométallates supportés	37
2.5.1. POM supporté : application en catalyse homogène.....	37
2.5.2. POM supporté : application en catalyse hétérogène.....	38
3. La chiralité dans la chimie des POMs	41
3.1. La chiralité	41
3.2. Les polyoxométallates chiraux	42
3.2.1. Chiralité et résolution spontanée	42
3.2.2. Polyoxométallates à structure chirale	44
3.2.3. Polyoxométallates associés à des ligands chiraux	46
3.3. POM chiraux actifs en catalyse asymétrique	49
4. Auto-assemblages hélicoïdaux dans la chimie des POMs	53
4.1. Les auto-assemblages hélicoïdaux.....	53
4.2. Applications des structures hélicoïdales en catalyse asymétrique	57
4.3. Matériaux hélicoïdaux à base de POM	59
4.3.1. Résolution spontanée.....	59
4.3.2. Association du POM avec une unité chirale	60
4.4. Organisation des POMs et GNPs sur des supports hélicoïdaux.....	62
5. Conclusion.....	64
Références.....	65

1. Introduction

Les polyoxométallates sont des clusters inorganiques d'oxydes de métaux avec des caractéristiques spécifiques. Ils sont la source de nombreuses architectures fascinantes avec une gamme incomparable de propriétés physiques et chimiques, aboutissant à une large variété d'applications. [1] En raison de la richesse de leurs propriétés redox, les POMs sont couramment utilisés comme catalyseurs efficaces pour l'oxydation sélective de sulfures, d'alcools ou d'alcènes en dérivés oxydes correspondants. [2] De plus, ces clusters sont plus efficaces en catalyse acide que les acides minéraux classiques. [3] L'association des propriétés des POMs et la chiralité a reçu une attention particulière ces dernières années. Ainsi, plusieurs groupes de recherche se sont intéressés à l'étude de matériaux chiraux à base de POM, ainsi que leurs applications au niveau de la catalyse asymétrique. [4] Dans ce contexte, les structures hélicoïdales à base de POM sont de plus en plus étudiées, et de nombreuses structures chirales innovantes ont été préparées ces dernières années. [5]

Dans ce chapitre, nous présenterons dans un premier temps les structures et propriétés générales des polyoxométallates, ainsi que leur domaine d'application, en se focalisant plus particulièrement sur leur importance dans le domaine de la catalyse. La fixation des POMs sur des divers supports, afin de convenir à une application, sera aussi décrite. Nous présenterons ensuite quelques aspects de la chimie des POMs chiraux ainsi que leur rôle en catalyse asymétrique. La dernière partie de ce chapitre sera consacrée à la présentation des structures hélicoïdales à base de POM déjà connues dans la littérature, ainsi qu'à la présentation de la stratégie utilisée au cours de cette thèse pour la préparation des nanohélices à base de POM. Cette stratégie consiste à l'organisation des POMs sur un support hélicoïdal formé par auto-assemblage. Nous présenterons un aperçu général sur les systèmes hélicoïdaux auto-assemblés, en se focalisant sur ceux déjà utilisés pour organiser d'autres types de composés, tels que des nanoparticules d'or et des molécules organiques.

2. Les polyoxométallates

2.1. Généralités

Les polyoxométallates (POMs) ou polyoxoanions sont des oxydes moléculaires qui se distinguent de la majorité des oxydes métalliques. Ils peuvent contenir des dizaines à des centaines d'atomes métalliques, et peuvent atteindre dans certains cas jusqu'à 368 atomes métalliques dans un seul cluster moléculaire. Par conséquent, le terme polyoxométallate regroupe une grande variété de clusters anioniques, à base de complexes oxo de métaux de

transition. Parmi les métaux de transition, le vanadium (V^{5+}), le molybdène (Mo^{6+}), le tungstène (W^{6+}) et, dans une moindre mesure, le niobium (Nb^{5+}) et le tantale (Ta^{5+}) se distinguent dans leur capacité à former ces types de clusters (polyoxoanions).

Les polyoxométallates ont été explorés par plusieurs groupes de recherche depuis de nombreuses années. En 1991, Pope et Müller [6] ont écrit une revue dédiée à l'étude, la préparation, les propriétés et les applications des POMs. L'intérêt de la chimie des POMs a été mis en évidence par Hill en 1998, par la forte croissance des documents relatifs à cette chimie. [7] Depuis ce temps, le nombre de publications en rapport avec les POMs est toujours en très forte augmentation comme le montre la Figure 1.1. [8]

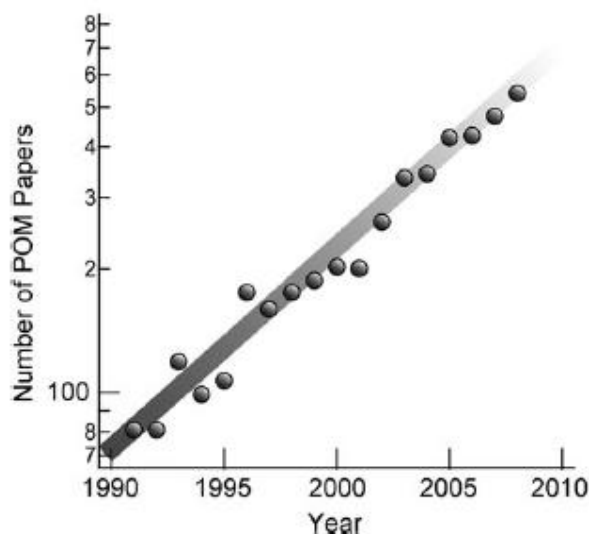


Figure 1.1. Nombre de publications impliquant les polyoxométallates en fonction des années. L'axe y est tracé sur une échelle logarithmique montrant une croissance exponentielle des études. [8b]

L'intérêt de ces clusters inorganiques réside dans leurs structures fascinantes aussi bien que dans leurs propriétés multifonctionnelles, qui leur permettent d'avoir une grande variété d'applications en sciences fondamentale et appliquée incluant la catalyse, la chimie des matériaux, l'électrochimie, l'électro-optique, la médecine, la chimie analytique ... [1, 9, 10]

2.2. La variété structurale des POMs

Généralement les POMs se divisent en deux grandes familles: les isopolyanions et les hétéropolyanions.

Les **isopolyanions** sont des POMs de formule $[M_xO_y]^{n-}$, constitués d'un seul type de métal de transition, notamment ceux du groupe 5 ou 6, à leur plus haut degré d'oxydation.

Les **hétéropolyanions (HPA)** présentent une forte proportion atomique d'un type d'atome de métal de transition, appelé «atomes addenda», et une proportion beaucoup plus faible

d'autres types d'atomes appelés «hétéroatomes». Les métaux de transition (M) les plus utilisés en tant qu'atomes addenda sont le W, Mo et V, le plus souvent à leur plus haut degré d'oxydation. Plus de 60 autres éléments, y compris la plupart des non-métaux et des métaux de transition, peuvent fonctionner comme des hétéroatomes (X). Les HPA sont généralement caractérisés par le rapport M:X, qui définit leur structure.

Les POMs ont donc une grande variété de formes, de tailles et de compositions, avec des propriétés chimiques et physiques remarquables. Leurs tailles sont variables, allant de petites structures (par exemple, $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$) à des espèces nanométriques (par exemple, $[\text{H}_x\text{Mo}_{368}\text{O}_{1032}(\text{H}_2\text{O})_{240}(\text{SO}_4)_{48}]^{48-}$, $\{\text{Mo}_{368}\}$). Les structures de Lindqvist, d'Anderson, de Wells-Dawson et de Keggin, étant parmi les formes les plus répandues, sont présentées dans la Figure 1.2.

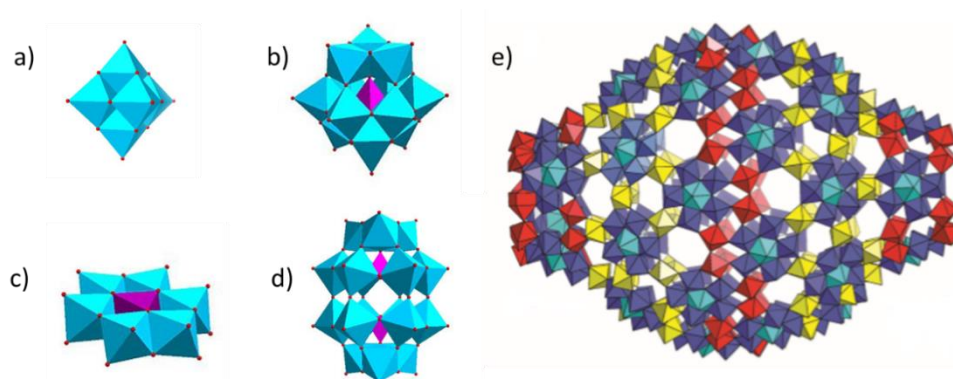


Figure 1.2. Différentes structures de polyoxométallates : a) Lindqvist, b) Keggin, c) Anderson-Evans, d) Wells-Dawson et e) $\{\text{Mo}_{368}\}$ en forme de citron.

Les POM de Lindqvist (Figure 1.2a) : Ils sont parmi les plus petites structures de POMs. La structure de ces isopolyanions de formule générale $[\text{M}_6\text{O}_{19}]^{n-}$ consiste en un assemblage compact d'octaèdres reliés par les bords, conduisant à la formation d'un cluster octaédrique avec une symétrie O_h . Ils sont souvent beaucoup plus instables que leurs homologues hétéropolyanions. [11] Cependant, ces POMs possèdent des propriétés intéressantes, comme leur charge élevée et leurs oxygènes de surface fortement basiques, qui les rendent attrayants comme blocs de construction. [10]

Les POM d'Anderson (Figure 1.2c) : La structure d'Anderson $\text{K}_6[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ correspond à un hétéropolyanion de type 6:1. Cette structure décrite en 1948 par Evans [12] est composée de six octaèdres MoO_6 ou WO_6 et d'un octaèdre central (XO_6). Ces unités sont liées entre-elles par les arêtes et les sommets, conduisant à un arrangement planaire de symétrie D_{3d} . [13]

Les POMs de Wells-Dawson (Figure 1.2d) : La structure de Wells-Dawson, ou l'anion dimérique (18:2) 9-tungstophosphate, a été suggéré par Wells en 1945 sur la base des principes de Pauling et de la structure de Keggin, montrée pour le complexe 12-tungstophosphate. [14] En 1953, Dawson a utilisé la diffraction des rayons X pour confirmer les positions des atomes de tungstène (W) dans la structure $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ postulée par Wells. [15]

Les POMs de Keggin (Figure 1.2b) : Parmi les hétéropolyanions, les POMs à structure de Keggin (composition M:X = 12:1) sont les plus utilisés en raison de leur stabilité, de leur disponibilité commerciale, de leur faible coût et aussi en raison de leurs propriétés chimiques intéressantes. Ils sont construits généralement par l'arrangement de 12 atomes métalliques M (M = V, Nb, Ta, Mo, W) autour d'un seul hétéroatome X (X = P, As, Si, Ge). Il est à noter que le premier POM a été découvert par Berzelius en 1826, sous la forme d'un précipité jaune, lors de l'ajout d'un excès de molybdate d'ammonium à l'acide phosphorique. Ce POM est un hétéropolyanion ayant une structure de Keggin, maintenant connu comme étant $(NH_4)_3[PMo_{12}O_{40}]_{aq.}$, avec une composition 12:1. [16] Cependant, cette structure n'a été déterminée qu'en 1933 par Keggin lorsqu'il a caractérisé le $H_3[PW_{12}O_{40}].5H_2O$ par diffraction des rayons X. [17] Dans ce type de cluster, l'hétéroatome X est lié à quatre atomes d'oxygène pour former un tétraèdre et chaque atome métallique est lié à six atomes d'oxygène pour former des octaèdres. L'assemblage de trois octaèdres forme une triade $\{M_3O_{13}\}$. En résumé, cette structure implique quatre triades $\{M_3O_{13}\}$, composées de 12 octaèdres (MO_6) liés par les arêtes et par les sommets à 1 tétraèdre central (XO_4) (Figure 1.2b). La présence de trois axes de symétrie dans la structure de Keggin donne diverses rotations possibles, ce qui conduit à la formation de plusieurs isomères. La façon la plus simple d'imaginer leur formation est de choisir une triade et de la faire pivoter dans le sens des aiguilles d'une montre d'un angle de 60 degrés autour de son atome Oa. Cette opération appliquée à des triades consécutives donne les cinq isomères de la structure de Keggin, abrégés par des lettres grecques et représentés sur la Figure 1.3. [18]

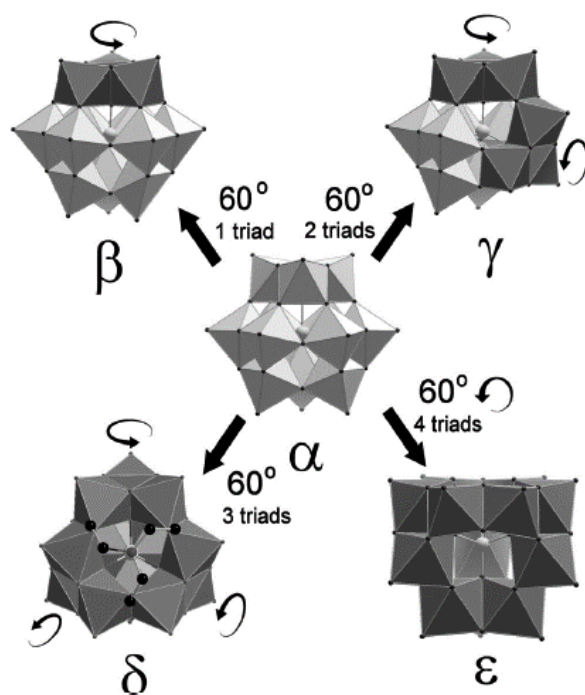


Figure 1.3. Les cinq isomères différents de la structure de Keggin obtenus suite à la rotation de 60° de l'unité M_3O_{13} . [18]

Le traitement de POMs de type Keggin avec des solutions alcalines dans des conditions expérimentales appropriées (pH, température, concentration) conduit à la perte d'un ou de plusieurs centres métalliques. Cela donne des espèces de POM lacunaires dont la structure appartient encore à la série de Keggin. [19] Par exemple, les deux espèces lacunaires XM_9 et XM_{11} , qui sont formées par la dégradation de la structure XM_{12} de Keggin, sont relativement stables et largement utilisées. [20] Les POM lacunaires de Keggin peuvent réagir avec des métaux de transition (Fe^{III} , Mn^{II} , Co^{II} , Ni^{II} , Zn^{II}) ou d'autres éléments ayant des propriétés proches (W^{VI} , Mo^V , V^V) pour éliminer les sites vacants et former des POM de Keggin substitués. [19, 21]

2.3. Propriétés et applications principales des POMs

La diversité dans la taille, la composition, la charge ainsi que la structure des POMs confère à ces clusters de nombreuses propriétés. Par exemple, la plupart des POMs sont solubles dans les milieux aqueux et se comportent comme des acides forts. [22] Kulikov et Khozhevnikov [23, 24] ont mesuré les constantes d'acidité de Hammett de solutions concentrées des hétéropolyacides $H_3PW_{12}O_{40}$ et $H_4SiW_{12}O_{40}$ de type Keggin pour des mélanges d'eau avec du dioxane aqueux à 40% dans un certain volume d'acide acétique à 94.5%. Les auteurs ont trouvé que l'acidité de $H_3PW_{12}O_{40}$ est plus forte que celle de $HClO_4$ ou H_2SO_4 . Grâce à ce résultat, les POMs sont utilisées comme catalyseurs acides dans des réactions catalytiques homogènes à la

place des acides minéraux tels que H_2SO_4 et H_3PO_4 . Par ailleurs, certaines études ont également rapporté l'acidité potentielle des POMs à l'état solide. [3, 25]

Une autre propriété intéressante des POMs, et plus précisément des structures de Keggin et de Dawson, est la grande stabilité de leur état d'oxydation et de réduction, en plus de leur capacité à transférer plusieurs électrons. [26] Par exemple, en fonction du solvant utilisé, le groupe phosphomolybdate de la structure de Keggin peut facilement accepter 6 électrons sans changer sa géométrie moléculaire. Ce processus se produit via trois réactions séparées de transfert d'électrons rapide et réversible dans lesquelles trois atomes de Mo (VI) sont réduits en Mo (IV). [26] Ces clusters peuvent donc être utilisés comme catalyseur pour des réactions d'oxydation. Ils peuvent également servir comme réservoir d'énergie dans des condensateurs électrochimiques et des batteries lithium-ion. [27]

Les polyoxométallates présentent aussi des applications dans le domaine de la chimie verte. Ils ont été utilisés dans un procédé de blanchiment de la pâte de bois sans chlore, [28] et aussi pour la décontamination de polluant organiques et inorganiques dans les eaux aquatiques. [29] De plus, les POMs ont montré de nombreuses propriétés biologique et médicinale intéressantes, telles que des activités antitumorales (Figure 1.4), antibactériennes et antivirales. [30]

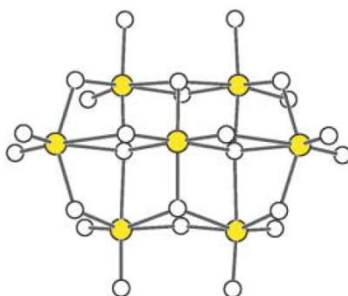


Figure 1.4. Structure du POM $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ qui a montré une puissante activité antitumorale contre le cancer du sein humain MX-1, le sarcome Meth-A et l'adénocarcinome MM46 in vivo. [30c]

Les propriétés des POMs en font de ces derniers donc de bons candidats dans plusieurs domaines de recherche. Cependant, leur application en catalyse reste de loin le principal domaine d'étude et le secteur le plus répandu dans la chimie des polyoxométallates.

2.4. Les polyoxométallates en catalyse

2.4.1. Catalyseurs acides

Les polyoxométallates présentent une forte acidité de Brønsted pouvant être mise à profit dans des processus de catalyse acide. Malgré leur importante variété, les POMs les plus utilisés sont les hétéropolyacides $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ (PW) et $\text{H}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$ (SiW) présentant la structure de

Keggin. [3] En effet, ces structures sont stables et commercialement disponibles. D'autres structures, telles que la structure de Dawson $H_{2x}[X_2M_{18}O_{62}]$ et les structures lacunaires dérivant des anions de Keggin, peuvent également être utilisées comme catalyseurs. L'activité relative des POMs en catalyse acide dépend principalement de leur degré d'acidité. D'autres propriétés telles que leur potentiel d'oxydation et leur stabilité thermique sont également importantes.

Les hétéropolytungstates sont les catalyseurs les plus utilisés grâce à leur forte acidité, leur stabilité thermique et leur faible potentiel d'oxydation. Cependant, le problème majeur de ces composés lorsqu'ils sont utilisés en catalyse homogène reste le recyclage. Leur prix étant plus élevé que les acides minéraux classiques, il est essentiel de pouvoir les recycler afin de les réutiliser. Cependant, leur récupération est difficile, et ce n'est que pour quelques réactions en catalyse homogène que ces composés sont recyclés, comme par exemple dans le cas de l'hydratation des oléfines. L'hydratation du propène [31] représente le premier procédé commercial basé sur la catalyse acide en présence des POMs. Un autre exemple est l'hydratation de l'isobutène, catalysé par le $H_4[SiW_{12}O_{40}]$, qui a été utilisée pour séparer l'isobutène des chaînes hydrocarbonées en C_4 lors des opérations de craquages. [3] Le mécanisme de cette réaction est présenté dans le Schéma 1.1. Ce procédé permet effectivement la récupération de l'acide silicotungstique en fin de réaction.

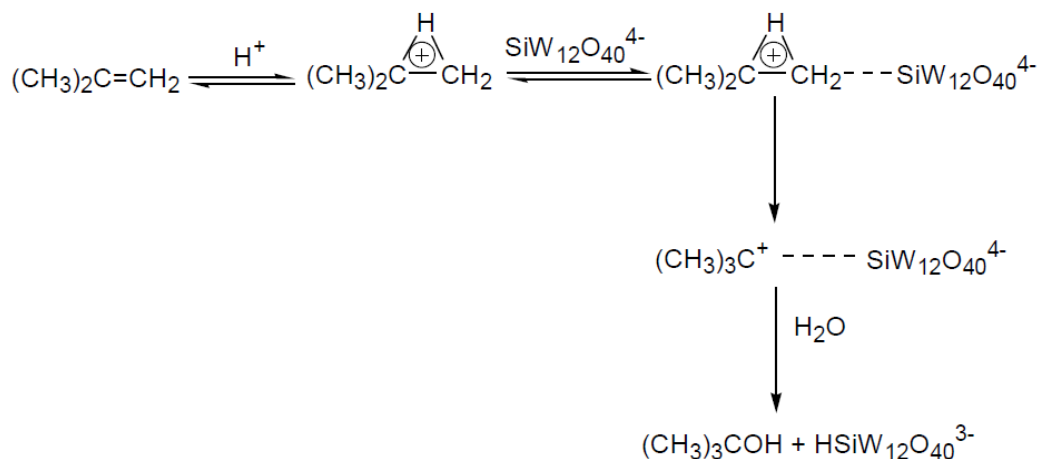


Schéma 1.1. Mécanisme de l'hydratation des oléfines.

Le POM a également été utilisé en tant que catalyseur acide efficace dans d'autres réactions, comme la décomposition de l'isobutylpropionate décrite par Misono et al., présentée sur le Schéma 1.2.

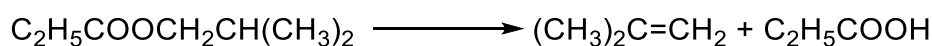
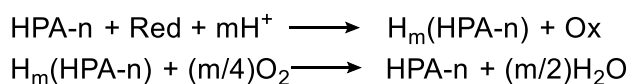


Schéma 1.2. Décomposition de l'isobutylpropionate.

Dans cette réaction les POMs sont 60 à 100 fois plus actifs que H_2SO_4 ou bien l'acide p-toluenesulfonique (TsOH). L'activité est dans l'ordre suivant : $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} > \text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} > \text{H}_4\text{GeW}_{12}\text{O}_{40} > \text{H}_5\text{BW}_{12}\text{O}_{40} > \text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62} > \text{H}_5\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}$. [3]

2.4.2. Catalyseurs d'oxydation

La présence de groupements M-O dans la structure des POMs leur confère des propriétés oxydantes importantes et permet à ces clusters d'agir en tant que catalyseur dans plusieurs réactions d'oxydation en phase liquide ou gazeuse. [3] En phase liquide, la réaction peut se faire de façon homogène [32] ou dans un milieu biphasique. Les oxydants les plus utilisés dans ces réactions sont le dioxygène, le peroxyde d'hydrogène et les peroxydes d'alkyles. Il est à noter que les propriétés redox des POMs de Keggin purement tungstique ou molybdique peuvent être améliorées par l'incorporation d'autres métaux de transition dans leurs structures (par exemple, du Vanadium). Les hétéropolyanions à addenda mixte de type Keggin $\text{PMo}_{12-n}\text{VnO}_{40}^{(3+n)-}$ (HPA-n) sont les plus utilisés pour l'oxydation aérobie en phase liquide. Généralement, les réactions catalysées par HPA-n passent par le mécanisme redox suivant :



Parmi les réactions d'oxydation catalysées par ce type de POM, Neumann et al. [33] ont montré que des hydrocarbures pouvaient être déshydrogénés très efficacement avec HPA-2 dans un mélange de $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$ et tétraglyme, comme reporté sur le Schéma 1.3.



Schéma 1.3. Déshydrogénations du 9,10-dihydroanthracène, catalysé par HPA-2.

Une grande variété de composés oxygénés, comme les aldéhydes, les cétones, les phénols, etc., peuvent être oxydés avec HPA-n dans des conditions douces avec de très bons rendements. Le clivage oxydatif des cétones cycliques, rapporté par Brégeault et al. [34] sur le Schéma 1.4, en est un exemple.

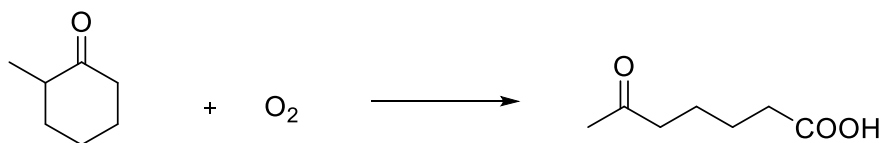


Schéma 1.4. Clivage de 2-méthyle cyclohexanone, catalysé par HPA-4 en solution aqueuse.

Les POMs les plus utilisés en catalyse d'oxydation par le peroxyde d'hydrogène sont les POMs à base de molybdène et de tungstène. Ces composés ont montré leur efficacité dans de nombreuses réactions d'oxydation telles que l'époxydation des oléfines, l'oxydation des alcools, des glycols, des phénols et des sulfures. [2, 3, 35] Un exemple de réaction d'oxydation des dibenzothiophènes, catalysé par les POM de Keggin ($H_3PW_{12}O_{40}$ et $H_3PMo_{12}O_{40}$), est présenté sur le Schéma 1.5. [36] Les POMs peroxo ont été identifiés comme étant les intermédiaires actifs lors de ces réactions. [37]

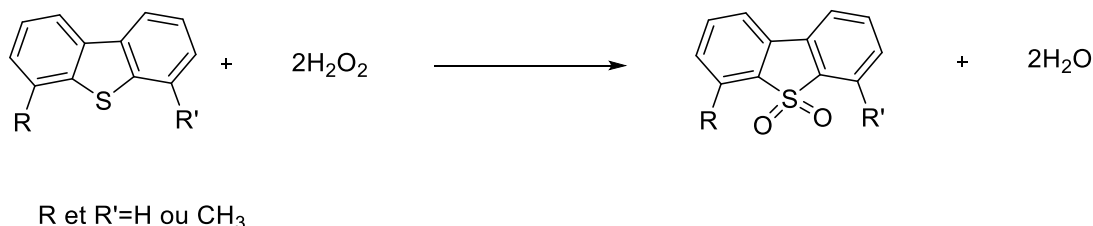


Schéma 1.5. Réaction d'oxydation des dibenzothiophènes.

Récemment, Heravi et al ont exploré l'utilisation de plusieurs POMs pour l'oxydation de sulfures en sulfoxydes dans la dernière étape de synthèse de l'oméprazole (Schéma 1.6), un médicament présentant une activité inhibitrice de la pompe à protons. Ils ont montré que cette méthode est efficace en utilisant le peroxyde d'hydrogène comme oxydant à température ambiante. Parmi les POM utilisés, $H_3PW_{12}O_{40}$ a montré la meilleure activité. [38]

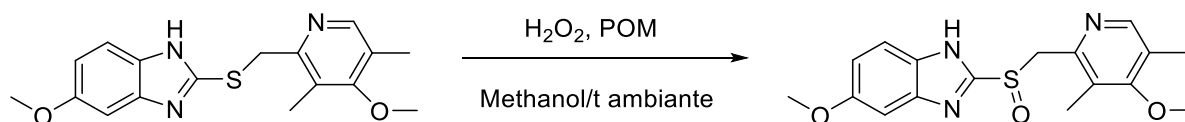


Schéma 1.6. Synthèse de l'oméprazole.

Il a été montré que dans ces réactions d'oxydation par H_2O_2 , il y avait une décomposition du POM de Keggin $H_3PM_{12}O_{40}$ (M:W ou Mo) pour former d'autres espèces plus actives, et notamment l'espèce de Venturello qui a été découverte parallèlement par les groupes de Venturello et de Ishii.

Le système de Venturello

Dans ce système, l'espèce active est formée à partir d'acide tungstique et d'acide phosphorique, en présence d'un agent de transfert de phase et de peroxyde d'hydrogène, dans des solvants tels que le benzène ou le 1,2-dichloroéthane. [37] Les agents de transfert de phase sont généralement des ammoniums quaternaires à longues chaînes alkyles, tels que le chlorure de méthyle trioctylammonium (Aliquat 336), le chlorure de diméthyle[diocadecyl (75%) + dihexadecyl (25%)]ammonium (Arquad HT) ou le chlorure de phosphonium (chlorure de

hexadecyltributyl-phosphonium). Cette espèce est active dans le cas de l'époxydation d'alcènes dans un système biphasique, comme reporté sur le Schéma 1.7.

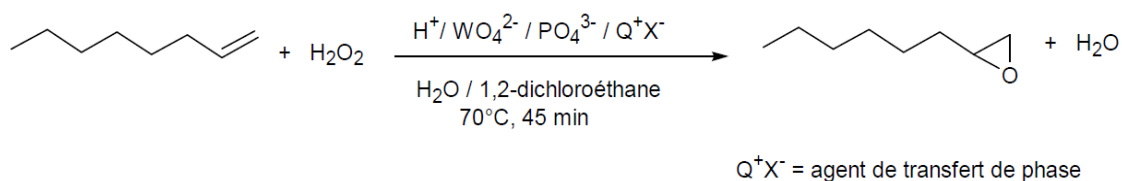


Schéma 1.7. Epoxydation du 1-octène avec le système de Venturello.

En 1985, le groupe de Venturello a isolé et caractérisé ce cluster tri-anionique $\{\text{PO}_4[\text{W}(\text{O})(\text{O}_2)_2]_4\}^{3-}$ par diffraction des rayons X. [37a] Le tetrahexylammonium tetra(diperoxotungsto)phosphate $[(\text{C}_6\text{H}_{13})_4\text{N}^+]_3 \{\text{PO}_4[\text{W}(\text{O})(\text{O}_2)_2]_4\}^{3-}$ contient à la fois des ligands oxo terminaux (η^2) et peroxy pontants ($\eta^2:\eta^1$). L'anion $[\text{PW}_4\text{O}_{24}]^{3-}$, reporté sur la Figure 1.5. est de symétrie C_2 et est constitué de quatre bipyramides pentagonales distordues $\text{W}(\text{O}_2)_2\text{O}_3$ reliés par un tétraèdre central PO_4 .

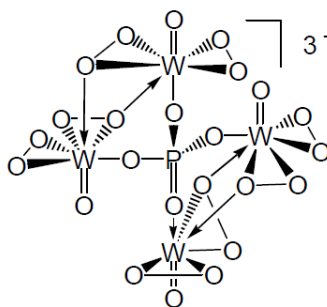


Figure 1.5. Anion $\{\text{PO}_4[\text{W}(\text{O})(\text{O}_2)_2]_4\}^{3-}$.

Le système d'Ishii

Ishii et al. ont étudié l'oxydation d'une grande variété de substrats organiques comme les alcènes et les alcools allyliques, en milieu homogène ou biphasique, en présence des hétéropolyacides $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ et $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ avec du peroxyde d'hydrogène et du chlorure de cetylpyridinium $[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3]\text{Cl}^-$ comme agent de transfert de phase. [39] Ils ont proposé le mécanisme présenté dans le Schéma 1.8 pour cette réaction. [39a]

L'espèce catalytique formée lors de ces réactions a ensuite été étudiée par d'autres groupes. Par exemple, au début des années 90, Csanyi et Jaky [40] ont montré que lorsque l'on faisait interagir les POM acides $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ et $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ avec un excès de peroxyde d'hydrogène, dans un système biphasique en présence d'un agent de transfert de phase, ils se décomposaient pour former respectivement les complexes peroxy tri-anioniques :

$\{\text{PO}_4[\text{W}(\text{O})(\text{O}_2)_2]_4\}^{3-}$ et $\{\text{PO}_4[\text{Mo}(\text{O})(\text{O}_2)_2]_4\}^{3-}$. Ils ont suggéré que ces complexes étaient les espèces catalytiquement actives de ces réactions.

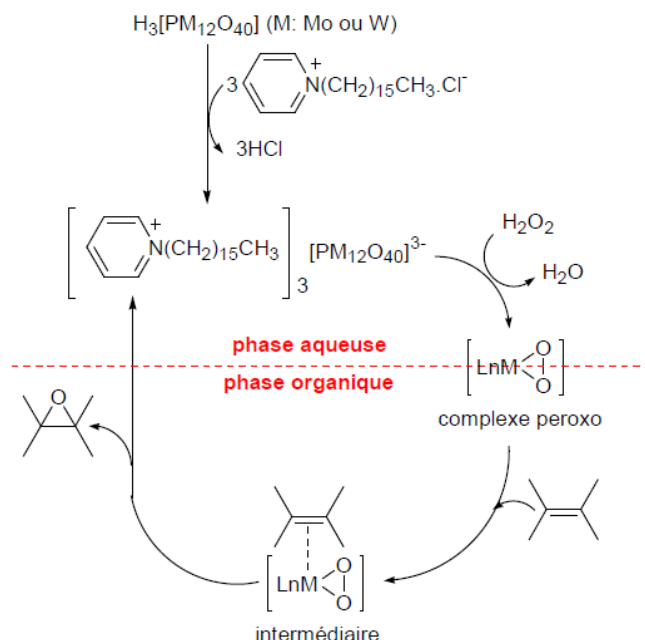


Schéma 1.8. Mécanisme d'Ishii.

2.5. Les polyoxométallates supportés

Pour certaines applications il est parfois nécessaire de modifier les propriétés du POM et notamment sa structure.

2.5.1. POM supporté : application en catalyse homogène

Pour utiliser les POMs comme catalyseur homogène il faut les rendre soluble dans le milieu réactionnel. La plupart des sels alcalins des POMs présentent une faible solubilité dans les solvants organiques communs. Pour augmenter leur solubilité dans les milieux organiques, il est nécessaire de remplacer le cation alcalin par un cation organique par interaction électrostatique. La majorité des POMs sont des anions, il est donc facile de remplacer le cation par simple échange de cations, sans modifier la structure du POM. C'est par cette même approche que les POMs sont greffés sur des supports. [41] Dans ce contexte, de nombreux substrats organiques cationiques ont été utilisés en tant que contre-ions pour les POMs. [42] Par exemple, des cations dendritiques ont été utilisés efficacement pour rendre les POMs solubles dans des solvants organiques. La présence de ces cations dendritiques apporte de nouvelles propriétés au POM, comme la solubilité dans les solvants organiques, l'efficacité catalytique, la stabilité ainsi que la capacité de recyclage. [43] La Figure 1.6 montre un exemple

de cette famille de DENDRIPOM qui a été développée par Nlate et al. [44] Ces DENDRIPOMs ont été utilisés comme catalyseurs recyclables dans une variété de réactions d'oxydation des sulfures et des alcènes dans des milieux biphasiques.

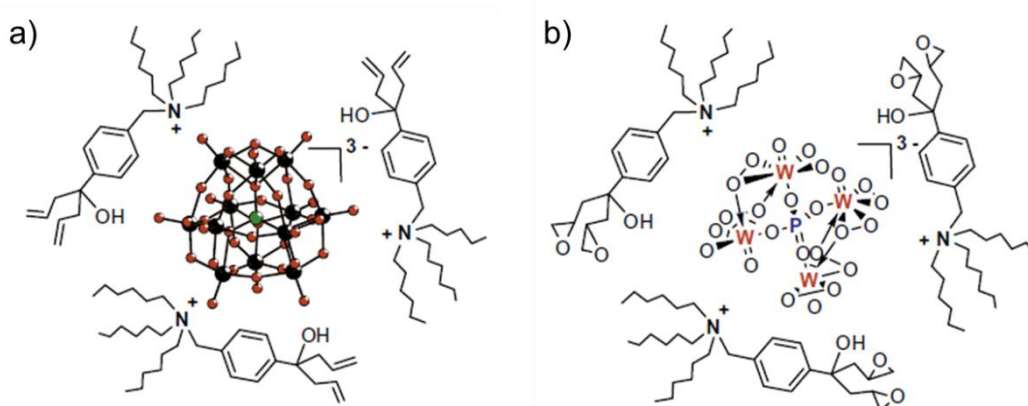


Figure 1.6. Système dendritique (diallyl carbinol benzyl ammonium dendron) encapsulant les POMs a) Keggin [PW₁₂O₄₀]³⁻ et b) Venturello [PW₄O₂₄]³⁻.

2.5.2. POM supporté : application en catalyse hétérogène

Les POMs peuvent aussi être utilisés pour des applications en catalyse hétérogène. Pour cela, il est nécessaire de les fixer sur un support solide avec une surface spécifique élevée (la surface spécifique des POM non supportés est généralement faible, de l'ordre de 1-10 m² g⁻¹). [25] Différents supports ont été utilisés pour la préparation de ces matériaux à base de POM, dont les plus appropriés sont les substances acide ou neutre comme la silice (SiO₂), le charbon actif et les résines acides échangeuses d'ion. Le support le plus fréquemment utilisé est la silice. [25, 45] La silice peut être amorphe (gel de silice, nanoparticules de silice) [46] ou bien mésoporeuse. [46a, 47] La fixation des POMs sur ces surfaces peut se faire en suivant diverses stratégies, comme l'imprégnation, le greffage sur des surfaces fonctionnalisées par des groupements amines, la coordination du POM à la surface de la silice par des liaisons datives, [48] l'incorporation des POMs dans une matrice de silice poreuse par la méthode sol-gel, et à un degré moindre, par un greffage covalent à la surface de la silice.

i. L'imprégnation

La technique d'imprégnation humide est une technique simple et facile pour la préparation des polyoxométallates supportés sur la silice. [49] Les molécules de POM peuvent être introduites dans les canaux de la silice mésoporeuse ou bien fixées à la surface suite à l'interaction avec les groupements Si-OH par des liaisons hydrogène [50]. Les matériaux de silice mésoporeuse ont une grande surface et une grande taille de pores. Les POMs fixés sur

ces supports sont hautement dispersés et ont une forte densité de sites acides de Brønsted dans les canaux de la silice. [51] Il a été démontré que ces matériaux sont des catalyseurs efficaces dans plusieurs réactions hétérogènes telles que Friedel-Crafts, la déshydratation, la condensation aldolique, les réactions d'oxydation... Cependant, malgré ces avantages cette technique reste très dépendante du solvant et, dans la majorité des cas, le détachement d'une grande quantité de POMs est observé après la réaction catalytique. [52]

ii. Le greffage électrostatique

Le greffage des POMs sur une surface fonctionnalisée avec des groupements amines est la stratégie la plus utilisée, à cause de la nature anionique des POMs qui peuvent former des liaisons électrostatiques avec une surface chargée positivement. Comme rapporté par Vansant et al. [53], la surface de silice peut être modifiée avec des aminoalcoxysilanes. Les POMs et les groupes aminés basiques à la surface forment l'hybride $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_3^+\text{POM}^{n-}$, comme représenté sur le Schéma 1.9. [54]

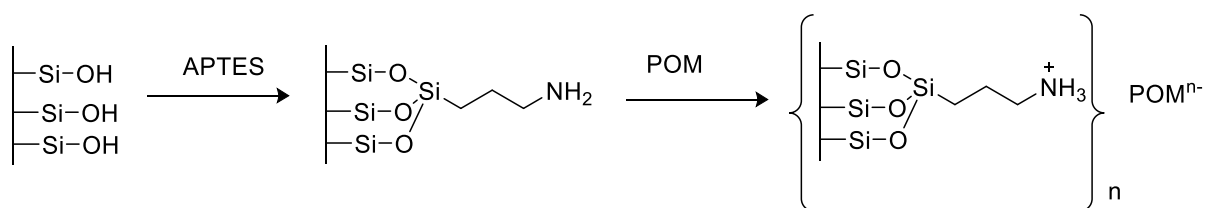


Schéma 1.9. Fonctionnalisation de la surface de la silice avec l'APTES (3-aminopropyltriéthoxysilane) et fixation du POM acide.

Plusieurs systèmes hybrides ont été préparés par cette méthode, en changeant le type de POM et la nature de la silice. [46b, 55] Ainsi, des POM de type Keggin et Preyssler ont été greffés sur de la silice mésoporeuse (SBA-15 et MCM-41) modifiée par du 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES). Les hybrides ainsi formés ont été utilisés comme catalyseurs hétérogènes dans l'estérification du *n*-butanol avec de l'acide acétique. La conversion du *n*-butanol, obtenue par utilisation de ces catalyseurs POM greffés électrostatiquement, était inférieure à celle obtenue avec les hybrides POM préparés par la méthode d'impregnation, en raison de la faible quantité en POM. Cependant, les catalyseurs greffés montrent une meilleure stabilité dans les conditions réactionnelles utilisées. [55a,b].

iii. Encapsulation du POM dans la silice par la technique sol-gel

La préparation de matériaux à base de POM supportés sur la silice peut également se faire suite à l'incorporation de ces clusters dans une matrice de silice par la méthode sol-gel (polymérisation d'un précurseur de silice hydrolysé autour des POMs). Les POMs peuvent être fortement immobilisés dans la matrice de silice comme le montre l'étude faite par Long et al.,

dans laquelle ils comparent les matériaux formés par sol-gel par rapport aux matériaux préparés par imprégnation. [56 f] (Figure1.7)

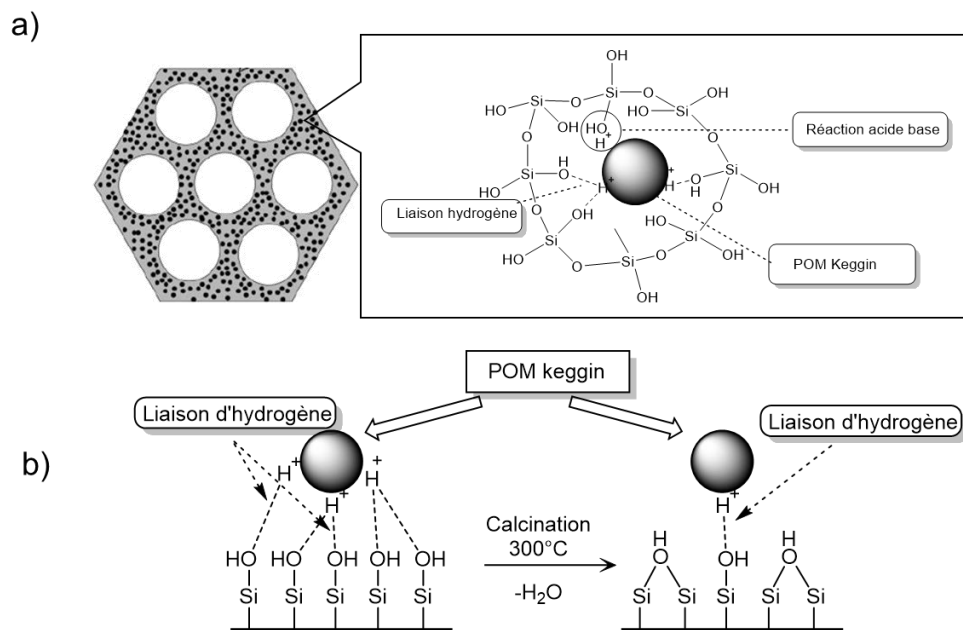


Figure 1.7. Modèle schématique a) de l'interaction des espèces de silicium avec des hétéropolyanions dans des conditions fortement acides pendant la préparation de POM de Keggin encapsulés dans la matrice de silice b) de l'interaction des groupes hydroxyles de silicium terminaux de la silice mésoporeuse (SBA-15) avec des hétéropolyanions pendant la préparation du POM Keggin supporté par SBA-15.

La méthode de sol-gel conduit alors à la formation de matériaux insolubles, thermiquement stables et facilement recyclables. Il a été remarqué que l'incorporation des molécules de POM conduit à une diminution de la taille des pores et de la surface spécifique. [56] Ces catalyseurs hétérogènes ont montré leur efficacité dans les réactions d'estérification, de déshydratation d'aldéhydes [56 a,b,c,d,f] et les réactions d'oxydation. [56 e]

iv. Greffage covalent

Il existe aussi dans la littérature quelques exemples de greffage covalent des polyoxométallates à la surface de la silice. Les POMs utilisés pour ces greffages sont des POMs lacunaires modifiés, comme le montre la Figure 1.8, qui peuvent réagir avec la silice par la méthode sol-gel [57] ou en formant des liaisons chimiques avec une surface fonctionnalisée (liaison amide, par exemple). [58] Les matériaux hybrides obtenus par cette méthode sont très stables et efficaces comme catalyseur pour les réactions d'époxydation. Cependant, le principal inconvénient de cette stratégie de greffage réside dans le nombre très limité de POM lacunaires qui peuvent être modifiés et incorporés dans les matrices de silice. [59]

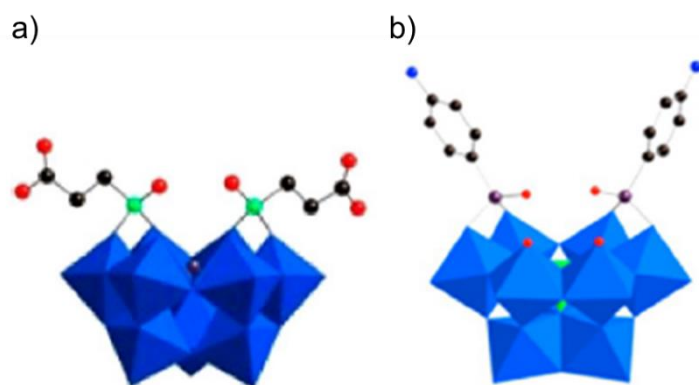


Figure 1.8. Représentation structurale des anions a) POM-CO₂H et b) POM-NH₂. Les polyèdres WO₆ et PO₄ sont représentés respectivement en bleu et en vert. Les atomes As, P, N, O et C sont représentés respectivement en prune, vert, bleu, rouge et noir. [58]

3. La chiralité dans la chimie des POMs

3.1. La chiralité

La chiralité (du grec *ch[e]ir* : main) est une importante propriété d'asymétrie dans divers domaines des sciences. Un objet ou un système est appelé chiral s'il diffère de son image à travers un miroir. De tels objets se présentent alors sous deux formes qui sont images l'une de l'autre à travers un miroir, et ces paires d'images sont appelées énantiomorphes (du grec *formes opposées*) ou, en se référant à des molécules, des énantiomères, illustrés par la Figure 1.9. Un objet non-chiral est appelé achiral.

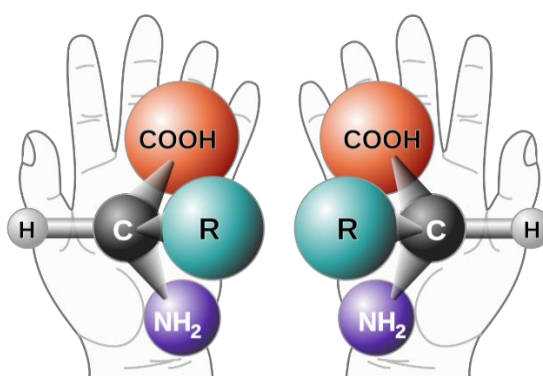


Figure 1.9. Deux énantiomères de la structure générique d'un acide aminé chiral.

La chiralité joue un rôle primordial dans le monde du vivant. Elle est liée à toute forme de vie. Elle peut être observée chez les plantes, les animaux et au niveau du corps humain, mais dans la majorité des cas sous une seule forme énantiomérique comme pour les acides aminés, les peptides, les enzymes, les glucides et les acides nucléiques (ADN et l'ARN). Même les

récepteurs des cellules qui jouent un rôle important dans la machinerie cellulaire sont chiraux. La chiralité représente donc un phénomène remarquable que l'on retrouve quotidiennement dans la vie, et qui est devenue de plus en plus important dans de nombreux domaines, tels que les médicaments, l'industrie chimique et l'analyse clinique. [60] Les deux énantiomères d'une molécule chirale peuvent se comporter différemment vis-à-vis du corps ou de l'environnement ; ils peuvent être des produits métaboliques totalement différents dans le corps en étant des marqueurs de différentes cibles.

3.2. Les polyoxométallates chiraux

En 2008, Lacôtes et al. ont publié une revue sur la chiralité dans la chimie des POMs. [4] Ensuite, en 2013 une autre revue décrivant les matériaux à base de polyoxométallates chiraux et leurs applications a été publiée par Lan et al. [61]

La chiralité des POMs peut se manifester de trois manières différentes : la première manière est la résolution spontanée, qui consiste à former des arrangements stéréogéniques à l'état solide ou au niveau supramoléculaire, à partir d'espèces achirales. La deuxième manière correspond à une chiralité provenant des propriétés intrinsèques de la structure polymétallique du POM (différences entre les longueurs de liaisons, présences de lacunes, structure primaire chirale). La troisième manière consiste à associer le POM à des ligands chiraux.

3.2.1. Chiralité et résolution spontanée

Cette approche est basée sur l'utilisation de ligands achiraux et une résolution spontanée sans aucun auxiliaire chiral, pour donner des conglomerats. Ces derniers sont des mélanges racémiques de cristaux chiraux, dans lesquels chaque cristal est énantiopur, car il cristallise dans un groupe spatial chiral. La résolution spontanée (ségrégation des énantiomères pendant la cristallisation) a été rapportée pour la première fois par Louis Pasteur en 1848 quand il a séparé manuellement les cristaux gauche et droit de tartrates d'ammonium et de sodium. [62]

Dans le domaine de la chimie des polyoxométallates, Hill et al. ont été les premiers à rapporter la séparation de deux énantiomères de $[\text{Hf}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{10-}$ par résolution spontanée. [63] Cette méthode a ensuite été utilisée par plusieurs autres chercheurs pour la préparation de POM chiraux. [64] En 2010, Wei et al. ont travaillé sur un système formé de deux types de POM, Lindqvist et Anderson, liés par liaisons covalentes grâce à un ligand organique bifonctionnel. Ces hybrides organique-POM s'auto-assemblent pour former des « nanotiges » chirales, comme le montre la Figure 1.10. Les deux nanostructures énantiopures ont été isolées par résolution spontanée, par cristallisation en absence de toute influence chirale externe. Les

auteurs pensent que la chiralité au niveau des « nanotiges » provient des POM volumineux et lourds qui empêchent la rotation de la liaison C-N. [65]

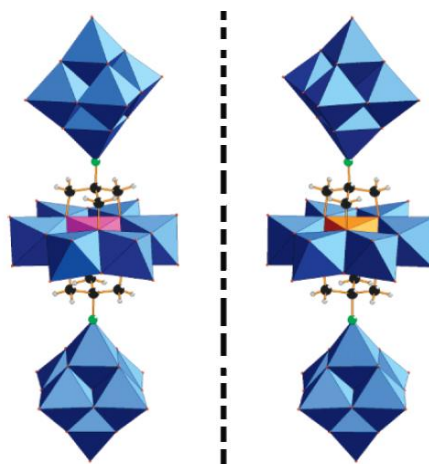


Figure 1.10. Cluster anionique: (+)-[Mo₆O₁₈NC(OCH₂)₃Mn^{III}Mo₆O₁₈(OCH₂)₃CNMo₆O₁₈]⁷⁻ (gauche) et (-)-[Mo₆O₁₈NC(OCH₂)₃Fe^{III}Mo₆O₁₈(OCH₂)₃CNMo₆O₁₈]⁷⁻ (droite). [65]

Récemment en 2016, An et al. [66] ont rapporté la formation de deux structures chirales en forme de feuille, à partir de polyoxomolybdates fonctionnalisés par des acides aminés, [Na(H₂O)₂] [Na(H₂O)₃] [MMo₆O₂₁(O₂CCH₂NH₃)₃] 2.5H₂O (M = Te ou Se, O₂CCH₂NH₃ = glycine). Ces structures ont été formées par résolution spontanée. Les polyoxoanions fonctionnalisés par la glycine représentent les « briques » de la structure chirale, liées par les cations alcalins Na⁺ (Figure 1.11). La rupture de la symétrie dépend dans ce cas principalement de la fixation de la glycine et du cation Na⁺ aux polyoxométallates par des liaisons covalentes. Ce groupe a également synthétisé 5 hybrides à base de (4-H₂pya)₄[M(H₂O)₆]⁻ [Co₂Mo₁₀H₄O₃₈]·5H₂O (M = Co, Ni, Cu, Zn, Cd) (4-Hpya = 3-(4-pyridyl)acrylic acid). [67] Ces composés cristallisent dans un groupe spatial chiral par résolution spontanée grâce à la présence de différents métaux pour donner un conglomérat de cristaux énantiopurs.

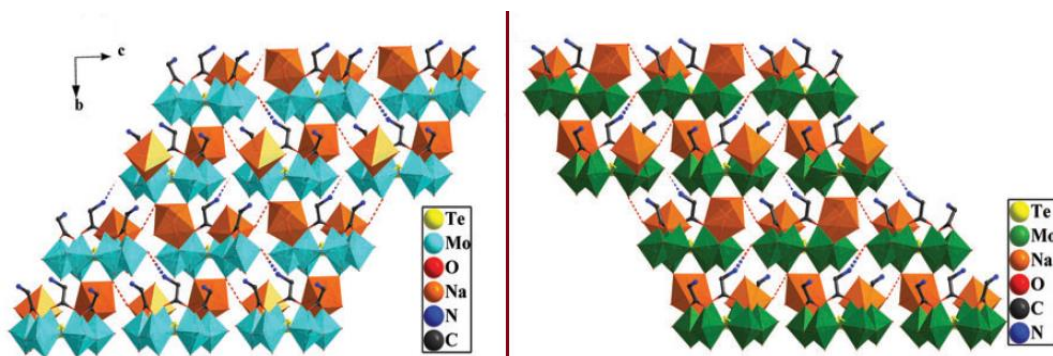


Figure 1.11. Structure supramoléculaire chirale des deux énantiomères de [Na(H₂O)₂] [Na(H₂O)₃] [TeMo₆O₂₁(O₂CCH₂NH₃)₃] 2.5H₂O. [66]

3.2.2. Polyoxométallates à structure chirale

Le premier POM à structure chirale décrit dans la littérature est le $[\text{P}_6\text{W}_{18}\text{O}_{79}]^{20-}$. Il a été rapporté en 1988 par Fuchs (sel de Na^+) [68] et ultérieurement par Acerete en 1990 (sel de Na^+/H^+). [69] Il présente une forme hélicoïdale comme le montre la Figure 1.12. La chiralité de ce polyoxotungstate provient de sa structure dissymétrique. Il est composé de deux fragments $[\text{PW}_8\text{O}_{33}]^{13-}$ liés par un groupement central $[\text{P}_4\text{W}_2\text{O}_{21}]$. Le produit est obtenu sous forme racémique. Pour mettre en évidence la chiralité de ce POM, Acerete a utilisé la spectroscopie de RMN du tungstène. Le spectre du $[\text{P}_6\text{W}_{18}\text{O}_{79}]^{20-}$ montre alors neuf signaux qui se dédoublent lors de l'addition de *L*-lysine.HCl, indiquant la formation de diastéréoisomères.

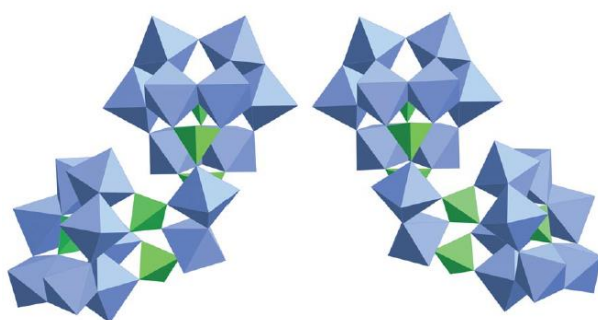


Figure 1.12. Les deux énantiomères du $[\text{P}_6\text{W}_{18}\text{O}_{79}]^{20-}$ en forme hélicoïdale. [69]

La chiralité des POMs peut provenir aussi des propriétés intrinsèques de leur structure, comme dans le cas des composés comportant des liaisons de différentes tailles ou dans le cas des composés lacunaires.

En 1976, Pope et d'Amour ont signalé la présence d'une dissymétrie dans certaines structures de polymolybdates, due à l'alternance des longueurs de liaison (courtes et longues) Mo-O. [70] En effet, une analyse de la structure du $[\alpha\text{-P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ par rayons X montre que les longueurs de liaison Mo-O alternent régulièrement entre des liaisons courtes (environ 1.80 Å) et liaisons longues (environ 2.05 Å), supprimant ainsi les plans de symétrie, pour obtenir une structure chirale (Figure 1.13.). Deux ans après, Pope a résolu le mélange racémique de ce POM chiral dans une solution organique en ajoutant du *L*-brucine ou du *D*-cinchonine, pour obtenir les deux énantiomères (+) et (-). En effet, l'ammonium chiral forme une paire d'ions avec l'un de ces deux énantiomères du POM, conduisant à la conversion de l'énantiomère le moins favorable en celui le plus favorable. Trois molécules de *L*-brucine par molécule de POM semblent suffisantes pour induire une conversion totale du mélange racémique en un seul énantiomère. [71]

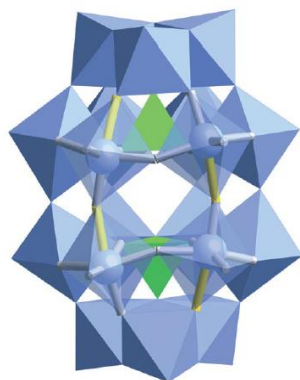


Figure 1.13. Structure de $[\alpha\text{-P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$: les liaisons Mo-O-Mo les plus longues apparaissent en jaune. [70]

Certains POM chiraux peuvent être générés par l'élimination de plusieurs atomes métalliques de leurs structures, conduisant à des POM lacunaires. Si l'endroit vacant est en dehors d'un plan de symétrie, la structure devient chirale. Les exemples les plus marquants sont les ions monolacunaires de Keggin $[\beta_2\text{-XW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ ($\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}$) et de Dawson $[\alpha_1\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$. Le dérivé de Dawson monolacunaire $[\alpha_1\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$ a été étudié par le groupe de Lacôte. En 2006, ils ont rapporté une nouvelle variété d'hybrides formés à partir de $[\alpha_1\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$ et d'ion lanthanide incorporé dans la lacune de la structure du POM (Figure 1.14). [72] L'acidité de Lewis de ces lanthanides a permis d'utiliser ces POMs comme catalyseur pour des réactions de Diels-Alder. [73] La coordination des lanthanides avec le POM lacunaire diminue cette acidité, sans influencer l'efficacité de ces catalyseurs du point de vue de leur sélectivité et diastéréosélectivité.

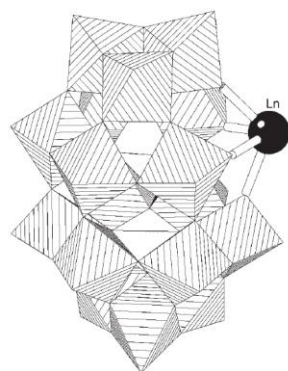


Figure 1.14. Lanthanide complexé à $[\alpha_1\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$: l'ion Ln^{3+} est coordonné au site vacant de la structure lacunaire de Dawson et possède quatre ou cinq sites de coordination libres. [72]

En 2007, Kortz et al. ont préparé une famille de silicotungstates contenant un ion lanthanide avec la formule $[\text{Ln}(\beta_2\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39})]^{13-}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Yb}, \text{Lu}$). Ces composés se stabilisent en forme de dimères, comme illustré sur la Figure 1.15. [74] Puisque chaque POM lacunaire $[\beta_2\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ est chirale, les dimères formés peuvent être soit homochiraux (paire

d'énantiomère), ou hétérochiraux (mésomère). Dans ce contexte, la taille des ions lanthanides pontants joue un rôle crucial, les ions les plus gros (La^{3+} et Ce^{3+}) favorisent une configuration homochirale alors que les plus petits ions (Yb^{3+} et Lu^{3+}) favorisent une configuration hétérochirale.

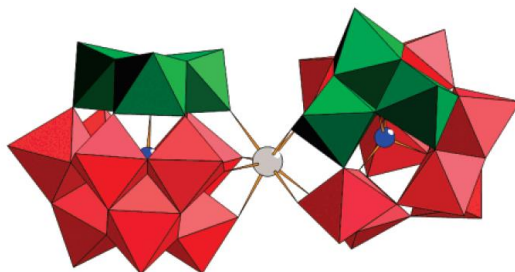


Figure 1.15. Représentation polyédrale et « ball and stick » de $[\text{La}(\beta_2\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{13-}$. [74]

Cependant, la plupart des POM chiraux subissent une racémisation rapide, une hydrolyse partielle ou présentent un comportement dynamique en solution. Jusqu'à présent, seuls quelques composés inorganiques purs chiraux à base de POM ont été décrits. Par conséquent, la préparation de nouveaux matériaux chiraux à base de POM reste un défi majeur pour les chimistes.

3.2.3. Polyoxométallates associés à des ligands chiraux

La présence de ligands chiraux dans l'environnement de POM achiraux peut conduire à une induction de chiralité vers ces derniers. Cette approche a été utilisée par Kortz et al. en 2002 pour préparer une large variété d'hétéropolymolybdates $[\text{XM}_6\text{O}_{21}]^{n-}$ ($\text{X} = \text{As}^{\text{III}}, \text{Sb}^{\text{III}}, \text{Bi}^{\text{III}}$) fonctionnalisés par des acides aminés. [75] L'interaction se fait entre trois acides aminés liés de façon covalente au polyoxomolybdate par leurs groupes carboxylates. Cependant, les études de ces composés par RMN du proton et du carbone en solution montrent qu'il n'est pas possible de distinguer les acides aminés libres en solution et ceux reliés au POM. Ceci indique une labilité des acides aminés en solution aqueuse.

En 2005, Hill et al. ont reporté la préparation d'une autre famille de composés en associant un POM achiral de type Wells-Dawson de formule $\alpha\text{-}[\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$ avec les deux énantiomères *L* et *D* de l'acide tartrique (Figure 1.16.). Ces deux composés sont reliés par l'intermédiaire d'un ion Zr^{IV} jouant le rôle de pont pour l'induction de chiralité des ligands chiraux vers le POM achiral. Hill et al. ont mis en évidence cette induction de chiralité par dichroïsme circulaire (CD), grâce à l'apparition d'un effet Cotton dans la région d'absorption du POM. [76]

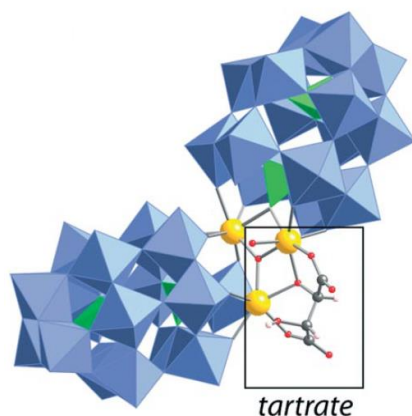


Figure 1.16. Enantiomère L du composé hybride POM-tartrate (zirconium en jaune). [76]

Un autre exemple de POM achiral modifié par des ligands chiraux a été étudié par Su et al. en 2011. Leur composé est préparé par l'immobilisation d'un complexe chiral métal-salen $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{salen})(\text{H}_2\text{O})_2\text{ClO}_4]$ (salen = (-)-(R,R)-N,N'-bis(salicylidene)-1,2-cyclohexanediamine) sur le squelette du POM de type Keggin $(\text{PX}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$ (X = Mo ou W) dans un mélange méthanol-eau. L'étude des rayons X de ces composés montre que l'anion POM de Keggin est lié de façon covalente au segment $[\text{Mn}(\text{salen})(\text{CH}_3\text{OH})]$ via son atome d'oxygène terminal et interagit avec deux autres fragments $[\text{Mn}(\text{salen})(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^+$ par des interactions électrostatiques (Figure 1.17.). Ce composé a été utilisé comme catalyseur pour l'époxydation asymétrique du chromène substitué en utilisant le NaClO/4-phenyl pyridine N-oxide comme oxydant, dans CH_2Cl_2 à 0°C . [77]

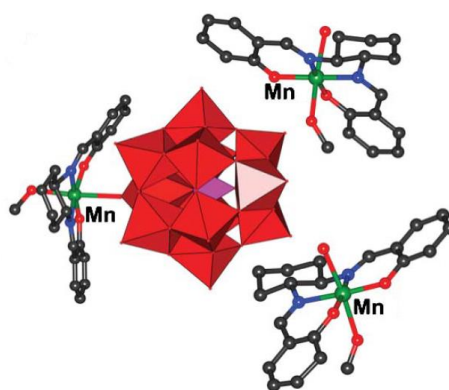


Figure 1.17. Composé chiral $[\text{Mn}(\text{salen})(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Mn}(\text{salen})(\text{CH}_3\text{OH})(\text{PX}_{12}\text{O}_{40})]$. [77]

L'encapsulation des POMs dans un environnement chiral est une méthode largement utilisée récemment pour la préparation de matériaux chiraux à base de POM. Généralement, cette méthode est basée sur des interactions électrostatiques entre les polyoxoanions et les composés organiques comportant des groupements fonctionnels chargés positivement (ammonium par exemple). En 2014, Li et al. ont utilisé cette méthode pour la préparation d'un

matériau chiral à base de POM. Les auteurs ont synthétisé un amphiphile chiral portant deux longues chaînes alkyles avec des groupes hydroxyles à leurs extrémités (bromure de (*R*)- et (*S*)-Di-(11-hydroxy-undécyl)-1-phényléthyl ammonium (*R*-DOHPA·Br, *S*-DOHPA·Br)). Ensuite, ils ont utilisé cet amphiphile pour l'encapsulation du $[\text{WZn}_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]^{12-}$ par interactions électrostatiques (Figure 1.18). Les hybrides formés sont immobilisés de façon covalente dans une matrice de silice par la technique sol-gel et utilisé comme catalyseur recyclable pour la résolution cinétique des alcools aromatiques. [78]

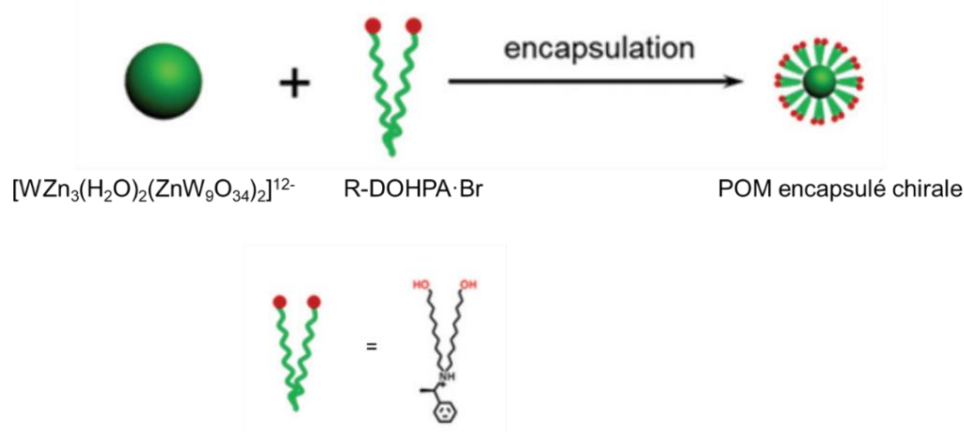


Figure 1.18. Encapsulation du POM par un tensioactif chiral.

Il y a quelques années, Wu et al. [79] ont rapporté des systèmes supramoléculaires chiraux à base de POM à trois composantes stables dans lesquels la chiralité est transférée d'une alpha-cyclodextrine (cd) comme source chirale à des colorants cationiques par l'intermédiaire d'un pont formé d'un polyoxométallate de type Anderson sur lequel est greffé un azobenzène. Récemment, cette équipe a étudié le changement de chiralité du $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, induite par des cyclodextrines dans des solutions aqueuses concentrées. Ils ont montré que la chiralité peut être modifiée en modulant l'interaction des POMs avec les cyclodextrines (Figure 1.19). [80]

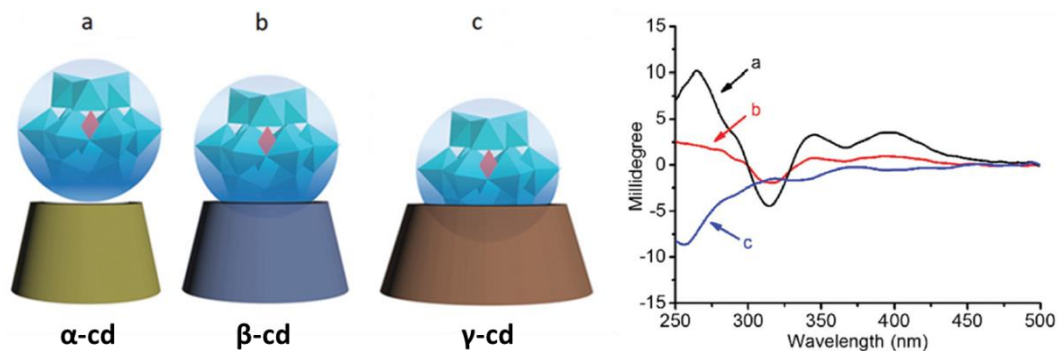


Figure 1.19. Illustration schématique des positions proposées du cluster $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ à proximité des ouvertures des cavités de l' α -, β - et γ -cd et leurs spectres de dichroïsme circulaire correspondants.

3.3. POM chiraux actifs en catalyse asymétrique

Dans cette partie nous allons nous concentrer sur l'utilisation des POM chiraux en catalyse énantiosélective. En effet, de nombreux matériaux à base de POM chiraux optiquement purs ont été développés et utilisés comme catalyseurs énantiosélectifs pour une gamme de transformations telles que les réactions de Diels-Alder, l'addition Michael, Mannich, ainsi que l'oxydation asymétrique de substrats organiques. [61] L'oxydation asymétrique est une réaction importante à cause de son efficacité dans la fonctionnalisation sophistiquée de molécules organiques ou la formation d'intermédiaires importants dans les processus chimiques industriels et pharmaceutiques. [81]

Neumann et al. ont été les premiers à utiliser les systèmes chiraux à base de POM en tant que catalyseur pour l'oxydation asymétrique. Ces chercheurs ont travaillé sur l'époxydation catalytique d'alcools allyliques prochiraux par des hydroperoxydes chiraux en présence d'un POM à structure de type sandwich $[\text{ZnWM}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]^{n-}$ (avec $M = \text{Mn(II)}, \text{Ru(II)}, \text{Zn(II)}$ etc.). [82] Les auteurs ont montré que le polyoxométallate $[\text{ZnW(VO)}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]^{12-}$ était un catalyseur d'oxydation efficace, avec des excès énantiomériques (*ee*) élevés, lorsqu'il était associé à un hydroperoxyde dérivé du TADDOL (Schéma 1.10). De plus, ce POM catalyse la réaction de façon régiosélective et énantiosélective avec une grande efficacité ($\text{TON} > 42000$) et un ratio énantiomérique (*er*) de 95:5. Lorsque l'on modifie le métal au centre du composé ($\text{Mn(II)}, \text{Ru(II)}, \text{Zn(II)}$ etc.), cela affecte l'énantiosélectivité ainsi que la régiosélectivité. Ce résultat indique que le métal de transition est directement impliqué dans le processus de transfert d'oxygène. Par exemple, lorsque l'on utilise Mn(II) , le taux de conversion de la réaction diminue et les produits de réaction sont obtenus sous forme de mélange racémique.

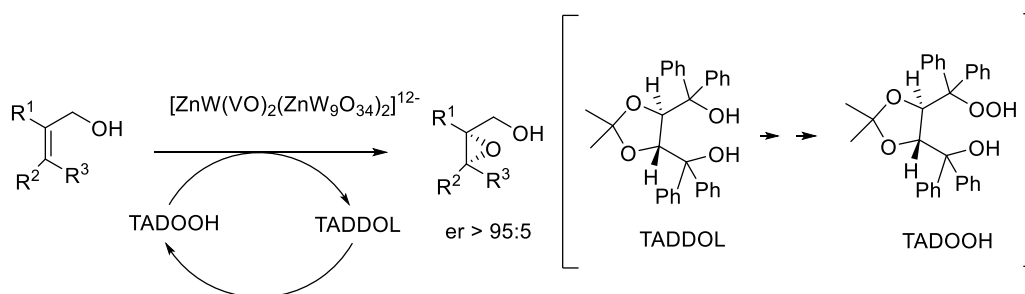


Schéma 1.10. Epoxydation asymétrique d'alcools allyliques en présence de POM et de TADDOL.

Un autre système récent, préparé par Li et al., a été étudié pour l'époxydation asymétrique des oléfines ainsi que dans une réaction asymétrique cascade, pour préparer des époxy-cétones optiquement actives à partir d'aldéhydes et de cétones. Ce système consiste à incorporer un organocatalyseur chiral (pyrrolidine), un catalyseur d'oxydation (acide phosphotungstique) et

un catalyseur acide de Lewis (cuivre (II)), dans un seul réseau de coordination poreux. Deux matériaux énantiomorphes CuW-PYIs ont été obtenus (PYI= pyrrolidine-2-yl-imidazole) (Figure 1.20). Ces matériaux à base du POM de Keggin montrent une énantiosélectivité intéressante, avec des *ee* allant jusqu'à 86%. [83]

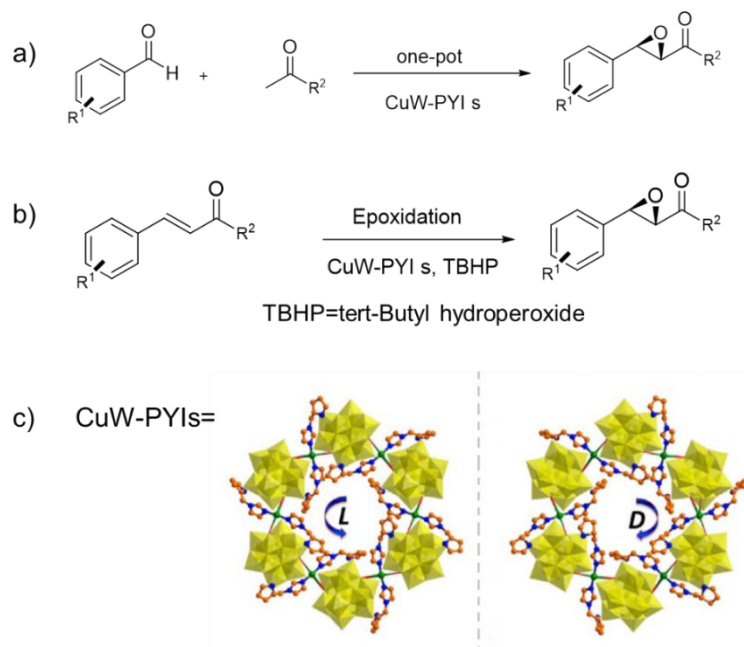


Figure 1.20. a) Cascade asymétrique catalysée par le système CuW-PYIs, b) époxydation asymétrique catalysée par le système CuW-PYIs en présence de TBHP en tant qu'oxydant, c) Représentation structurale des deux énantiomères du système CuW-PYI.

L'oxydation asymétrique de sulfures en utilisant un système catalytique écologique, économique et non toxique a aussi attiré l'attention des groupes de recherche travaillant dans le domaine des polyoxométallates. Ceci est dû à l'importance de cette transformation dans la synthèse du composé antiulcère le plus vendu, l'ésoméprasole (nom générique de l'énantiomère (S) de l'oméprazole) qui est représentée sur la Figure 1.21. A notre connaissance, très peu d'exemples d'oxydation asymétrique de sulfures, catalysée par des polyoxométallates, ont été décrits dans la littérature.

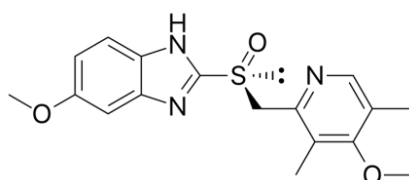


Figure 1.21. Structure de l'esomeprazole.

En 2009, Bonchio et al. ont synthétisé un polyoxotungstophosphonate énantio pur, par fonctionnalisation d'un polyoxotungstate divalent $[\gamma\text{-XW}_{10}\text{O}_{36}]^{8-}$ (ou X est un atome de

silicium ou de germanium), avec un groupement organophosphonate chiral. Ce composé hybride a ensuite été utilisé comme catalyseur pour l'oxydation du méthyle *p*-tolyl sulfure, comme le montre le Schéma 1.11. [84] Malgré une bonne sélectivité en faveur du dérivé sulfoxyde, ces catalyseurs ne permettent pas d'obtenir des excès énantiomériques supérieurs à 8%.

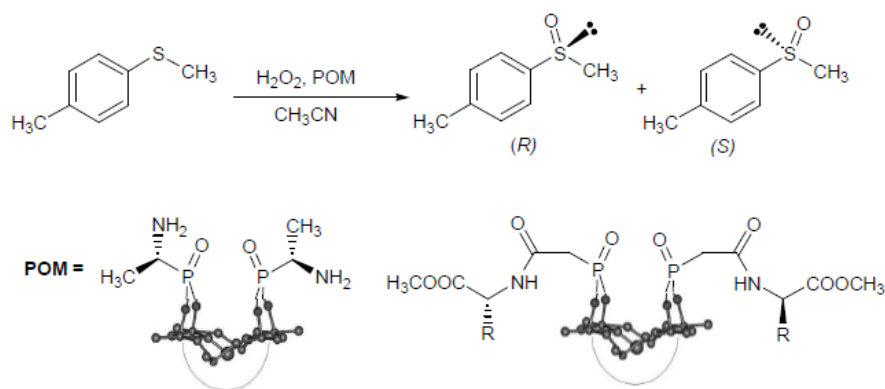


Schéma 1.11. Oxydation asymétrique du méthyle *p*-tolyl sulfure avec un polyoxotungstophosphonate chiral.

L'oxydation asymétrique de sulfures et d'alcènes a été aussi étudiée par Nlate et al., qui ont rapporté deux familles d'hybrides POM dendritiques énantiopures, préparés par couplage ionique d'amino dendrimères énantiopurs avec des POM acides. Les DENDRIPOMs obtenus catalysent l'oxydation sélective des sulfures en sulfoxydes et des alcènes en époxydes, avec des *ee* qui peuvent atteindre 14% pour les sulfures et 40% pour les alcènes (Schéma 1.12.). [85]

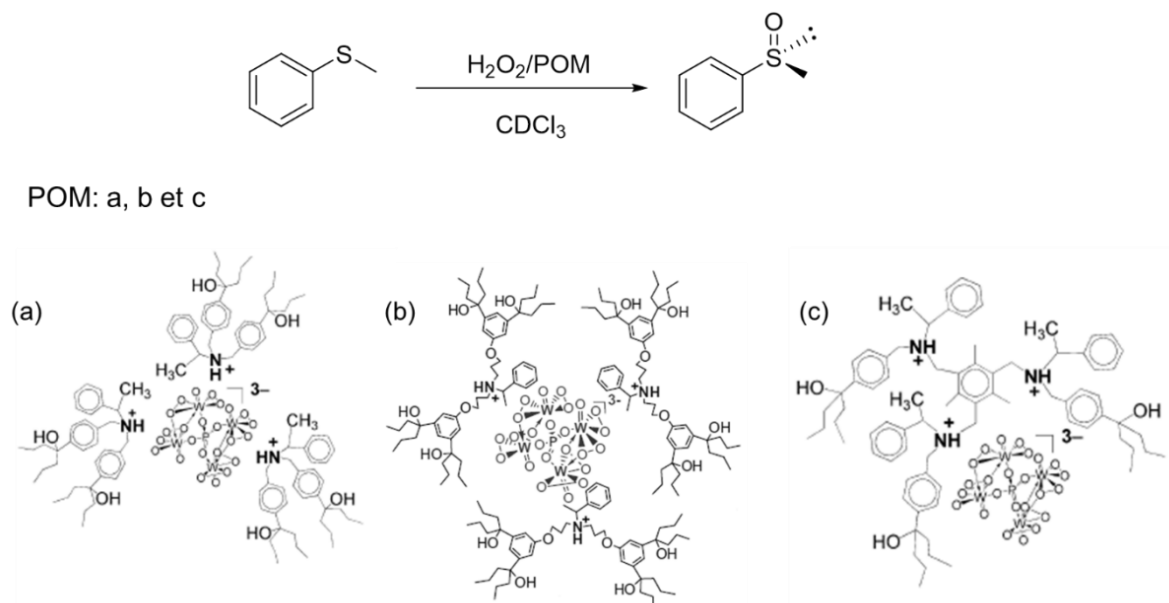


Schéma 1.12. Oxydation asymétrique du thioanisole avec les hybrides POM dendritiques énantiopurs.

Ces catalyseurs ont été recyclés par précipitation avec conservation des propriétés (activité, sélectivité et énantiosélectivité). Dans ces systèmes, un effet dendritique a été observé au niveau de l'énantiosélectivité. En effet, les DENDRIPOMs ont montré une sélectivité supérieure à celle de leurs homologues non-dendritiques.

En 2012, Wu et al. ont utilisé une approche similaire pour la préparation d'un catalyseur chiral à base de POM. Leur méthode consiste en l'encapsulation d'un POM de type sandwich de formule $\text{Na}_{12}[\text{WZn}_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$ par un amphiphile cationique chiral grâce à des interactions électrostatiques (Figure 1.22.). Les complexes POM encapsulés par les cations organiques chiraux s'auto-agrègent pour former des assemblages supramoléculaires sphériques. Ces assemblages ont été utilisés comme microréacteurs, et présentaient une activité catalytique asymétrique efficace pour l'oxydation des sulfures avec un *ee* de 18%. Cette énantiosélectivité augmente avec l'augmentation du taux de sulfone dans le milieu, avec un excès allant jusqu'à 72% pour un rapport sulfoxyde:sulfone 5:95. [86]

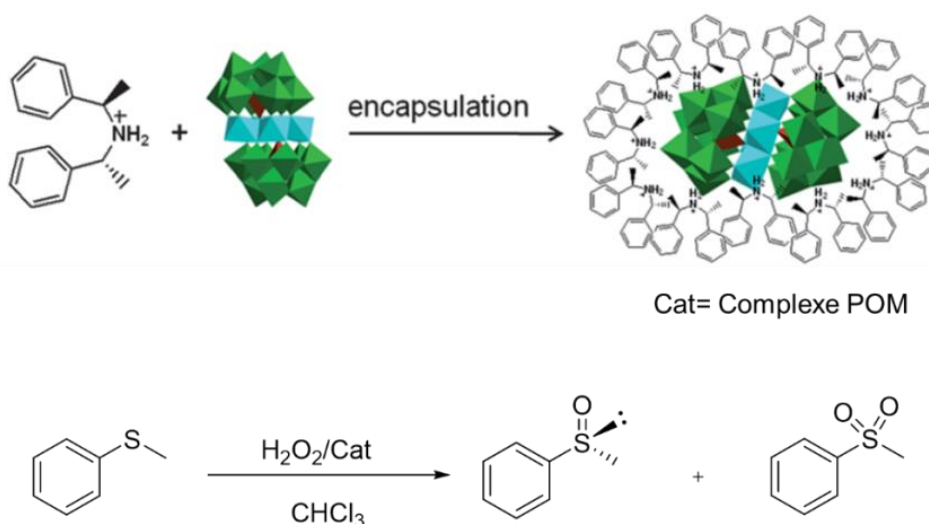


Figure 1.22. Synthèse du complexe POM encapsulé à partir du cation (+)-bis[(R)-1-phényléthyl]amine hydrochloride (R-BPEA) et du $\text{Na}_{12}[\text{WZn}_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$ et l'oxydation asymétrique du thioanisole.

Malgré l'importance des POMs en catalyse, peu d'exemples de POM chiraux utilisés en catalyse d'oxydation asymétrique des sulfures ont été décrits jusqu'à présent. L'exploration de nouveaux systèmes catalytiques chiraux et recyclables est un défi intéressant. Le but de cette thèse a été de préparer des hybrides POM hélicoïdaux chiraux, de les caractériser et d'étudier leurs propriétés chiroptiques, notamment dans l'oxydation asymétrique des sulfures, dans un processus hétérogène.

Dans la partie suivante, nous allons présenter les POM hélicoïdaux décrits dans la littérature, ainsi que les structures hélicoïdales auto-assemblées utilisées comme support pour

l'organisation chirale de nanoparticule et divers objets moléculaires. Ces systèmes seront utilisés dans cette thèse pour préparer les POM hélicoïdaux chiraux.

4. Auto-assemblages hélicoïdaux dans la chimie des POMs

La structure hélicoïdale a toujours eu un attrait particulier pour les chimistes, depuis la découverte de la structure secondaire en hélice α dans les peptides ou les protéines [87] et des structures à double hélice de l'ADN. [88]

Comme nous pouvons le remarquer dans les protéines ou l'ADN, les hélices résultent de l'empilement de la chaîne moléculaire 1D. Par exemple, dans une hélice α de protéine, les fonctions carboxyliques et amines d'un résidu i sont fortement liés par liaison hydrogène avec celles d'un résidu $i+4$ (Figure 1.23.a). La chiralité moléculaire des différents acides aminés (L) conduit à la formation d'une hélice droite, en terme de structure secondaire. La structure peut ainsi maximiser le nombre de liaisons hydrogènes intramoléculaires. Les doubles hélices d'ADN sont également droites (Figure 1.23.b). La chiralité constante des sucres (D) tourne le squelette dans la même direction et le modèle hélicoïdal maximise les liaisons hydrogènes entre les nucléotides complémentaires ainsi que l'empilement π - π entre les bases nucléiques. Dans les deux cas, l'empilement ou les liaisons moléculaires sont à l'origine de la contraction axiale (enroulement) de la structure 1D. [89]

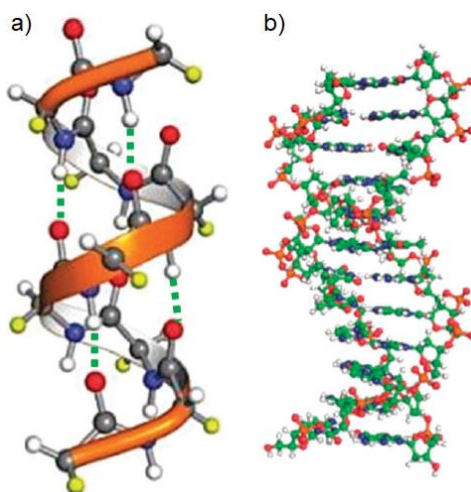


Figure 1.23. Schémas illustrants a) une hélice α peptidique (avec des pointillés verts indiquant les liaisons-H), b) une double hélice d'ADN.

4.1. Les auto-assemblages hélicoïdaux

Après l'exploration de ces structures hélicoïdales naturelles, les chercheurs se sont concentrés sur l'assemblage chirale de petites molécules organiques, telles que les acides aminés

[90], les sucres [91], les lipides [92] et leurs analogues. Cela permet de concevoir librement des auto-assemblages avec peu de confinement.

Ainsi, He et al. ont proposé un système, basé sur l'auto-assemblage d'un dipeptide (diphénylalanine = L-Phe-L-Phe = FF) modifié par le ferrocène (Fc), le ferrocène-L-Phe-L-Phe-OH (Fc-FF), en présence de différents contre-ions. Ces chercheurs ont montré qu'il est possible de concevoir avec ce système un auto-assemblage chiral présentant des nanostructures bien définies, composées de feuillets- β hélicoïdals, grâce à la forte interaction hydrophobe de la partie ferrocène qui a un rôle clé dans ce processus d'auto-assemblage contrôlé cinétiquement. Ils ont également prouvé que le pas de l'hélice, son diamètre et le sens de l'hélicité pouvaient être contrôlés en variant les contre-ions, la température et les solvants de réaction, comme illustré dans la Figure 1. 24. [93]

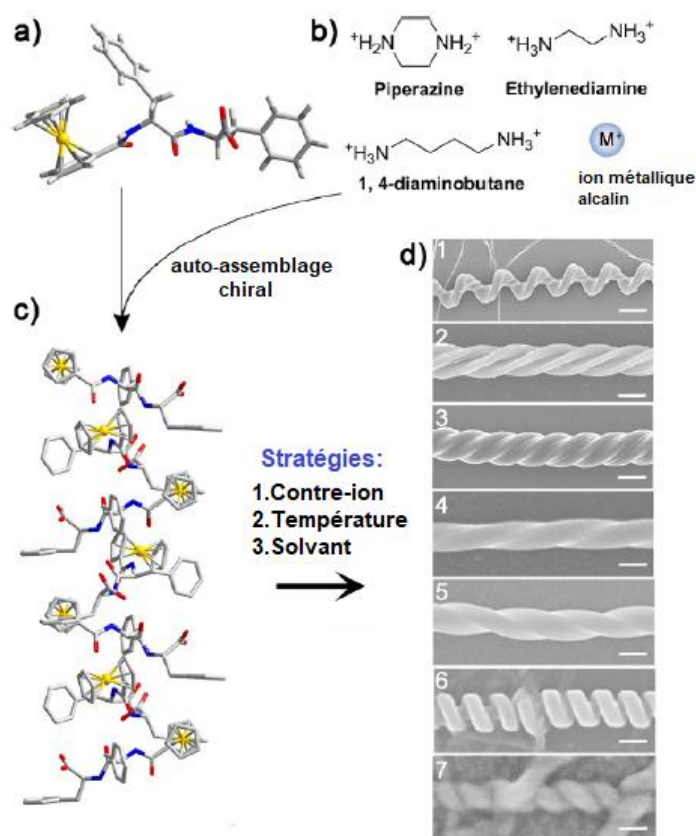


Figure 1.24. Structure moléculaire de Fc-FF, déterminée par diffraction des rayons X (gris: carbone, rouge: oxygène, bleu: azote, blanc: hydrogène), b) Contre-ions utilisés pour diriger l'auto-assemblage chiral de Fc-FF, c) Structure cristalline de Fc-FF d'un feuillet β torsadé, d) Nanostructures chirales hiérarchiques avec des niveaux élevés de diversité et de précision. Les nanostructures chirales 1-5 ont été auto-assemblées avec des contre-ions piperazines via un contrôle précis des températures, des solvants et du pH. Les nanosprings rigides 6 ont été obtenus avec de l'éthylènediamine ou du 1,4-diaminobutane dans des solvants faiblement polaires. Les rubans hélicoïdaux 7 étaient auto-assemblés en présence d'ions de métaux alcalins (Na^+ ou K^+) dans des solvants faiblement polaires.

Yashima et al., ont exploré la formation de structures hélicoïdales à partir de polymères. Un exemple typique est le poly(méthacrylate de méthyle) syndiotactique (st-PMMA), qui forme un gel physique thermoréversible dans des solvants aromatiques comme le toluène, dans lequel les chaînes st-PMMA adoptent une hélice de 74 unités pour 4 tours (hélice 74/4), avec une cavité suffisamment grande d'environ 1 nm conduisant à l'encapsulation des molécules de solvant dans la cavité interne de l'hélice. [94] Les fullerènes tels que C₆₀, C₇₀ et C₈₄ peuvent être également encapsulés dans la cavité hélicoïdale des hélices st-PMMA pour former des réseaux de fullerènes régulés 1D. Les auteurs ont montré que la présence d'un alcool chiral le, (*R*)- ou (*S*)-1-phényléthanol dans le milieu induit la formation des hélices st-PMMA avec un sens d'hélicité défini, selon la stéréochimie de l'alcool utilisé. Cette conformation hélicoïdale est «mémorisée» après élimination complète de l'alcool chiral. La chiralité du polymère est par suite induite aux fullerènes C₆₀ encapsulés dans la cavité hélicoïdale du polymère (Figure 1.25). Les propriétés chiroptiques du gel st-PMMA ainsi que du C₆₀ (achiral) ont été déterminées par dichroïsme circulaire vibrationnelle (VCD) et électronique (ECD). [94]

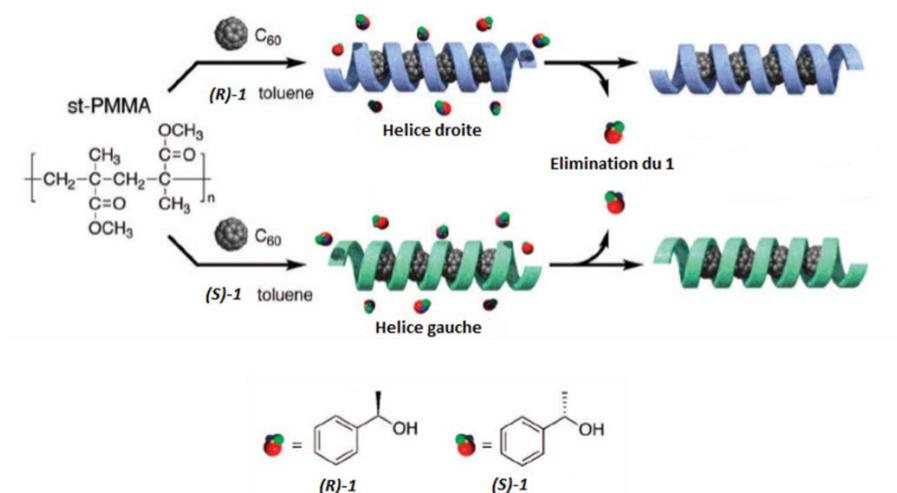


Figure 1.25. Formation de différents sens d'hélicité dans le polymère st-PMMA en présence de C₆₀ et de (*S*)- ou (*R*)-1-phényléthanol, et mémorisation de l'hélicité induite après élimination de l'alcool.

Le groupe de R. Oda a travaillé sur la préparation d'un système hélicoïdal à partir de l'assemblage de gémis amphiphiles achiraux associés à des contre-ions chiraux. Ils ont montré que les gémis dicationic *n*-2-*n*, complexés avec des anions tartrates chiraux, pouvaient conduire à la formation de rubans torsadés et hélicoïdaux constitués de bicouches d'amphiphiles gémis. [95] Ces systèmes expriment la chiralité du tartrate au niveau supramoléculaire en formant des hélices droite (*L*-tartrate) ou gauche (*D*-tartrate) (Figure 1.26). Le mécanisme d'auto-assemblage peut être associé aux liaisons hydrogène entre le réseau d'ions

tartrate qui joue le rôle de pont entre les têtes hydrophiles cationiques des couches de gemini. [96]

Plus tard, ce système a été étudié par la diffraction des rayons X et les résultats ont montré que les caractéristiques essentielles de l'auto-assemblage sont l'interdigitation des chaînes alkyles dans chaque bicouche et des réseaux de liaisons ioniques et hydrogène entre les cations, les anions et les molécules d'eau existant entre les bicouches (Figure 1.27). En effet, l'étude du mélange racémique de gemini 16-2-16 tartrate, auto-assemblé dans une structure de multicouches planes, montre que ce système est formé à partir de plusieurs monocouches homochirales (une couche d'amphiphile gemini associée à un énantiomère tartrate L ou D), de plusieurs bicouches hétérochirales (formé à partir de deux monocouches homochirales contenant chacun un énantiomère tartrate différent L ou D), chaque deux bicouches hétérochirales étant des images à travers un miroir. Dans le cas du gemini L-tartrate, l'empilement des molécules est similaire à celui observé pour le mélange racémique mais comme le milieu ne contient que du L-tartrate, seulement deux bicouches d'amphiphile sont formées. L'empilement moléculaire des gemini tartrate est certainement à l'origine de l'expression de la chiralité moléculaire à l'échelle supramoléculaire. [97]

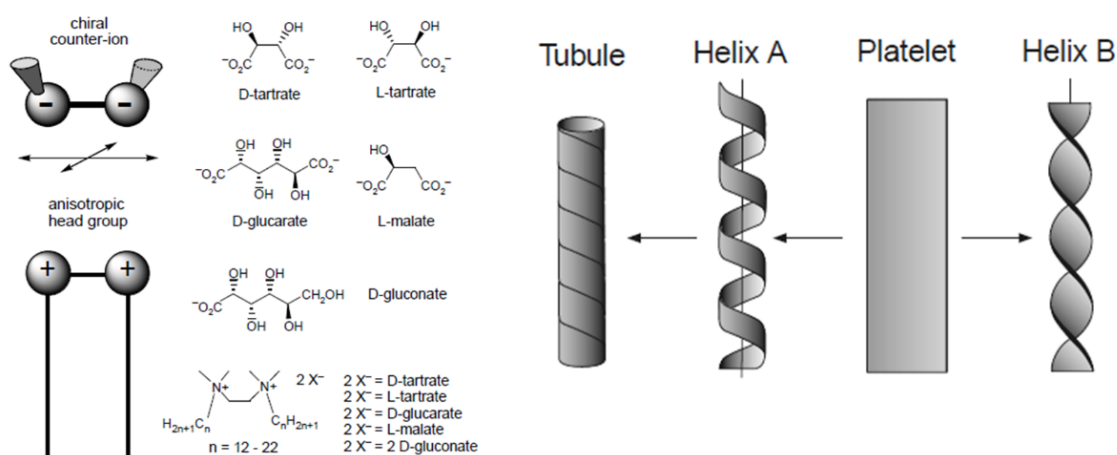


Figure 1.26. (Gauche) Amphiphile gemini cationique « éthylène-1,2-bis(diméthyle alkyle ammonium) » associé à des contre-ions chiraux. (Droite) Représentation schématisée des rubans hélicoïdaux et torsadés. Plaquette ou ruban plat. Les rubans hélicoïdaux (hélice A), précurseurs des tubules, présentent des faces internes et externes. Les rubans torsadés (hélice B), formés par certains tensioactifs n-2-n tartrate, ont des faces également courbées. [95]

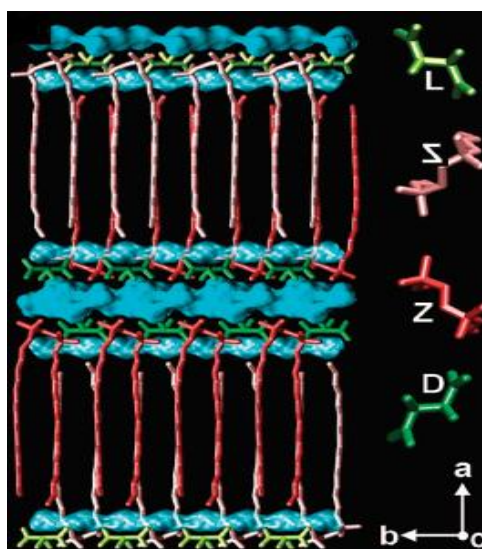


Figure 1.27. Empilement moléculaire du 16-2-16 tartrate racémique donnant le meilleur ajustement entre les modèles expérimental et simulé de diffraction de poudre. Vue de côté, le long de l'axe c, avec les codes de couleur utilisé pour représenter le *D*- et *L*-tartrate ainsi que les deux conformères énantiomériques du groupe en tête du gemini. [97]

4.2. Applications des structures hélicoïdales en catalyse asymétrique

Les structures hélicoïdales sont intéressantes dans plusieurs domaines de recherche, comme les nanosciences, les matériaux, la biologie. [98] L'utilisation de ces structures en catalyse énantiosélective commence à être explorée. [99]

En 2010, Tanaka et al. ont utilisé un oligopeptide cyclique d'acide aminé, qui forme des structures hélicoïdales, pour l'époxydation asymétrique de l'azachalcone. [100] Une augmentation de l'énantiosélectivité a été observée avec l'augmentation de la longueur du peptide (Schéma 1.13).

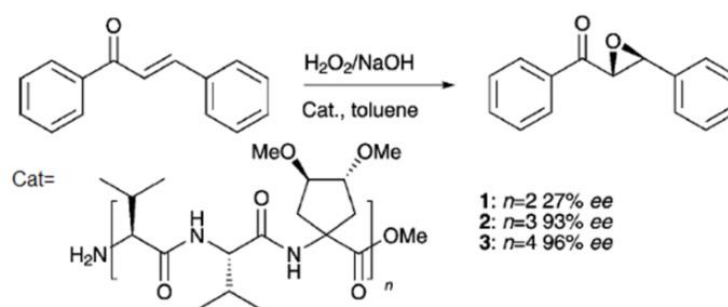


Schéma 1.13. Epoxydation asymétrique catalysée par les polypeptides 1–3.

En 2009, Ward et al. ont rapporté l'utilisation de petits peptides hélicoïdaux associés au 2,2,6,6-tétraméthyle pipéridine N-oxyde (TEMPO), un catalyseur d'oxydation bien connu dans la résolution cinétique oxydante du 1-phényléthanol (Schéma 1.14). [101] Ils ont trouvé que l'hélice droite (7) oxydait préférentiellement le (*S*)-1-phényléthanol en acétophénone, alors que

l'hélice gauche (7) oxyde préférentiellement le (*R*)-1-phényléthanol. En outre, l'énantiosélectivité dépend de la position du fragment catalytique dans le peptide. En effet, une diminution de l'énantiosélectivité a été observée lorsque le TEMPO est dans une position interne (composés **8-10**, schéma 1.14).

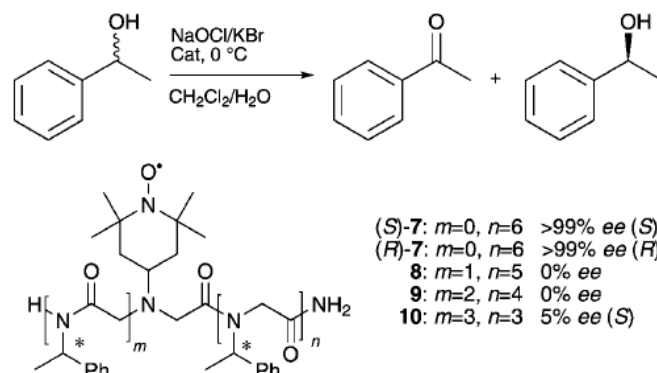


Schéma 1.14. Résolution cinétique oxydative du 1-phényléthanol. [101]

Un autre exemple de catalyseur énantiosélectif est le poly(phénylacétylène) avec des bras oligopeptidiques adoptant une structure hélicoïdale stable. L'application de ces polymères dans l'époxydation des chalcones, en utilisant H_2O_2 , a abouti à des *ee* modérés pouvant aller jusqu'à 38% (Schéma 1.15). Étant donné qu'avec les monomères correspondants aucun *ee* significatif n'a été obtenu, il a été suggéré que la sélectivité provenait directement du polymère hélicoïdal et non des peptides chiraux. [102]

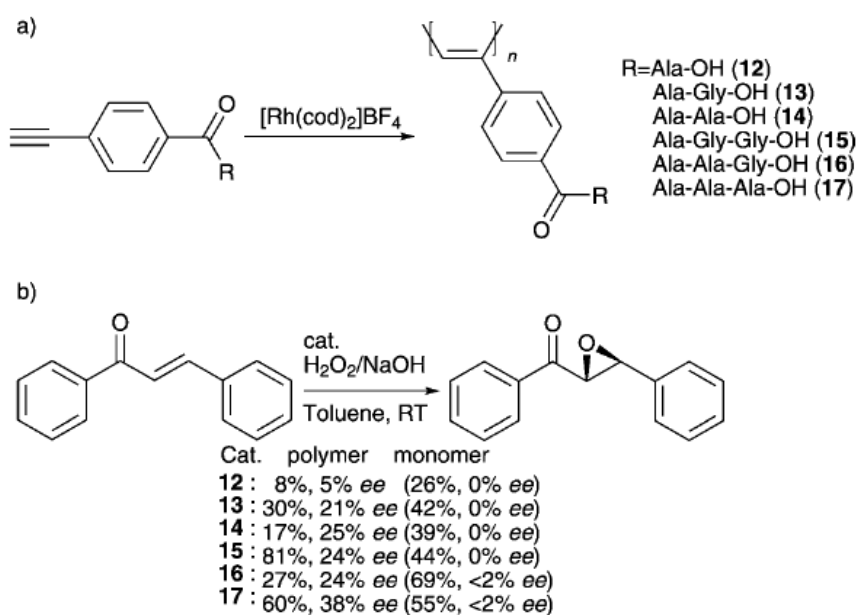


Schéma 1.15. Poly(phénylacétylène) hélicoïdal avec des oligopeptides. a) synthèse de polymères. b) époxydation de la chalcone catalysée par des polymères hélicoïdaux 12-17. [102]

4.3. Matériaux hélicoïdaux à base de POM

Vue l'importance de la structure hélicoïdale et la grande diversité des domaines d'application des polyoxométallates, la préparation de matériaux hélicoïdaux à base de POM représente un domaine de recherche intéressant pour les chimistes.

En 1993 Zubieta et al. ont rapporté un système composé d'une paire d'énantiomères basé sur des doubles hélices chirales, $[(CH_3)_2NH_2]K_4 [V_{10}O_{10}(H_2O)_2(OH)_4(PO_4)_7] \cdot 4H_2O$, dans lequel ces doubles hélices sont à leur tour entrelacés les unes avec les autres entraînant des tunnels inhabituels et des cavités remplies de cation $(CH_3)_2NH_2^+$ et K^+ . [103] Par la suite, une série d'hybrides organique-inorganique hélicoïdaux à base d'anions POM a été rapportée [104], mais dans la plupart des cas, les cristaux ne sont pas énantionpurs en raison de la présence de plans de symétrie ou de centres d'inversion.

En général, les matériaux hélicoïdaux chiraux à base de POM peuvent être obtenus par deux méthodes principales. La première est la résolution spontanée, qui est la méthode la plus utilisée. [105] La deuxième est l'association des POMs à une unité chirale qui joue le rôle d'agent de transfert de chiralité sur les POMs.

4.3.1. Résolution spontanée

En 2008, les groupes de Wang et Su ont reporté une paire de structures 3D d'un matériau à base de POM, le $[Cu(bbi)_2V_{10}O_{26}][Cu(bbi)]_2$ ($bbi = 1,1'-(1,4\text{-butanediyl})\text{ bis(imidazole)}$). Cette architecture est composée à partir d'un ligand achiral le bbi et d'un POM à base de vanadate $\{V_{10}O_{26}\}$, en présence d'un ion métallique (le cuivre), et en absence de tout auxiliaire chirale. [106] Les composés obtenus cristallisent dans un groupe d'espace énantiomorphe qui contient des chaînes en forme d'hélices, connectées à un réseau 3D (Figure 1.28). Ces structures peuvent être isolées par méthode hydrothermale et séparées manuellement. La pureté des deux énantiomères a été confirmée grâce à la mesure de leur dichroïsme circulaire effectué dans le DMSO.

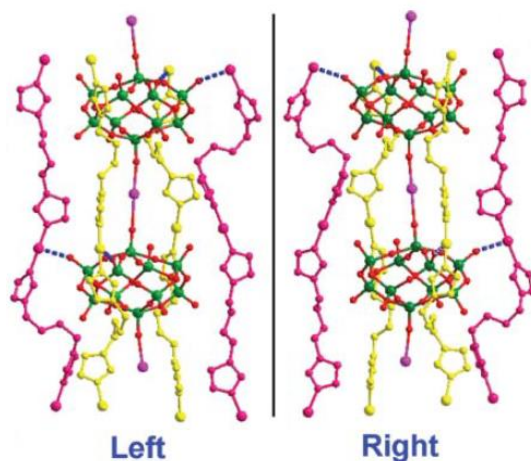


Figure 1.28. représentation “Ball–stick” des sous unités chirales $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{bbi})_2\text{V}_{10}\text{O}_{26}]_{\infty}$. [106]

Récemment, Zhao et al. ont obtenu 2 structures 3D énantiomériques L et D $[\text{K}(\text{H}_2\text{O})]_6[\text{H}_2\text{GeMo}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]_3 \cdot 40\text{H}_2\text{O}$ par résolution spontanée. L’analyse structurale montre que l’ion K^+ est octa-coordonné à deux POMs $[\text{GeMo}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{4-}$ par deux atomes $\mu_2\text{-O}$ et à quatre POMs $[\text{GeMo}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{4-}$ par quatre atomes O_t ainsi qu’à deux molécules H_2O pour construire des hélices chirales 1D (Figure 1.29). Ces hélices sont en outre étendues par le cluster $[\text{GeMo}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{4-}$ pour construire des cadres 3D chiraux à base de POM. [107]

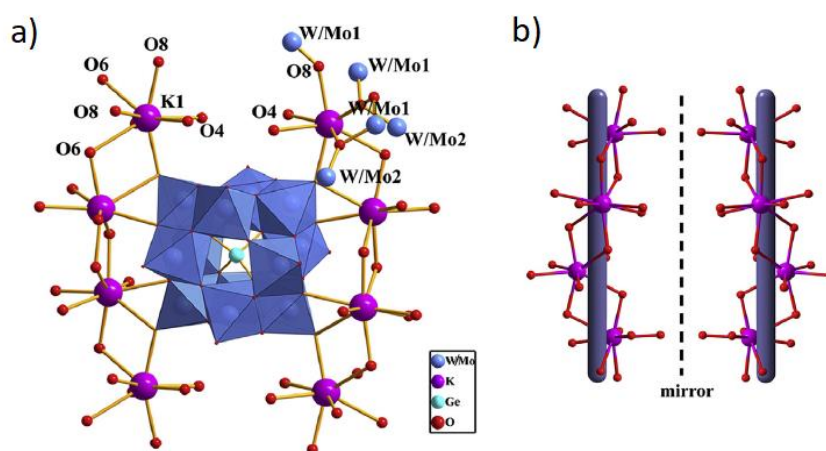
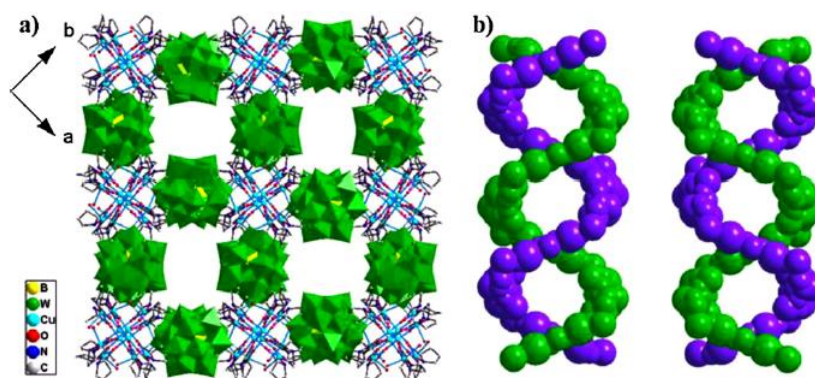


Figure 1.29. a) Environnement de coordination du $[\text{GeMo}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{4-}$ et de l’ion K^+ . (b) Représentation « Ball-and-stick » des hélices $\{\text{K}(\text{H}_2\text{O})\}_n$ (chaîne de chiralité gauche/droite). [107]

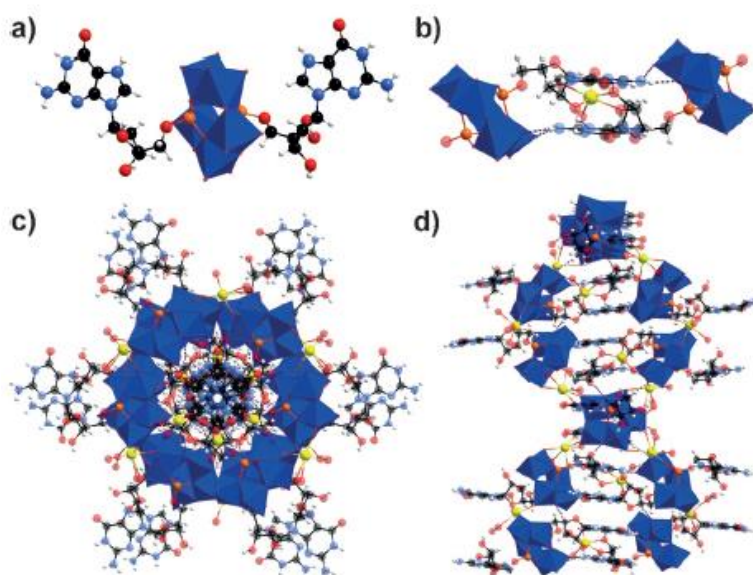
4.3.2. Association du POM avec une unité chirale

Wang et Su ont exploré l’auto-assemblage en hélice de matériaux à base de POM, grâce à la présence de molécules chirales. Ils ont préparé deux matériaux 3D énantio-purs à base de POM avec des canaux hélicoïdaux D1 et L1 (Figure 1.30). Ces composés sont de formule $\text{KH}_2[(D-/L-(\text{C}_5\text{H}_8\text{NO}_2)_4(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}_3][\text{BW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, et sont construits à partir de cluster $[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$ achiraux et de fragment cuivre-proline. Les spectres du dichroïsme circulaire (CD)

montrent le transfert de chiralité des prolines chirales vers les POM achiraux, par l'intermédiaire des ponts de cuivre. [108]



Un autre exemple a été rapporté par Cronin et al. en 2017. C'est un hybride POM de formule $\text{Na}_2[(\text{HGMP})_2\text{Mo}_5\text{O}_{15}]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (où GMP = guanosine monophosphate), qui s'assemble spontanément dans une structure hélicoïdale dont les dimensions sont étonnamment similaires à celles de l'ADN gauche de forme Z (Figure 1.31). En effet, les paramètres hélicoïdaux de la structure cristalline de ce composé, tels que le pas de l'hélice par tour et la torsion hélicoïdale par dimère, sont presque identiques aux paramètres observés pour la structure de l'ADN Z. Des études de dichroïsme circulaire en solution montrent que ce composé forme également des structures secondaires étendues en solution. [109]



Récemment, Li et al. ont utilisé une série de peptides cationiques avec des résidus alternativements hydrophile et hydrophobe en présence de POM pour former des auto-assemblages contenant des réseaux hélicoïdaux de POM.

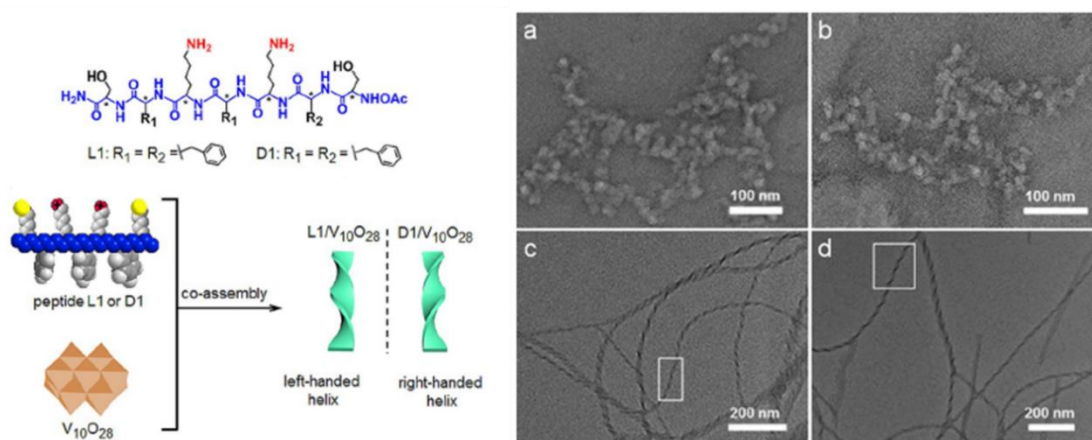


Figure 1.32. (Gauche) Représentation schématique du peptide cationique et des hélices formées par l'assemblage des peptides L1 et D1 et du POM ($\text{Na}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28}$). (Droite) Images TEM des peptides (L1 ou D1) avant et après le mélange avec le groupe $\text{V}_{10}\text{O}_{28}$: a) L1 seul. b) D1 seul. c) le composé L1/ $\text{V}_{10}\text{O}_{28}$. d) le composé D1/ $\text{V}_{10}\text{O}_{28}$.

Ces types de peptides courts avec des groupes lysine protonés peuvent interagir avec les nanoclusters anioniques de polyoxométallates, par des liaisons ioniques et des liaisons hydrogène, pour former des hélices en solution aqueuse. La microscopie électronique en transmission (TEM) a révélé que les agrégats de POM forment des réseaux périodiques à l'intérieur des nanofibres hélicoïdales. Les auteurs rapportent que la chiralité des fibres hélicoïdales est étroitement dépendante de la chiralité des peptides. Les peptides de type *L* favorisent la formation d'hélices gauches, alors que les hélices droites ont été observées lorsque le peptide était constitué d'acides aminés D (Figure 1.32). [110]

Malgré ces progrès, nous sommes toujours à la recherche d'une méthode efficace pour la construction de structures hélicoïdales à base de POM. A notre connaissance, aucun système hélicoïdal à base de POM n'a encore été utilisé en tant que catalyseur énantiosélectif dans les transformations organiques.

4.4. Organisation des POMs et GNPs sur des supports hélicoïdaux

L'organisation de nanoparticules d'or (GNPs), ou de colorants (dyes) sur des structures hélicoïdales a montré des propriétés chiroptiques intéressantes, [110] offrant une approche intéressante pour la conception et la formation de matériaux intelligents optiquement actifs.

Kim et al. ont rapporté un système hélicoïdal formé par un gélateur **1** (Benzene-1,3,5-tricarboxylic Acid Tris([3-([2,2',6',2'']-terpyridin-4'-ylamino)-propyl]-amide) et d'une

molécule spécifique qui va diriger le sens de l'hélicité (trimesoyltri(*D*-alanine) (**2a**) ou trimesoyltri(*L*-alanine) (**2b**)). Ils ont montré que ces composés peuvent former des hélices droite et gauche sur lesquelles les nanoparticules d'or (GNP) sont organisées. Cette organisation est obtenue suite à la réduction UV des ions Au(I) (Figure 1.33). Les propriétés chiroptiques de ces systèmes ont été démontrées par dichroïsme circulaire. [111c]

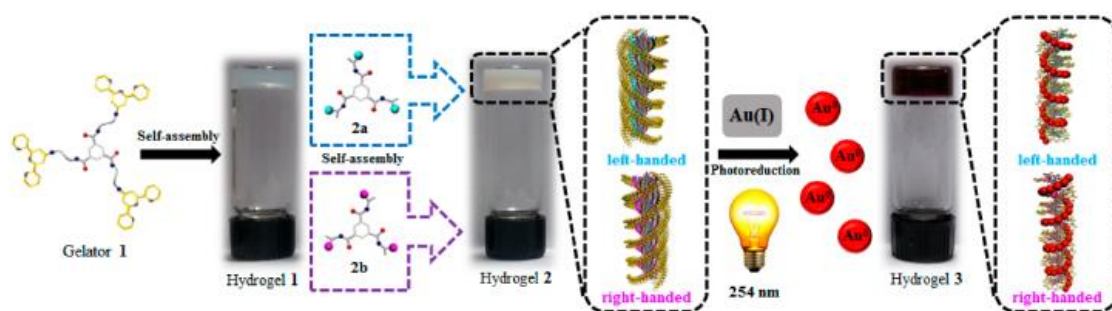


Figure 1.33. Représentation schématique de la formation d'hydrogel résultant de l'assemblage des nanofibres avec une hélicité contrôlée par l'ajout de composés chiraux **2a** ou **2b**. L'ajout de Au(I), suivi d'une exposition aux rayons UV génère des superstructures de nanoparticules d'or avec une organisation hélicoïdale. [111c]

Un autre exemple d'organisation hélicoïdale de nanoparticules d'or (GNP) a été réalisé par le groupe de R. Oda. Il consiste en l'utilisation des nanohélices de silice, préparées à partir d'un modèle hélicoïdal organique à base d'amphiphile gemini. Ces nanohélices de silice, avec des hélicités droite et gauche, représentent la matrice sur laquelle les nanoparticules d'or sont organisées grâce à des interactions électrostatiques entre les GNPs et la surface des hélices. Ce système présente une forte activité optique qui est mise en évidence par dichroïsme circulaire (Figure 1.34). [111 a,b]

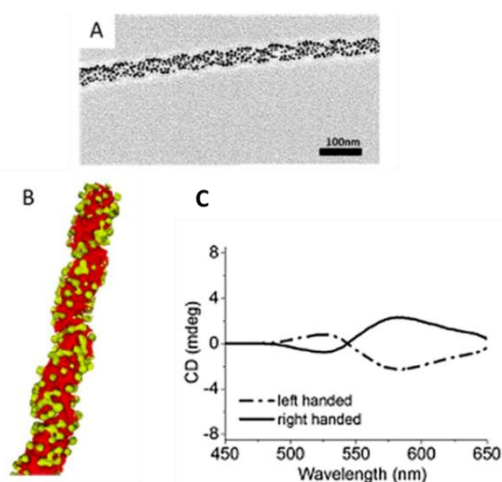


Figure 1.34. A) Images TEM d'hélices silice-GNP. B) Représentation 3D montrant que les GNPs sont situées à la surface des hélices de silice (jaune: GNPs, rouge: hélice de silice). C) Spectres CD correspondants aux hélices silice-GNP. La ligne pointillée représente le spectre CD des hélices gauches et la ligne pleine représente le spectre CD des hélices droites.

A notre connaissance, la formation de structures hélicoïdales à base de POM, par l'organisation des unités POM sur une structure hélicoïdale organique ou inorganique n'a été jamais été décrite. L'approche synthétique qui sera utilisée tout au long de ce travail consiste à organiser les unités POM sur des hélices organiques ou inorganiques.

5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté quelques aspects sur les polyoxométallates en général et les POMs chiraux en particulier, ainsi que la formation de systèmes hélicoïdaux et leur utilisation en catalyse.

La première partie a été consacrée à la présentation générale des POMs, leurs structures et leurs propriétés. Les propriétés intéressantes de ces clusters ont été mises en évidence, et bien que leurs domaines d'application soient variés, ils sont essentiellement utilisés en catalyse. L'importance de la fixation des POMs sur des supports organique ou inorganique a été également discutée.

La seconde partie de ce chapitre discute de la chiralité dans la chimie des POMs. Ce domaine de recherche devient de plus en plus étudié, aux vues des propriétés intéressantes des matériaux chiraux à base de POM. Ces matériaux sont utilisés dans plusieurs domaines, le plus répandu étant leur utilisation en catalyse énantiosélective. Dans cette partie, nous avons présenté quelques systèmes chiraux à base de POM utilisés dans les réactions d'oxydation asymétriques. Malgré des progrès dans ce domaine de recherche, il existe encore très peu de matériaux chiraux à base de POM qui sont utilisés pour les réactions d'oxydation asymétriques des sulfures. C'est donc un domaine de recherche sous exploité qui mérite une attention particulière.

Dans la dernière partie de ce chapitre, nous avons présenté quelques aspects des systèmes auto-assemblés hélicoïdaux chiraux et leur utilisation. Ensuite, nous avons montré quelques exemples de POMs hélicoïdaux qui sont décrits dans la littérature et leur mode de préparation. A notre connaissance aucun de ces systèmes n'a été utilisé en catalyse énantiosélective. Nous avons enfin présenté une autre approche pour la préparation des matériaux chiraux qui consiste à organiser différents objets sur des supports hélicoïdaux afin d'espérer un transfert de chiralité du support vers le POM. Cette méthode est celle qui sera décrite tout au long de cette thèse.

Références:

- [1] See for example a complete and review about polyoxometalates chemistry: L. Cronin and A. Müller guest editors, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 7325-7648.
- [2] a) S. Nlate, L. Plault, D. Astruc, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 903-914; b) C. Jahier, F.-X. Felpin, C. Méliet, F. Agbossou-Niedercorn, J.-C. Hierso, S. Nlate, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 5148-5155.
- [3] I. V. Kozhevnikov, Catalysis by heteropoly acids and multicomponent polyoxometalates in liquid-phase reactions, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 171-198.
- [4] B. Hasenknopf, K. Micoine, E. Lacôte, S. Thorimbert, M. Malacria, R. Thouvenot, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2008**, 2008, 5001–5013.
- [5] J. Zhang, W. Li, C. Wu, B. Li, J. Zhang, L. Wu, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 8129-8135.
- [6] M. T. Pope, A. Muller, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **1991**, 30, 34-48.
- [7] C. L. Hill, *Chem. Rev.* **1998**, 98.
- [8] a) D.-L. Long, E. Burkholder, L. Cronin, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 105-121; b) D.-L. Long, R. Tsunashima, L. Cronin, *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, 49, 1736–1758.; c) F. Hussain, B. S. Bassil, U. Kortz, O. A. Kholdeeva, M. N. Timofeeva, P. de Oliveira, B. Keita, L. Nadjo, *Chemistry - A European Journal* **2007**, 13, 4733–4742; d) N. V. Izarova, M. H. Dickman, R. N. Biboum, B. Keita, L. Nadjo, V. Ramachandran, N. S. Dalal, U. Kortz, *Inorganic Chemistry* **2009**, 48, 7504–7506.
- [9] Kurth D.G., Liu S., Volkmer D., Polyoxometalate Molecular Science, J.J. Borrás-Almenar, E. Coronado, A. Müller, M.T. Pope (eds.), *NATO Science Series II*, Vol. 98, Kluwer Academic Publishers, **2003**, p. 441
- [10] D.L. Long, L. Cronin, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 3698-3706.
- [11] L. Cronin, *Comprehensive Coordination Chemistry II*, **2003**, 7, 1-56.
- [12] H.T. Evans, *J. Am. Chem. Soc.*, **1948**, 70, 1291-1292.
- [13] A. Blazejic, A. Rompel, *Coordination Chemistry Reviews* **2016**, 307, 42–64.
- [14] A.F. Wells, Structural Inorganic Chemistry, 1st ed., Oxford University Press, Oxford, 1945.
- [15] B. Dawson, *Acta Crystallogr.* **1953**, 6, 113-126.
- [16] J.J. Brezelius, Ann. Poggend, *Phys. Chem.* **1826**, 6, 369-392.
- [17] J.F. Keggin, *Nature*, **1933**, 131, 908-909.
- [18] a) L. C. W. Baker, J. S. Figgis, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 3794-3797 ; b) H. Sartzi, H. N. Miras, L. Vilà-Nadal, D.-L. Long, L. Cronin, *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, 54, 15488–15492.

- [19] L. C. W. Baker, V. S. Baker, K. Eriks, M. T. Pope, M. S. Orville, W. Rollins, J. H. Fang, L. L. Koh, *J. Am. Chem.Soc.*, **1966**, *88*, 2329-2331.
- [20] R. Contant, G. Herve, *Rev. Inorg. Chem.*, **2002**, *22*, 63-112.
- [21] a) U. Kortz, S. Matta, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 815-817; b) T. J. R. Weakley, *Struct. Bonding*, **1974**, *18*, 131-176.
- [22] M. T. Pope, Heteropoly and Isopoly oxometalates, *Springer*, **1983**.
- [23] S. M. Kulikov and I. V. Khozhevnikov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, **1981**, 492.
- [24] I. V. Khozhevnikov, S. T. Khankhasaeva, S. M. Kulikov, *Kinet. Catal.*, **1988**, *29*, 76–80.
- [25] N. Mizuno, M. Misono, *Chem Rev.* **1998**, *98*, 199-217.
- [26] M. Sadakane, E. Steckhan, *Chem Rev*, **1998**, *98*, 219–238.
- [27] M. Genovese, K. Lian, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **2015**, *19*, 126–137.
- [28] A. R. Gaspar, J. A. F. Gamelas, D. V. Evtuguin, C. P. Neto, *Green Chem.*, **2007**, *9*, 717-730.
- [29] A. Hiskia, A. Troupis, S. Antonaraki, E. Gkika, P. Kormali, E. Papaconstantinou, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **2006**, *86*, 233-242.
- [30] a) J. T. Rhule, C. L. Hill, D. A. Judd, R. F. Schinazi, *Chemical Reviews* **1998**, *98*, 327–358 ; b) B. Hasenknopf, *Front. Biosci.*, **2005**, *10*, 275-287 ; c) T. Yamase, *J. Mater. Chem.*, **2005**, *15*, 4773-4782.
- [31] M. Misono, N. Nojiri, *Appl. Catal.* **1990**, *64*, 1-30.
- [32] C. L. Hill, C. M. Prosser-McCartha, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *143*, 407-455.
- [33] R. Neumann, M. Lissel, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 4607-4610.
- [34] a) A. Atlamsani, J.-M. Brégeault, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 5663-5665 ; b) B. E. Ali, J. M. Brégeault, J. Mercier, J. Martin, C. Martin, O. Convert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 825-826.
- [35] F. Shahbazi, K. Amani, *Catal. Commun.* **2014**, *55*, 57-64.
- [36] M. Te, C. Fairbridge, Z. Ring, *Applied Catalysis A: General* **2001**, *219*, 267–280.
- [37] a) C. Venturello, R. D'Aloisio, J. C. J. Bart, M. Ricci, *J. Mol. Catal.* **1985**, *32*, 107-110 ; b) C. Venturello, E. Alneri, M. Ricci, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 3831-3833 ; c) C. Venturello, M. Gambaro, *Synthesis* **1989**, 295-297.
- [38] M. Esfandyari, M. Heravi, H. Oskooie, L. Fotouhi, M. Tajbakhsh, F. Bamoharram, *Iran. J. Chem. Chem. Eng.* **2017**, *36*, 21-29.
- [39] a) Y. Ishii, K. Yamawaki, T. Ura, H. Yamada, T. Yoshida, M. Ogawa, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 3587-3593 ; b) Y. Ishii, Y. Sakata, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 5545-5547; c) Y. Sakata, Y. Ishii, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 6233-6235 ; d) S. Sakaue, Y. Sakata, Y. Nishiyama, Y. Ishii,

- Chem. Lett.* **1992**, 289-292 ; e) S. Sakaue, T. Tsubakino, Y. Nishiyama, Y. Ishii, *J.Org. Chem.* **1993**, 58, 3633-3638 ; f) S. Sakaguchi, S. Watase, Y. Katayama, Y. Sakata, Y. Nishiyama, Y. Ishii, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 5681-5686.
- [40] a) L. J. Csanyi, K. Jaky, *J. Mol. Catal.* **1990**, 61, 75-84 ; b) L. J. Csanyi, K. Jaky, *J.Catal.* **1991**, 127, 42-50.
- [41] a) D. G. Kurth, P. Lehmann, D. Volkmer, H. Cölfen, M. J. Koop, A. Müller, A. Du Chesne, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 385-393 ; b) Y. Yang, Y. Wang, H. Li, W. Li, L. Wu, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 8062-8071 ; c) S. Nlate, C. Jahier, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**, 1606-1619.
- [42] a) N. Mizuno, K. Yamaguchi, K. Kamata, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 1944-1956; b) W. Zhu, H. Li, X. Jiang, Y. Yan, J. Lu, L. He, J. Xia, *Green Chem.*, **2008**, 10, 641-646.
- [43] a) H. Zeng, G.R. Newkome, C.L. Hill, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, 39, 1771-1774; b) M.V. Vasylyev, D. Astruc, R. Neumann, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, 347, 39-44; c) S. Nlate, D. Astruc, R. Neumann, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, 346, 1445-1448; d) S. Nlate, L. Plault, D. Astruc, *New J. Chem.* **2007**, 31, 1264-1274; e) C. Jahier, S.S. Mal, U. Kortz, S. Nlate, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 1559-1566; f) C. Jahier, S. Nlate, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 833-840.
- [44] C. Jahier, S. S. Mal, R. Al-Oweini, U. Kortz, S. Nlate, *Polyhedron* **2013**, 57, 57-63.
- [45] T. Okuhara, N. Mizuno, M. Misono, *Adv. Catal.* **1996**, 41, 113-252.
- [46] a) B. J. S. Johnson, A. Stein, *Inorganic Chemistry* **2001**, 40, 801-808 ; b) M. Kamada, H. Kominami, Y. Kera, *Journal of Colloid and Interface Science* **1996**, 182, 297-300.
- [47] Y. Ren, B. Yue, M. Gu, H. He, *Materials* **2010**, 3, 764-785.
- [48] a) V. N. Panchenko, I. Borbáth, M. N. Timofeeva, S. Göbölös, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2010**, 319, 119-125 ; b) L. Li, C. Liu, A. Geng, C. Jiang, Y. Guo, C. Hu, *Materials Research Bulletin* **2006**, 41, 319-332.
- [49] I.V. Kozhevnikov, A. Sinnema, R.J.J. Jansen, K. Pamin, H. Vanbeekum, *Catal. Lett.* **1995**, 30, 241-252.
- [50] F. Lefebvre, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 756-757.
- [51] a) A. Ghanbari-Siahkali, A. Philippou, J. Dwyer, M.W. Anderson, *Appl. Catal. A: Gen.* **2000**, 192, 57-69 ; b) W.G. Kim, M.W. Kim, J.H. Kim, G. Seo, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2003**, 57, 113-120.
- [52] a) E. Rafiee, S. Eavani, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2013**, 373, 30-37; b) N. G. Kostova, A. A. Spojakina, K. Jiratova, O. Solcova, L. D. Dimitrov, L. A. Petrov, *Catal. Today*, **2001**, 65, 217-223; c) K. Nowinska, W. Kaleta, *Appl. Catal. A*, **2000**, 203, 91-100.
- [53] P. VanDerVoort, E.F. Vansant, *J. Liq. Chromatogr. Related Technol.* **1996**, 19, 2723-2752.
- [54] W. Kaleta, K. Nowinska, *Chem. Commun.* **2001**, 535-536.
- [55] a) S. Wu, P. Liu, Y. Leng, J. Wang, *Catalysis Letters* **2009**, 132, 500-505 ; b) S. Wu, J. Wang, W. Zhang, X. Ren, *Catalysis Letters* **2008**, 125, 308-314 ; c) L.F. Chen, K. Zhu, L.H. Bi, A. Suchopar, M. Reicke, G. Mathys, H. Jaensch, U. Kortz, R.M. Richards, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 8457-8459 ; d) L.F. Chen, J.C. Hu, S.S. Mal, U. Kortz, H. Jaensch, G. Mathys, R.M. Richards,

- Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 7490–7497 ; e) Y. Zhou, R.L. Bao, B. Yue, M. Gu, S.P. Pei, H.Y. He, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *270*, 50–55.
- [56] a) N.-Y. He, C.-S. Woo, H.-G. Kim, H.-I. Lee, *Applied Catalysis A: General* **2005**, *281*, 167–178 ; b) L. Yang, Y. Qi, X. Yuan, J. Shen, J. Kim, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2005**, *229*, 199–205 ; c) Á. Molnár, C. Keresszegi, B. Török, *Applied Catalysis A: General* **1999**, *189*, 217–224 ; d) C. Shi, R. Wang, G. Zhu, S. Qiu, J. Long, *European Journal of Inorganic Chemistry* **n.d.**, *2006*, 3054–3060 ; e) H. Guo, D. Li, H. Xiao, J. Zhang, W. Li, Y. Sun, *Korean Journal of Chemical Engineering* **2009**, *26*, 902–906 ; f) C. Shi, R. Wang, G. Zhu, S. Qiu, J. Long, *European Journal of Inorganic Chemistry* **n.d.**, *2005*, 4801–4807.
- [57] a) R. Zhang, C. Yang, *J. Mater. Chem.*, **2008**, *18*, 2691–2703; b) R. C. Schroden, C. F. Blanford, B. J. Melde, B. J. S. Johnson, A. Stein, *Chem. Mater.*, **2001**, *13*, 1074–1081.
- [58] F. Bentaleb, O. Makrygenni, D. Brouri, C. Coelho Diogo, A. Mehdi, A. Proust, F. Launay, R. Villanneau, *Inorganic Chemistry* **2015**, *54*, 7607–7616.
- [59] W. Qi, L. Wu, *Polymer International* **n.d.**, *58*, 1217–1225.
- [60] E.L. Eliel, S.H. Wilen, *The Stereochemistry of Organic Compounds*, Wiley- Interscience, Weinheim, **1994**.
- [61] D.-Y. Du, L.-K. Yan, Z.-M. Su, S.-L. Li, Y.-Q. Lan, E.-B. Wang, *Coordination Chemistry Reviews* **2013**, *257*, 702–717.
- [62] L. Pasteur, *Ann. Chim. Phys.* **1848**, *24*, 442–459.
- [63] Y. Hou, X. Fang, C. L. Hill, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 9442–9447.
- [64] a) S.-T. Zheng, J. Zhang, G.-Y. Yang, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 3909; b) H.Q. Tan, W.L. Chen, D. Liu, Y.G. Li, E.B. Wang, *CrystEngComm* **2010**, *12*, 4017; c) H.Y. Zang, H.N. Miras, J. Yan, D.-L. Long, L. Cronin, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11376–xx; d) H. Q. Tan, Y. G. Li, Z. M. Zhang, C. Qin, X. L. Wang, E. B. Wang, Z. M. Su, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10066–10067.
- [65] J. Zhang, J. Hao, Y.G. Wei, F.P. Xiao, P.C. Yin, L.S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14–xx.
- [66] Y. Hou, H. An, T. Xu, S. Zhao, J. Luo, *New Journal of Chemistry* **2016**, *40*, 10316–10324.
- [67] H. An, L. Wang, Y. Hu, T. Xu, Y. Hou, *Inorganic Chemistry* **2016**, *55*, 144–153.
- [68] J. Fuchs, R. Palm, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1988**, *43*, 1529–1537.
- [69] R. Acerete, J. Server-Carrio, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9386–9387.
- [70] M. T. Pope, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 2008–2010; H. d'Amour, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1976**, *32*, 729–740.
- [71] J. F. Garvey, M. T. Pope, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 1115–1118.
- [72] C. Boglio, G. Lenoble, C. Duhayon, B. Hasenknopf, R. Thouvenot, C. Zhang, R. C. Howell, B. P. Burton-Pye, L. C. Francesconi, E. Lacote, S. Thorimbert, M. Malacria, C. Afonso, J.-C. Tabet, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 1389–1398.

- [73] C. Boglio, G. Lemiere, B. Hasenknopf, S. Thorimbert, E. Lacote, M. Malacria, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3324-3327.
- [74] B. S. Bassil, M. H. Dickman, B. von der Kammer, U. Kortz, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 2452-2458.
- [75] U. Kortz, M. G. Savelieff, F. Y. Abou Ghali, L. M. Khalil, S. A. Maalouf, D. I. Sinno, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 4070-4073.
- [76] X. Fang, T. M. Anderson, C. L. Hill, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 3540-3544.
- [77] X. Meng, C. Qin, X.-L. Wang, Z.-M. Su, B. Li, Q.-H. Yang, *Dalton Transactions* **2011**, 40, 9964.
- [78] L. Shi, Y. Wang, B. Li, L. Wu, *Dalton Trans.* **2014**, 43, 9177-9188.
- [79] B. Zhang, L. Yue, Y. Wang, Y. Yang, L. Wu, *Chem. Commun.*, **2014**, 50, 10823-10826
- [80] B. Zhang, W. Guan, F. Yin, J. Wang, B. Li, L. Wu, *Dalton Trans.*, **2018**, 1388-1392.
- [81] K. Matsumoto, T. Katsuki, in *Catalytic Asymmetric Synthesis* (Ed.: I. Ojima), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, **2010**, pp. 839-890.
- [82] a) W. Adam, P. L. Alsters, R. Neumann, C. R. Saha-Moller, D. Seebach, R. Zhang, *Org. Lett.* **2003**, 5, 725-728 ; b) W. Adam, P. L. Alsters, R. Neumann, C. R. Saha-Moller, D. Seebach, A. K. Beck, R. Zhang, *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 8222-8231.
- [83] Q. Han, W. Li, S. Wang, J. He, W. Du, M. Li, *ChemCatChem* **2017**, 9, 1801-1807.
- [84] M. Carraro, G. Modugno, A. Sartorel, G. Scorrano, M. Bonchio, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 5164-5174.
- [85] a) C. Jahier, R. Touzani, S. El Kadiri, S. Nlate, *Inorganica Chimica Acta* **2016**, 450, 81-86 ; b) C. Jahier, M. Cantuel, N. D. McClenaghan, T. Buffeteau, D. Cavagnat, F. Agbossou, M. Carraro, M. Bonchio, S. Nlate, *Chemistry - A European Journal* **2009**, 15, 8703-8708 ; c) C. Jahier, M.-F. Coustou, M. Cantuel, N. D. McClenaghan, T. Buffeteau, D. Cavagnat, M. Carraro, S. Nlate, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2011**, 2011, 727-738.
- [86] Y. Wang, H. Li, W. Qi, Y. Yang, Y. Yan, B. Li, L. Wu, *Journal of Materials Chemistry* **2012**, 22, 9181.
- [87] L. Pauling, R. B. Corey, H. R. Branson, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1951**, 37, 205-211.
- [88] J. D. Watson, F. H. C. Crick, *Nature* **1953**, 171, 737-738.
- [89] Y. Wang, J. Xu, Y. Wang, H. Chen, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 2930-2962.
- [90] Y. Kira, Y. Okazaki, T. Sawada, M. Takafuji, H. Ihara, *Amino Acids* **2010**, 39, 587-597.
- [91] M. J. Clemente, P. Romero, J. L. Serrano, J. Fitremann, L. Oriol, *Chemistry of Materials* **2012**, 24, 3847-3858.
- [92] A.-L. Fameau, B. Houinsou-Houssou, B. Novales, L. Navailles, F. Nallet, J.-P. Douliez, *Journal of Colloid and Interface Science* **2010**, 341, 38-47.

- [93] Y. Wang, W. Qi, R. Huang, X. Yang, M. Wang, R. Su, Z. He, *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137*, 7869–7880.
- [94] T. Kawauchi, J. Kumaki, A. Kitaura, K. Okoshi, H. Kusanagi, K. Kobayashi, T. Sugai, H. Shinohara, E. Yashima, *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*, 515–519.
- [95] R. Oda, I. Huc, M. Schmutz, S. J. Candau, F. C. MacKintosh, *Nature* **1999**, *399*, 4.
- [96] R. Oda, I. Huc, S. J. Candau, *Angewandte Chemie International Edition* **1998**, *37*, 2689–2691.
- [97] R. Oda, F. Artzner, M. Laguerre, I. Huc, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 14705–14712.
- [98] a) C.-L. Chen, P. Zhang, N. L. Rosi, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 13555–13557 ; b) H. Lu, J. Wang, Z. Song, L. Yin, Y. Zhang, H. Tang, C. Tu, Y. Lin, J. Cheng, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 139–155 ; c) A. Ajayaghosh, V. K. Praveen, *Accounts of Chemical Research* **2007**, *40*, 644–656.
- [99] R. P. Megens, G. Roelfes, *Chemistry - A European Journal* **2011**, *17*, 8514–8523.
- [100] M. Nagano, M. Doi, M. Kurihara, H. Suemune, M. Tanaka, *Org.Lett.* **2010**, *12*, 3564 – 3566.
- [101] G. Maayan, M. D. Ward, K. Kirshenbaum, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2009**, *106*, 13679 – 13684.
- [102] E. A. C. Davie, S. M. Mennen, Y. Xu, S. J. Miller, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5759 – 5812.
- [103] V. Soghomonian, Q. Chen, R.C. Haushalter, J. Zubieta, C.J. O’connor, *Science* **1993**, *259*, 1596–1599.
- [104] a) C.-Z. Lu, C.-D. Wu, S.-F. Lu, J.-C. Liu, Q.-J. Wu, H.-H. Zhuang, J.-S. Huang, *Chemical Communications* **2002**, 152–153 ; b) Y. Qi, Y. Li, C. Qin, E. Wang, H. Jin, D. Xiao, X. Wang, S. Chang, *Inorganic Chemistry* **2007**, *46*, 3217–3230 ; c) L. Xu, C. Qin, X. Wang, Y. Wei, E. Wang, *Inorganic Chemistry* **2003**, *42*, 7342–7344.
- [105] a) Q. Tang, S. Liu, Y. Liu, S. Li, F. Ma, J. Li, S. Wang, C. Liu, *dalton Trans.* **2013**, *42*, 8512–8518 ; b) J. Zhang, W. Li, C. Wu, B. Li, J. Zhang, L. Wu, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 8129–8135.
- [106] Y.-Q. Lan, S.-L. Li, Z.-M. Su, K.-Z. Shao, J.-F. Ma, X.-L. Wang, E.-B. Wang, *Chem. Commun.* **2008**, 58–60.
- [107] N. Li, D. Jiang, Q. Pan, J. Zhao, S. Zhang, B. Xing, Y. Du, Z. Zhang, S. Liu, *Journal of Molecular Structure* **2018**, *1159*, 79–82.
- [108] H.-Y. An, E.-B. Wang, D.-R. Xiao, Y.-G. Li, Z.-M. Su, L. Xu, *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45*, 904–908.
- [109] V. Kulikov, N. A. B. Johnson, A. J. Surman, M. Hutin, S. M. Kelly, M. Hezwani, D.-L. Long, G. Meyer, L. Cronin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 1141–1145.
- [110] J. Li, X. Li, F. Jiang, X. Li, X. Xie, L. Wu, L. Wang, M. Lee, W. Li, *Chemistry - A European Journal* **2017**, *23*, 13510–13517.

[111] a) J. Cheng, G. Le Saux, J. Gao, T. Buffeteau, Y. Battie, P. Barois, V. Ponsinet, M.-H. Delville, O. Ersen, E. Pouget, R. Oda, *ACS Nano*, **2017**, *11*, 3806-3818; b) R. Tamoto, S. lecomte, S. Si, S. Moldovan, O. Ersen, M.-H. L. N. Delville, R. Oda., *J. Phys. Chem.*, **2012**, *116*, 23143-23152; c) S. H. Jung, J. Jeon, H. Kim, J. Jaworski, J. H. Jung. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6446-6452; d) N. Ryu, Y. Okazaki, K. Hirai, M. Takafuji, S. Nagaoka, E. Pouget, H. Ihara, R. Oda, *Chemical Communications* **2016**, *52*, 5800–5803.

Chapitre 2

Techniques de caractérisation

Sommaire

1. Introduction	77
2. Méthodes de microscopie utilisées	77
2.1. Microscopie électronique en transmission (TEM)	77
2.2. Microscopie électronique en transmission à haute résolution (HR-TEM)	80
2.3. Mode STEM (scanning transmission electron microscopy)	81
3. Méthodes spectroscopiques utilisées.....	82
3.1. Spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDX)	82
3.2. Spectroscopie infrarouge de réflexion diffuse (DRIFTS).....	84
3.2.1. Principe de la DRIFTS.....	84
3.2.2. Relation de Kubelka-Munk.....	84
3.2.3. Dispositif expérimental et enregistrement des spectres.....	86
3.3. Spectroscopie Raman	87
3.4. RMN.....	89
3.4.1. Généralités	89
3.4.2. RMN en deux dimensions (2D)	89
3.4.3. RMN à l'état solide.....	90
3.4.4. Expériences RMN effectuées et Spectromètres utilisés durant la thèse	90
4. Méthodes chiroptiques utilisées	91
4.1. Dichroïsme circulaire électronique (ECD)	91
4.2. Chromatographie chirale en phase liquide à haute performance (HPLC)	94
Références	95

1. Introduction

La caractérisation des différentes étapes de la fonctionnalisation d'un matériau par des techniques expérimentales adaptées est essentielle pour s'assurer de la validité des protocoles de greffage utilisés. Ce chapitre est consacré aux principales techniques expérimentales employées durant la thèse pour caractériser les molécules utilisées, les supports de greffage (nanofibres organiques et nanofibres de silice) et les hybrides NANOPOM formés (hélices et rubans NANOPOM). Les protocoles expérimentaux de greffage de ces surfaces sont présentés à la fin du manuscrit. La plupart des molécules utilisées dans le cadre de cette thèse, et en particulier les amphiphiles gemini tartrate, ont été caractérisées par RMN ^1H . La morphologie des nanostructures hélicoïdales et torsadées a été suivie par microscopie électronique en transmission (TEM) avant et après la fixation des clusters de POM. L'observation des POM fixés à la surface des nanohélices et des nanorubans a été effectuée par la microscopie électronique en transmission à haute résolution (HR-TEM) ainsi que par la microscopie électronique à balayage par transmission (STEM). La spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDX) a été utilisée pour confirmer les observations HR-TEM et STEM ainsi que pour estimer la quantité de POM greffé sur les nanofibres de silice. Les hybrides NANOPOM ont été analysés par différentes techniques spectroscopiques comme le Raman, la DRIFT et la RMN ^{31}P du solide, afin de démontrer la présence du POM dans les nanostructures et de donner des informations sur l'interaction entre ces clusters et la surface des matériaux. Les propriétés chiroptiques des hybrides NANOPOM ont été confirmées par le dichroïsme circulaire électronique (ECD). Finalement, la chromatographie HPLC chirale a été utilisée pour calculer l'excès énantiomérique (*ee*) des sulfoxydes chiraux obtenus suite à l'oxydation de sulfures catalysés par les NANOPOM.

2. Méthodes de microscopie utilisées

2.1. Microscopie électronique en transmission (TEM)

La microscopie électronique en transmission repose sur l'utilisation d'un faisceau d'électrons pour obtenir une image d'objets ayant des tailles micro à nanométriques. [1] L'utilisation d'un faisceau d'électrons est due à la nécessité de diminuer la longueur d'onde des radiations interagissant avec l'échantillon. En effet, selon la théorie d'Abbe, [2] la résolution maximum qu'il est possible d'obtenir avec un microscope optique dépend de la longueur d'onde des photons et de l'ouverture numérique du système optique. La résolution d d'un microscope,

c'est-à-dire la plus petite distance en dessous de laquelle deux points voisins ne seront plus distingués, est liée à la longueur d'onde λ , à l'indice de réfraction n du milieu entre objet et objectif et à l'ouverture α de l'objectif par la relation (2.1) :

$$d = \frac{0.61 \lambda}{n \sin \alpha} \quad (2.1)$$

Pour améliorer la résolution (diminution de la valeur d), il faut soit diminuer la longueur d'onde λ , soit augmenter l'ouverture de l'objectif ou bien augmenter l'indice de réfraction. En microscopie optique où la source est la lumière visible, il n'est pas possible de descendre en dessous de 400 nm, et la limite de résolution est dans ce cas d'environ 0.2 μm . L'utilisation d'un faisceau d'électrons qui possède une longueur d'onde beaucoup plus faible que celle de la lumière visible (0.0037 nm ou 0.00087 nm selon la tension d'accélération des électrons) permet de diminuer fortement la limite de résolution qui peut atteindre l'ordre de l'angström, [3] limitée par les lentilles électromagnétiques chargées de former et de dévier le faisceau. [4]

La Figure 2.1 montre le mode de fonctionnement d'un microscope électronique en transmission. [5]

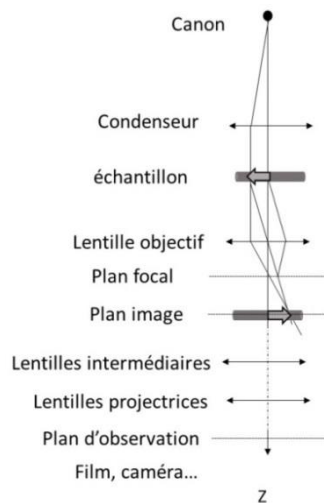


Figure 2.1. Représentation schématique du microscope électronique en transmission.

Un canon à électrons permet de produire les électrons puis de les accélérer à une énergie E_0 . Ce faisceau passe alors par une lentille « condenseur », dont le rôle est de pouvoir régler la taille et l'angle d'incidence du faisceau. Ce dernier atteint alors l'échantillon, et une première image est produite par la lentille « objectif ». Il est à noter que cette dernière est l'élément le plus important, car de sa qualité va dépendre la résolution de l'image. Après la traversée de la lentille « objectif », la lentille intermédiaire va soit former une deuxième image si son plan objet coïncide avec le plan image de la lentille « objectif », soit former un cliché de diffraction, si son plan objet coïncide avec le plan focal de la lentille « objectif ». Finalement, les lentilles

« projectrices » vont agrandir l'image ou le cliché de diffraction formé et le projeter sur le détecteur, qui peut être un écran fluorescent, une plaque photographique ou plus communément un scintillateur couplé à une caméra CCD (charge-coupled device). [3]

Généralement, le faisceau électronique traversant l'échantillon interagit avec les atomes constituant ce dernier, et produit un certain nombre de particules et de rayonnements (Figure 2.2). Ces particules et rayonnements donneront accès à des informations sur les propriétés structurales, électroniques et optiques du matériau. La majorité des électrons seront soit directement transmis, soit diffractés et/ou diffusés élastiquement. Les électrons qui restent après interactions avec l'échantillon seront diffusés inélastiquement avec une perte d'énergie. Cette perte d'énergie est à la base de la spectroscopie EELS (electron energy loss spectroscopy) qui peut être utilisée pour donner des informations sur la composition chimique de l'échantillon. L'étude des rayonnements X émis par l'échantillon peut être utilisée pour effectuer des analyses chimiques quantitatives sur des volumes nanométriques, cette technique est connue sous le nom d'EDX (Energy Dispersive X Ray Spectroscopy).

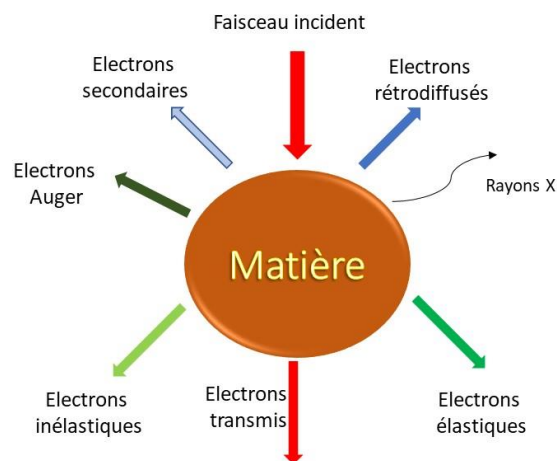


Figure 2.2. Schéma récapitulatif des différents électrons générés lors de l'interaction électron/matière.

Le contraste de l'image TEM dépend du numéro atomique des atomes constituant l'échantillon. En effet, les électrons traversant l'échantillon peuvent subir des chocs élastiques et être déviés. La probabilité de subir un choc élastique augmente avec le numéro atomique (Z) des constituants de l'échantillon et l'épaisseur de l'échantillon. Les éléments lourds avec un pouvoir élevé de diffusion d'électrons apparaissent donc plus sombres et les éléments légers avec un pouvoir faible de diffusion d'électrons apparaissent plus clairs. De même, les zones de l'échantillon les plus épaisses apparaissent plus sombres et les zones plus fines apparaissent plus claires. L'image formée est donc une représentation en noir et blanc avec des contrastes de gris.

Les échantillons analysés par la microscopie électronique en transmission doivent être très minces avec une épaisseur inférieure à 100 nm. Les grilles métalliques recouvertes d'un film de carbone fin représentent un exemple de support utilisé pour étudier des échantillons minces dispersés dans un solvant (par exemple : poudre, nanoparticule). Pour préparer ce type d'échantillons, une goutte de la solution est déposée sur la grille et l'excès de solvant est ensuite absorbé. Cependant, pour les échantillons organiques, le pouvoir de diffusion des électrons est faible et il est très difficile de les observer par TEM. Il est donc nécessaire d'augmenter le contraste de ces échantillons par l'utilisation de métaux lourds. Pour cela, des agents de contraste très denses peuvent être utilisés, comme l'acétate d'uranyle et le tétr oxyde d'osmium. Cette technique est connue sous le nom de coloration négative. Elle consiste à ajouter une goutte de la solution d'agent de contraste après la déposition de l'échantillon. Celui-ci va se fixer préférentiellement au bord des particules adsorbées. Grâce à sa forte masse atomique, le contrastant dévie les électrons dans le diaphragme objectif. Ainsi l'échantillon apparaît plus clair que ce qui l'entoure, d'où le nom de coloration négative. [5]

Les images TEM présentées dans cette thèse ont été prises à l'aide du microscope électronique Philips CM 120 équipé d'une caméra CCD Gatan 2K x 2K (Figure 2.3).



Figure 2.3. Microscope électronique en transmission « FEI CM120, équipé d'une camera CCD Gatan 2K x 2K ».

2.2. Microscopie électronique en transmission à haute résolution (HR-TEM)

Ce mode d'imagerie [6] consiste à observer la matière à l'échelle atomique. Certains électrons sont déviés (diffractés), d'autres sont transmis. Si l'on fait interférer un faisceau transmis avec un faisceau diffracté, on obtient une figure d'interférence. Les contrastes sur l'image obtenue sont donc directement corrélés au potentiel projeté de l'échantillon. Suivant la défocalisation et la taille de l'échantillon, cette corrélation change. Une simulation de la figure

d'interférence est alors nécessaire pour interpréter l'image obtenue et dire si les colonnes atomiques sont situées sur les points blancs, noirs ou entre les deux. Ces images, après traitements, permettent tout de même de tirer des informations sur l'organisation cristalline des composés.

Dans cette thèse nous avons utilisé le microscope électronique en transmission à haute résolution JEOL 2200FS (canon FEG, résolution 1.9 Å) pour observer les clusters du POM fixés sur les nanohélices et nanorubans de silice. (Figure 2.4)



Figure 2.4. Microscope électronique en transmission à haute résolution JEOL 2200FS.

2.3. Mode STEM (scanning transmission electron microscopy)

Dans le mode STEM, [7] comme dans le cas d'un microscope électronique en transmission (TEM) classique, les images sont formées par des électrons traversant un échantillon suffisamment fin. Cependant, contrairement au TEM, dans le mode STEM, le faisceau d'électrons est focalisé en un spot fin qui est ensuite balayé sur la surface de l'échantillon en utilisant un système de lentilles magnétiques (bobines de balayage) et génère l'image point par point (Figure 2.5). La résolution en image et en analyse est directement liée au diamètre de la sonde électronique (1.5 nm dans le cas de nos expériences). Les observations peuvent se faire en champ clair ou en champ sombre. En champ sombre annulaire, les images sont formées par des électrons préalablement diffusés qui tombent sur un détecteur situé à l'extérieur du trajet du faisceau transmis. En utilisant un détecteur ADF (Annular Dark-field imaging) à grand angle, il est possible de former des images de résolution atomique où le contraste d'une colonne atomique est directement lié au numéro atomique (image de contraste en Z). [8] L'imagerie à

contraste Z directement interprétable fait de l'imagerie STEM avec un détecteur à grand angle une technique attrayante par rapport à la microscopie électronique à haute résolution conventionnelle (HR-TEM), pour laquelle les images de résolution atomique doivent être comparées à des simulations pour faciliter l'interprétation. En revanche, les détecteurs en champ clair sont situés sur le trajet du faisceau d'électrons transmis et sont souvent utilisés pour fournir des images complémentaires à celles obtenues par l'imagerie ADF. [9] Il est à noter que, le balayage du faisceau sur l'échantillon rend le mode STEM adapté aux techniques analytiques comme l'imagerie de fond noir annulaire à contraste Z et la cartographie élémentaire effectuée par l'analyse dispersive en énergie (EDX en anglais Energy-dispersive X-ray spectroscopy) ou bien par la spectroscopie de perte d'énergie électronique (EELS en anglais electron energy loss spectroscopy).

Généralement, un STEM est un microscope électronique en transmission classique équipé de bobines de balayage, de détecteurs et des circuits nécessaires, lui permettant de basculer entre un fonctionnement en tant que STEM ou TEM.

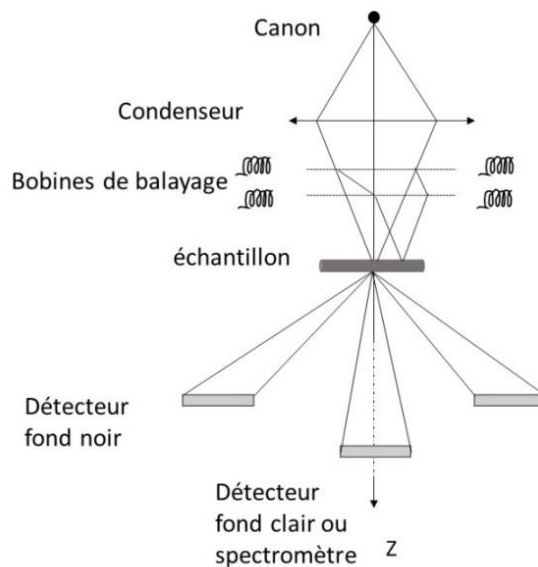


Figure 2.5. Représentation schématique du mode STEM.

3. Techniques spectroscopiques utilisées

3.1. Spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDX)

La spectroscopie X à dispersion d'énergie (Energy dispersive X-ray spectrometry, EDX) consiste à étudier les rayonnements X émis par un échantillon lorsqu'il est bombardé par un faisceau d'électrons. [10] Le faisceau électronique traversant l'échantillon provoque l'ionisation des atomes, et ces derniers émettent des rayons X lors de leur désexcitation. L'énergie du

rayonnement émis permet de déterminer la composition chimique élémentaire de l'échantillon. L'analyse EDX est une technique d'analyse chimique multi-élémentaire très rapide et non destructive.

Le détecteur le plus couramment employé dans les spectromètres EDX est une photodiode de Si dopée au lithium. Le spectromètre converti l'énergie des photons incidents en tension électrique. Ce processus se fait principalement en trois étapes : les rayons X sont convertis en charges électriques par ionisation des atomes du cristal du semi-conducteur. Ensuite, ces charges sont converties en tension et amplifiées grâce à un FET (transistor à effet de champ). Enfin, cette tension est isolée des autres à l'intérieur de canaux spécifiques qui permettent le comptage et l'obtention d'un spectre dispersif en énergie. C'est ce spectre qui permet de remonter à une analyse qualitative puis quantitative en comparant à des étalons préalablement enregistrés.

Un spectre EDX est constitué généralement d'une famille de pics (raies) superposés à un fond continu de relativement faible intensité. Les raies caractéristiques, accompagnant des transitions électroniques entre les couches atomiques (K, LI, LII, LIII, etc.), apparaissent en séries. Dans chaque série, on distingue les raies par un indice ($K\alpha$, $K\beta$...) indiquant le niveau d'origine de la transition (Figure 2.6). [11]

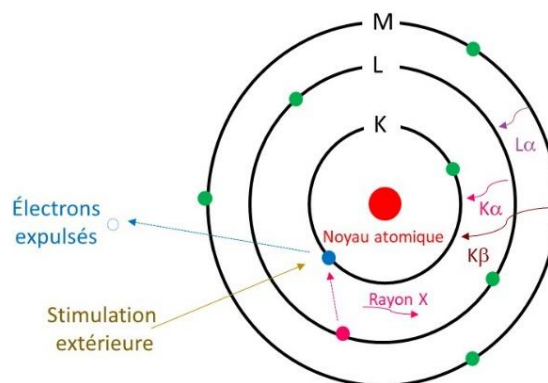


Figure 2.6. Représentation schématique du principe de l'EDX.

En EDX, il est possible de détecter tous les éléments à partir du béryllium ($Z = 4$). Cependant, l'analyse des éléments légers est souvent compliquée, parce que l'intensité des raies caractéristiques dépend du numéro atomique Z . [12]

La cartographie élémentaire en rayons X est faite en balayant une sonde électronique sur une région sélectionnée et, à chaque point d'arrêt (plusieurs secondes), tout le spectre X est enregistré. Les signaux ainsi enregistrés sont représentés en cartes de distribution de coups collectés pour chaque position de la sonde électronique. L'intensité du signal est indiquée par des niveaux de couleur pour chaque élément. [12]

3.2. Spectroscopie infrarouge de réflexion diffuse (DRIFTS)

3.2.1. Principe de la DRIFTS

Le principe de la spectroscopie infrarouge de réflexion diffuse (Diffuse Reflection Infrared Fourier Transform Spectroscopy (DRIFTS) en anglais) repose sur la pénétration de la radiation incidente dans un échantillon constitué de fines particules. [13] Au contraire des expériences de réflexion spéculaire où l'on analyse la lumière réfléchie par une surface polie (à l'état de miroir) selon un angle particulier, en réflexion diffuse, la radiation pénètre à l'intérieur de l'échantillon, subit des effets de réflexion, réfraction, absorption et diffusion, puis elle est réémise dans toute les directions d'une hémisphère environnante (Figure 2.7).

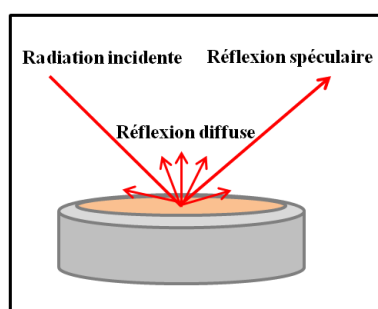


Figure 2.7. Schéma de principe de la réflexion diffuse.

Lorsque la composante de la réflexion spéculaire est faible, les spectres de réflexion diffuse seront très semblables à des spectres de transmittance, à condition que les échantillons soient sous forme de poudres divisées et dispersées dans une matrice non absorbante. Toutefois, la relation quantitative entre la lumière absorbée et la concentration de l'espèce absorbante différera en réflexion diffuse de la loi de Beer-Lambert utilisée en absorption.

3.2.2. Relation de Kubelka-Munk

Pour interpréter les spectres de réflexion diffuse, il est nécessaire de connaître l'atténuation subie par l'onde incidente lors de sa propagation dans l'échantillon, par suite des phénomènes d'absorption et de diffusion. La théorie de Kubelka-Munk permet de rendre compte de cet effet. Considérons un échantillon dilué dans une matrice transparente à l'infrarouge (KBr par exemple), d'épaisseur d , soumis à un flux incident I_0 selon la direction x et qui réfléchit un flux J_0 selon la même direction (Figure 2.8).

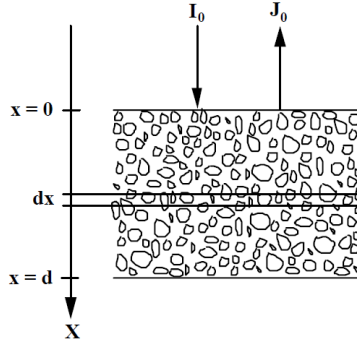


Figure 2.8. Schéma d'une couche de particules qui absorbent et diffusent la lumière.

Dans la théorie de Kubelka-Munk, il est admis, pour simplifier, que les photons vont se déplacer uniquement selon la direction Ox. Ainsi, il est possible de décrire le champ de rayonnement dans l'échantillon grâce aux flux I et J correspondant respectivement à l'énergie se propageant dans le sens $x > 0$ et $x < 0$. Considérant une tranche d'épaisseur dx dans l'échantillon, il est possible d'écrire le bilan de conservation de l'énergie dans le volume compris entre les plans d'épaisseur x et $x+dx$. Le flux I traversant la tranche sera d'une part atténué à cause de l'absorption et la diffusion, et d'autre part amplifié par la fraction de photons du flux J qui est rétrodiffusée dans la direction de I. De manière identique, un bilan sur J peut être écrit. Pour écrire ces bilans on introduit deux coefficients phénoménologiques K et s caractérisant respectivement l'absorption et la diffusion par unité de longueur dans l'échantillon. Il devient alors possible de formaliser le bilan d'énergie précédemment décrit sous la forme d'un système différentiel du premier ordre, reliant I et J. Les conditions aux limites (dans le cas d'un substrat totalement réfléchissant $I=I_0$ pour $x=0$ et $J=0$ pour $x=d$) permettent d'obtenir les valeurs explicites de I et J, et donc la transmittance et la réflectance diffuse en fonction des paramètres K et s. [13]

$$T = \frac{I_{x=d}}{I_0} = \frac{2\beta}{(1+\beta^2) \sinh(\kappa d) + 2\beta \cosh(\kappa d)} \quad (2.2)$$

$$R = \frac{J_{x=0}}{I_0} = \frac{(1-\beta^2) \sinh(\kappa d)}{(1+\beta^2) \sinh(\kappa d) + 2\beta \cosh(\kappa d)} \quad (2.3)$$

avec : $\kappa = \sqrt{K(K + 2s)}$ et $\beta = \sqrt{\frac{K}{K+2s}}$

Malheureusement, si K est le coefficient d'absorption bien connu de la loi de Beer-Lambert, s est un paramètre difficile à déterminer qui dépend de la géométrie de l'échantillon. Pour contourner ce problème, Kubelka et Munk ont considéré le cas limite d'un échantillon d'épaisseur infinie (en pratique 2 à 3 mm de poudre répondent à cette définition). Les relations (2.2) et (2.3) s'écrivent alors :

$$T_\infty = 0 \text{ et } R_\infty = \frac{1-\beta}{1+\beta} \quad (2.4)$$

Cette dernière relation peut s'écrire sous la forme : [13,14]

$$f(R_{\infty}) = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{K}{s} \quad (2.5)$$

où $f(R_{\infty})$ est appelée fonction de réémission ou fonction de Kubelka-Munk.

En pratique, la réflexion diffuse d'un échantillon est rarement déterminée, la mesure se fait toujours en comparaison avec un échantillon standard, constitué d'une poudre transparente dans le domaine spectral d'étude ($K \approx 0$ et $R_{\infty} \approx 1$), tel que du KBr pour le domaine infrarouge. Cela permet de mesurer le rapport $r_{\infty} = \frac{(R_{\infty})_{\text{échantillon}}}{(R_{\infty})_{\text{standard}}}$, auquel s'applique toujours l'équation de Kubelka-Munk :

$$f(r_{\infty}) = \frac{(1-r_{\infty})^2}{2r_{\infty}} = \frac{K}{s} \quad (2.6)$$

Comme s ne varie pas beaucoup avec la longueur d'onde, le spectre du rapport K/s traduit essentiellement les variations de K , et prend donc l'aspect d'un spectre d'absorption. Sachant que $K(\nu)$ est relié à la concentration, C , de l'échantillon par la relation $K(\nu)=2,303 \cdot \epsilon(\nu) \cdot C$ (où $\epsilon(\nu)$ représente le coefficient d'extinction molaire, la relation de Kubelka-Munk s'écrit donc de la manière suivante :

$$f(r_{\infty}) = \frac{2,303 \cdot \epsilon(\nu) \cdot C}{s} \quad (2.7)$$

Si s est une constante, $f(r_{\infty})$, à une fréquence donnée, variera linéairement avec la concentration de l'échantillon.

Certains facteurs peuvent influencer la qualité des spectres de réflexion diffuse :

- La profondeur de pénétration du rayonnement : Selon la théorie de Kubelka-Munk, l'intensité des bandes de la fonction de réémission est proportionnelle à la concentration de l'échantillon seulement dans des conditions de pénétration infinie du rayonnement ($T_{\infty} = 0$). Ce régime est atteint pour des épaisseurs de l'ordre de 2 à 3 mm.

- L'influence de la granulométrie : La qualité des spectres de réflexion diffuse va dépendre principalement de la taille et de la forme des particules, ainsi que de leurs constantes optiques. Une bonne homogénéité de la matrice avec l'échantillon va aussi contribuer à l'amélioration de la qualité des spectres.

3.2.3. Dispositif expérimental et enregistrement des spectres

Les spectres de réflexion diffuse ont été réalisés à l'Institut des Sciences Moléculaires (ISM), dans le Groupe de Spectroscopie Moléculaire (GSM), sur le spectromètre Nicolet 6700 associé avec un accessoire de réflexion diffuse (Harrick Praying MantisTM). Cet accessoire est placé dans le compartiment échantillon du spectromètre. Un système de miroirs focalise le

faisceau infrarouge sur une coupelle contenant le mélange échantillon-matrice (Figure 2.9). Le faisceau infrarouge interagit avec les particules entraînant un phénomène de diffusion au cours de son trajet à travers l'échantillon. Un système identique de miroirs collecte alors le rayonnement diffusé et l'envoi vers le détecteur du spectromètre.

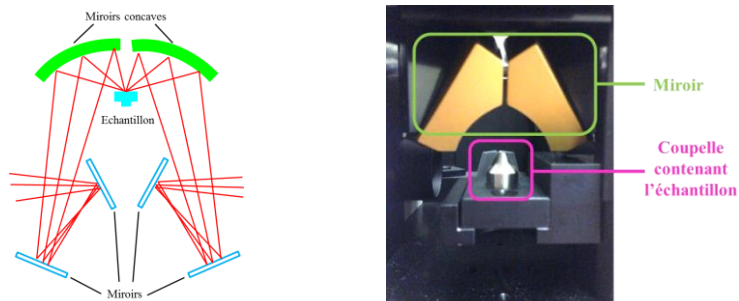


Figure 2.9. Schéma de principe de l'accessoire de réflexion diffuse (à gauche) et photographie de l'accessoire utilisé (à droite).

Nous avons utilisé du KBr comme matrice. Le KBr est au préalable calciné (400 °C) pour détruire toutes les impuretés organiques et les traces d'humidité. Dans un premier temps, le background de la coupelle comportant du KBr est enregistré. Ensuite, un mélange de 1 mg d'échantillon dispersé dans 100 mg de KBr est placé dans la coupelle, et le spectre de l'échantillon est enregistré. Le rapport de ces deux spectres nous permet d'obtenir le spectre de réflexion diffuse r_{∞} , puis l'application de la relation 2.6 nous permet d'obtenir la fonction de Kubelka-Munck $f(r_{\infty})$. Tous les spectres ont été obtenus par coaddition de 200 scans dans le domaine spectral compris entre 4000 et 400 cm^{-1} , avec une résolution spectrale de 4 cm^{-1} .

3.3. Spectroscopie Raman

Les mesures de spectrométrie Raman ont été réalisées à l'Institut des Sciences Moléculaires (ISM), dans le Groupe de Spectroscopie Moléculaire (GSM), sur le spectromètre Raman LabRAM HR800 (Société Horiba Scientific, Jobin-Yvon). Cet appareil présenté sur la Figure 2.10 est un spectromètre de haute résolution spectrale couplé à un microscope optique confocal (Olympus BX30), permettant d'obtenir le spectre Raman de micro et macro-échantillons. Le couplage avec un microscope confocal offre la possibilité d'imager un échantillon en 2D (en 3D pour les échantillons transparents) avec une résolution spatiale de l'ordre du μm^2 (de l'ordre de quelques μm^3 en 3D).



Figure 2.10. Photo du spectromètre Raman LabRAM HR800.

Le schéma de principe du spectromètre Raman LabRAM HR800 est reporté sur la Figure 2.11. Nous avons utilisé deux sources laser (HeNe à 632.8 nm et Argon à 514 nm). Ces sources peuvent être commutées très facilement permettant ainsi l'étude d'échantillons au même point de mesure pour les deux longueurs d'onde d'excitation. Un jeu de filtres atténuateurs permet de réduire, selon les besoins, l'intensité du rayonnement incident, ce qui évite dans certains cas, une dégradation thermique de l'échantillon. Le rayon laser est focalisé sur l'échantillon à analyser au moyen d'un des objectifs du microscope optique Olympus BX30. Nous avons utilisé un objectif 50X qui permet d'obtenir une illumination optimale mais aussi la collection la plus efficace possible de la lumière diffusée par effet Raman de nos échantillons. Le processus Raman étant peu intense, un filtre notch (ou edge) différent pour chaque longueur d'onde des lasers utilisés permet de séparer avec efficacité le signal diffusé du signal Rayleigh beaucoup plus intense (de l'ordre de 10^6). Le signal diffusé est ensuite focalisé sur un trou confocal qui sert également de fente d'entrée du spectromètre. Ce trou permet de sélectionner le signal provenant d'un micro volume particulier de l'échantillon. Plus l'ouverture du trou confocal est réduite, plus le volume de l'échantillon contribuant au signal Raman est petit. Pour notre étude nous avons utilisé un trou confocal de 100 μm ce qui correspond à un volume focal analysé d'environ 8 μm^3 avec l'objectif 50X (NA 0.75). Le signal est ensuite dirigé sur le système dispersif permettant de séparer les photons selon leur longueur d'onde. Il s'agit d'un monochromateur achromatique à champ plan (de type Czerny-Turner) de 800 mm de focale équipé de deux réseaux (réseau 600 traits/mm et 1800 traits/mm) et de miroirs (optiques réfléchives). Ces réseaux de dimension 58x58 mm sont aisément interchangeables et permettent au système d'être très lumineux et d'ajuster la résolution spectrale et la taille de la fenêtre spectrale enregistrée sur le CCD au type d'études à effectuer. Nous avons utilisé un réseau de 600 traits/mm permettant d'obtenir une résolution spectrale de 3.6 cm^{-1} avec une fente de 100 μm et de couvrir une fenêtre spectrale d'environ 1800 cm^{-1} . Le spectre Raman est analysé au

moyen d'un détecteur multicanal CCD (Charged-Couple Device) de 1064x256 pixels, refroidi par effet peltier à -75°C . Enfin, un système d'acquisition électronique assure la mesure et le traitement des signaux électriques issus du détecteur. Le logiciel LabSpec assure le pilotage et les acquisitions des spectres.

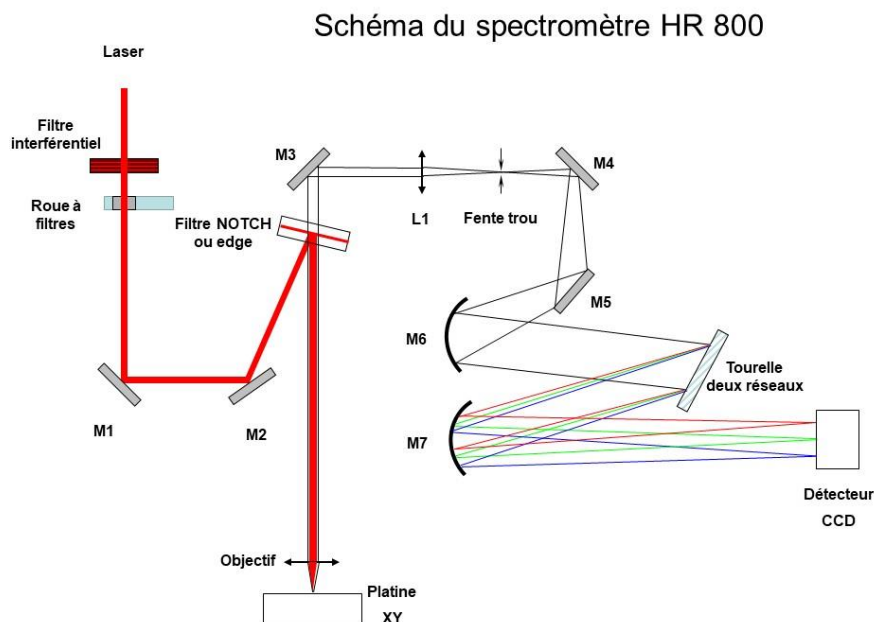


Figure 2.11. Schéma de principe du spectromètre Raman LabRAM HR800.

3.4. RMN

3.4.1. Généralités

La spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN) est une technique extrêmement puissante qui permet d'obtenir des informations détaillées sur la structure et les propriétés physico-chimiques qui caractérisent un système. [15] Pour pouvoir effectuer des expériences de RMN, un champ magnétique statique principal, $\sim B_0$, et un champ magnétique oscillant dans le domaine des radiofréquences, $\sim B_1$, sont nécessaires. Le champ oscillant est généré par une bobine à l'intérieur de laquelle est placé l'échantillon. En fonction du noyau qui le constitue et de la valeur du champ magnétique statique, l'échantillon absorbe et réémet de l'énergie, de manière particulièrement efficace à une fréquence bien particulière, dite de résonance. L'analyse d'un tel processus permet de remonter aux propriétés de l'échantillon.

3.4.2. RMN en deux dimensions

Dans un spectre RMN à une dimension les valeurs des déplacements chimiques d'un noyau fournissent des informations centrées sur cet atome, en termes de nombre et nature des plus proches voisins. La détection des couplages apporte des données structurales complémentaires

sous forme de relations de proximité entre atomes, ces derniers étant identifiés par leur déplacement chimique. Même si des méthodes expérimentales en RMN 1D ont été utilisées pour accéder aux relations de proximité, elles sont d'une efficacité parfois limitée. La détection simultanée de tous les couplages est le but de la RMN en deux dimensions (2D) de corrélation des déplacements chimiques. Les expériences RMN 2D peuvent être homonucléaires (corrélation entre noyau de même type) comme par exemple le COSY (Correlation Spectroscopy), le TOCSY (Total Correlation Spectroscopy) ou bien hétéronucléaires (corrélation entre noyau de type différent) comme le HSQC (Heteronuclear Single Quantum Correlation) et le HMBC (Heteronuclear Multiple Bond Correlation).

3.4.3. RMN à l'état solide

Le principe de la RMN du solide [16] est identique à celui de la RMN en phase liquide : dans un champ magnétique intense, l'application d'un champ électromagnétique radiofréquence va entraîner une perturbation de l'état d'équilibre des spins des noyaux. Le retour à l'équilibre de ces noyaux sollicités va générer la réponse RMN. Mais contrairement à l'état liquide, les interactions régissant ce retour à l'équilibre ne sont plus moyennées par le caractère isotrope de la matière. Les spectres de poudres sont parfois très larges si le milieu est très anisotrope. De plus, les spectres se superposent et la séparation d'espèces chimiques différentes en fonction de leur déplacement chimique par exemple n'est donc pas aussi facile que dans les liquides. Cependant, il est possible d'obtenir des spectres correspondant à la moyenne isotrope des interactions en faisant tourner l'échantillon autour d'un axe incliné de $\theta = 54.74^\circ$ par rapport au champ magnétique. Cet angle est appelé, l'angle magique, et la technique de rotation à l'angle magique est en général désignée par son acronyme anglais : MAS (pour *magic angle spinning*).

3.4.4. Expériences RMN effectuées et Spectromètres utilisés durant la thèse

Dans cette thèse nous avons effectué différentes expériences RMN en phase liquide ou solide (RMN ^1H , RMN ^{13}C , RMN ^{31}P , COSY, HSQC). Les différentes molécules synthétisées ont été caractérisées par RMN ^1H en phase liquide. Cette technique a été aussi utilisée pour suivre la cinétique dans les réactions de catalyse. La RMN nous a aidés aussi pour la séparation de mélange de diastéréoisomères, en faisant plusieurs expériences comme la RMN ^1H , RMN ^{13}C , ^1H - ^{13}C COSEY et ^1H - ^{13}C HSQC. En outre, la RMN ^{31}P en phase solide nous a permis de suivre le greffage des polyoxométallates à la surface des nanofibres de silice.

Ces analyses ont été faites à la plateforme RMN de l'IECB à Bordeaux, en utilisant différents spectromètres:

- Bruker Avance 300 FT spectrometer (^1H : 300.17 MHz)
- Bruker Avance III HD Nanobay- 400MHz (^1H : 400.13 MHz, ^{13}C : 100.6 MHz, ^1H - ^1H Cosy)
- Bruker Avance NEO-700 MHz (^1H : 700.15 MHz, ^{13}C : 176.05 MHz, ^1H - ^{13}C HSQC)
- Bruker Avance III NMR spectrometer (Bruker Biospin)-500MHz (^{31}P : 202.47 MHz)



Figure 2.12. A gauche : le spectromètre 500 MHz utilisé pour des expériences RMN ^{31}P à l'état solide. A droite : le spectromètre 700 MHz utilisé pour des expériences de RMN ^1H et ^1H - ^{13}C HSQC.

4. Méthodes chiroptiques utilisées

4.1. Dichroïsme circulaire électronique (ECD)

Le signal de dichroïsme circulaire électronique (ECD) repose sur une différence d'absorption du composé étudié entre un rayonnement UV/visible polarisé de façon circulaire gauche ou droite. Cette spectroscopie obéit donc aux mêmes règles de sélection que la spectroscopie d'absorption UV/visible "classique", avec la condition supplémentaire que seules les molécules chirales donnent un signal ECD. [17] Le dichroïsme circulaire (CD pour Circular Dichroism) de molécules chirales en solution a été mis en évidence pour la première fois par Aimé Cotton (1869-1951) à l'Ecole Normale de Paris en montrant qu'un isomère optique en solution homogène absorbe différemment la lumière polarisée circulairement droite ou gauche. [18] Pour un énantiomère, à une même longueur d'onde, l'absorption différentielle est égale en intensité mais de signe opposé. Ainsi, les bandes observées sur un spectre ECD sont couramment appelées "effets Cotton".

Selon la loi de Beer-Lambert, I_0 étant l'intensité de la lumière entrant dans la cellule et I l'intensité transmise, l'absorbance A est définie par la relation :

$$A(\lambda) = -\log_{10} \left(\frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} \right) = \varepsilon(\lambda).C.l \quad (2.8)$$

où C représente la concentration de l'échantillon (en mol.L^{-1}), l la longueur de la cellule de mesure (en cm) et $\varepsilon(\lambda)$ est le coefficient d'extinction molaire (en $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$).

Lorsqu'une lumière polarisée de façon circulaire traverse un milieu absorbant optiquement actif, l'absorbance mesurée pour une lumière polarisée circulairement gauche est différente de celle mesurée pour une lumière polarisée circulairement droite car $\varepsilon_G(\lambda) \neq \varepsilon_D(\lambda)$. Le dichroïsme circulaire est exprimé comme la différence $\Delta\varepsilon = \varepsilon_G - \varepsilon_D$.

Dans une expérience de dichroïsme circulaire, on mesure donc la différence d'absorbance d'une substance optiquement active entre les deux états de polarisation circulaire :

$$\Delta A(\lambda) = A_G(\lambda) - A_D(\lambda) = \log_{10} \left(\frac{I_D(\lambda)}{I_G(\lambda)} \right) \quad (2.9)$$

où $A_G = \log_{10}(I_0/I_G)$ et $A_D = \log_{10}(I_0/I_D)$.

D'après la loi de Beer-Lambert, on obtient $\Delta\varepsilon$, grandeur indépendante des conditions expérimentales, par la relation :

$$\Delta\varepsilon(\lambda) = \frac{\Delta A(\lambda)}{C.l} \quad (2.10)$$

D'autre part, après la traversée de l'échantillon, la somme des composantes polarisées circulairement décrit une ellipse dans le plan perpendiculaire à la direction de propagation (Figure 2.13). L'ellipticité ψ est définie par $\tan \psi = (b/a)$, a et b étant respectivement les grand et petit axes de l'ellipse.

$$\tan \psi = \frac{\|\vec{E}_D\| - \|\vec{E}_G\|}{\|\vec{E}_D\| + \|\vec{E}_G\|} \quad (2.11)$$

Quand $\|\vec{E}_G\| = \|\vec{E}_D\|$, c'est-à-dire quand l'échantillon n'est pas chiral, ψ vaut 0 et la lumière est polarisée rectilignement. Si $\|\vec{E}_G\|$ ou $\|\vec{E}_D\|$ est nul, c'est-à-dire si l'échantillon absorbe complètement l'une des deux polarisations, ψ vaut 45° et la lumière est polarisée circulairement. Généralement, ψ est petit, et il est possible de faire l'approximation $\tan \psi \sim \psi$. On peut donc écrire :

$$\psi(\text{rad}) \approx \frac{\|\vec{E}_D\| - \|\vec{E}_G\|}{\|\vec{E}_D\| + \|\vec{E}_G\|} = \frac{(I_D^{1/2} - I_G^{1/2})}{(I_D^{1/2} + I_G^{1/2})} \quad (2.12)$$

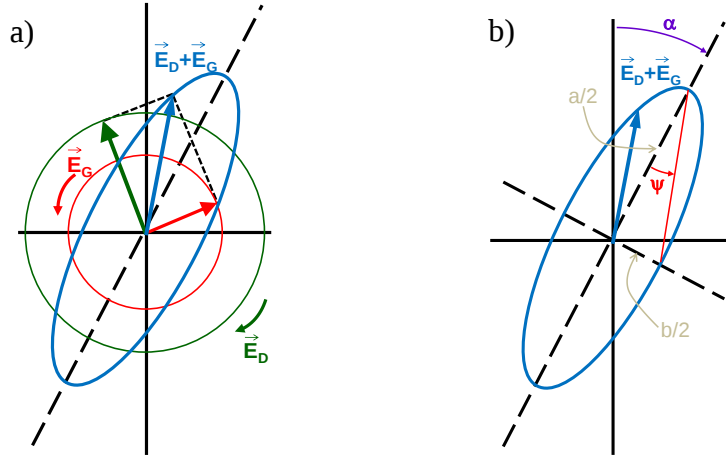


Figure 2.13. Polarisation elliptique de la lumière après interaction avec une substance optiquement active : (a) composantes circulaires inéquivalentes droite (en vert) et gauche (en rouge). La composante polarisée circulairement gauche est davantage absorbée que celle polarisée circulairement droite. (b) L'angle ψ est l'ellipticité, proportionnelle au dichroïsme circulaire. Le grand axe de l'ellipse, a , subit une rotation d'un angle α , correspondant à la rotation optique.

D'après la loi de Beer-Lambert, il vient :

$$\psi(\text{rad}) = \frac{e^{\frac{-A_D}{2} \ln 10} - e^{\frac{-A_G}{2} \ln 10}}{e^{\frac{-A_D}{2} \ln 10} + e^{\frac{-A_G}{2} \ln 10}} = \frac{e^{\frac{\Delta A \ln 10}{2}} - 1}{e^{\frac{\Delta A \ln 10}{2}} + 1} \quad (2.13)$$

Comme $\Delta A \ll 1$, l'équation 2.13 peut être développée en série de Taylor au premier ordre, et en convertissant ψ en degrés, on obtient :

$$\psi(\text{deg}) = \Delta A \left(\frac{\ln 10}{4} \right) \left(\frac{180}{\pi} \right) = 32,98 \Delta A \quad (2.14)$$

On définit enfin l'ellipticité molaire $[\theta]$ par la relation suivante :

$$[\theta] = 100 \frac{\psi}{C.l} = 3298 \Delta \epsilon \quad (2.15)$$

$[\theta]$ est exprimée en $\text{deg.L.cm}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, la concentration de l'échantillon C devant être donnée en mol.L^{-1} et le trajet optique l en cm.

En pratique, le dichroïsme circulaire peut être mesuré de deux façons différentes. Il s'agit, soit de générer des ondes polarisées circulairement puis de mesurer la différence d'absorption du milieu ΔA entre les deux états de polarisation (droit et gauche), soit de mesurer l'ellipticité induite sur une onde polarisée rectilignement. La première technique est la plus fréquemment utilisée sur les spectrophotomètres. La polarisation rectiligne du faisceau lumineux incident est

transformée et modulée entre une polarisation circulaire gauche et une polarisation circulaire droite à l'aide d'un modulateur photoélastique.

Les résultats ECD qui seront présentés dans la suite de ce travail ont été obtenus sur un spectrophotomètre JASCO J-815, muni d'un modulateur photoélastique pour mesurer directement la différence d'absorption entre les deux états de polarisation circulaire gauche et circulaire droit de la lumière UV-visible incidente. Les spectres sont exprimés en angle d'ellipticité ψ [mdeg].

4.2. Chromatographie chirale en phase liquide à haute performance (HPLC)

La chromatographie chirale est une technique largement utilisée pour la séparation de mélange d'énantiomères. [19] Elle est basée sur l'utilisation d'une colonne chirale composée d'une phase solide (phase stationnaire) de gel de silice sur lequel sont greffées des molécules chirales. En général, les énantiomères du substrat injecté vont interagir avec les molécules chirales de la colonne par des liaisons non covalentes. La phase mobile (éluant) doit être capable d'entraîner avec elle un énantiomère plus rapidement que l'autre à travers la phase stationnaire. Ainsi l'un des isomères sera plus retenu que l'autre par la phase stationnaire et migrera donc plus lentement, permettant leur séparation. En sortie de colonne, grâce à un détecteur approprié, les différents énantiomères sont caractérisés par un pic. L'ensemble des pics enregistrés est appelé chromatogramme.

Durant cette thèse, nous avons utilisé l'HPLC chirale avec une colonne CHIRALPAK AS-H et un détecteur UV (254 nm) pour déterminer l'excès énantiomérique (*ee*) des sulfoxydes chiraux (*R* et *S*) obtenu après l'oxydation des sulfures prochiraux. Cet excès est calculé en utilisant l'aire des pics de chaque énantiomère.

$$ee = \left[\frac{Aire(R) - Aire(S)}{Aire(R) + Aire(S)} \right] \times 100$$



Figure 2.14. Appareil HPLC UltiMate 3000 avec une colonne chirale « CHIRALPAK® AS-H » utilisé pour la séparation des énantiomères.

Références:

- [1] a) D.B.Williams, C. B. Carter. "The Transmission Electron Microscope." *Transmission Electron Microscopy*, **2009**, 3-22 ; b) C. B. Carter, and D.B.Williams, eds. *Transmission Electron Microscopy: Diffraction, Imaging, and Spectrometry*. Springer, **2016**.
- [2] E. Abbe, *Archiv für mikroskopische Anatomie*, **1873**, 9, 413-468.
- [3] J. P. Eberhart, *Analyse Structurale et Chimique Des Matériaux*, Dunod, **1997**.
- [4] M.Haider, S.Uhlemann, E.Schwan, H.Rose, B. Kabius, K.Urban, Electron microscopy image enhanced. *Nature*, **1998**, 392, 768-769.
- [5] C. Colliex, *La Microscopie électronique*, Presses universitaires de France, **1998**.
- [6] J.C.Spence, *High-resolution electron microscopy*. OUP Oxford, **2013**
- [7] P.D. Nellist, *Scanning transmission electron microscopy*, In *Science of microscopy*, Springer, New York, NY, **2007**, 65-132.
- [8] S.J Pennycook, D.E. Jesson. *Ultramicroscopy*. **1991**, 37, 14-38.
- [9] P.Xu, E. J. Kirkland, J. Silcox, R. Keyse. *Ultramicroscopy*. **1990**, 32, 93–102.
- [10] D.Shindo, T.Oikawa, *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*. In: *Analytical Electron Microscopy for Materials Science*. Springer, Tokyo, **2002**.
- [11] a) A. PETIT, *Théorie des spectres atomiques. Techniques de l'ingénieur*, **1999** ; b) J.DESPUJOLS, *Spectrométrie d'émission des rayons X. Fluorescence X, Techniques de l'ingénieur*, **2000**.
- [12] M. Karlík, B. Jouffrey, *Étude des métaux par microscopie électronique en transmission (MET) -Analyse chimique locale, Techniques de l'ingénieur*, **2008**.
- [13] Formation aux spectroscopies infrarouge par transformée de Fourier, LPCM Université Bordeaux I 2005, chapitre V.
- [14] J. Sirita, S. Phanichphant, F. C. Meunier, *Anal. Chem*, **2007**, 79, 3912-3918.
- [15] H. Friebolin, J. K. Beconsall. *Basic one-and two-dimensional NMR spectroscopy*. Weinheim: VCH. **1993**
- [16] C. Dybowski, S. Bai, *Analytical Chemistry* **2008**, 80, 4295–4300.
- [17] N. Berova, K. Nakanishi, R. W. Woody, *Circular dichroism, principles & applications*, 2nd edition, Ed. Wiley-VCH, **2000**.
- [18] M.A. Cotton, *C.R. Acad. Sci. Paris* **1895**, 120, 989-991.
- [19] Y. Okamoto, T. Ikai, *Chemical Society Reviews* **2008**, 37, 2593.

Chapitre 3

Préparation des hybrides NANOPOM énantio purs à base de POM de Keggin

Sommaire

1. Introduction	101
2. Formation des nanostructures de silice.....	101
2.1. Synthèse du 16-2-16 tartrate	102
2.2. Formation du gel organique (nanostructures chirales)	102
2.3. Formation des nanostructures chirales de silice	103
3. Organisation du POM de Keggin sur les nanofibres de silice.....	105
3.1. Greffage électrostatique du POM sur les nanohélices de silice	106
3.2. Adsorption directe du POM de Keggin sur les nanohélices de silice	107
3.3. Caractérisation des hybrides NANOPOM	108
3.3.1. TEM, HR-TEM, STEM.....	108
3.3.2. Spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDX).....	110
3.3.3. Spectroscopie UV-visible	111
3.3.4. Spectroscopie RMN ³¹ P	112
3.3.5. Spectroscopie Raman	113
3.3.6. Spectroscopie IR (DRIFT)	116
3.3.7. Propriétés chiroptiques des hélices NANOPOM.....	118
3.4. Effet de la structure des nanofibres de silice sur les propriétés des hybrides NANOPOM	121
4. Application catalytique des hybrides NANOPOM dans les réactions d'oxydation .	125
4.1. Etude des systèmes catalytiques NANOPOM	125
4.2. Recyclage des catalyseurs hétérogènes NANOPOM.....	127
5. Conclusion.....	129
Références	131

1. Introduction

Comme nous l'avons mentionné au chapitre 1, la préparation de matériaux chiraux à base de polyoxométallates (POM)[1] représente un sujet intéressant pour les chercheurs du fait, d'une part de l'importance de la chiralité, et d'autre part, des larges propriétés et applications des POMs.[2] Parmi les applications intéressantes de ces matériaux, on trouve la possibilité de les utiliser en catalyse asymétrique. [3,4, 5] En revanche nous avons aussi montré dans le chapitre 1 l'importance des structures hélicoïdales (ex: ADN et certains polymères) dans les réactions de catalyse énantiosélectives. [6] Compte tenu de ce qui précède, nous nous sommes intéressés à la formation d'un matériau hélicoïdal à base de POM pour des applications en catalyse asymétrique. A notre connaissance, aucun des systèmes hélicoïdaux chiraux à base de POM existant dans la littérature n'a déjà été utilisé pour des applications en catalyse asymétrique. Le but de mon travail de thèse a donc été le développement d'une nouvelle méthode pour la préparation de matériaux hélicoïdaux à base de POM. Cette méthode consiste à organiser les unités de POM sur des nanostructures de silice (rubans torsadés et hélicoïdaux) afin de transmettre la chiralité de ces nanostructures hélicoïdales vers le POM. Les hybrides NANOPOM ainsi formés seront explorés en tant que catalyseurs hétérogènes dans les réactions d'oxydation des sulfures prochiraux.

Dans ce chapitre, nous présenterons dans un premier temps la préparation des nanostructures de silice qui seront utilisées en tant que support pour la fixation des POMs. Ensuite, nous décrirons la préparation des hybrides NANOPOM en utilisant un POM de type Keggin, ainsi que les caractérisations nécessaires pour démontrer la fixation du POM sur les nanostructures de silice d'une part, et le transfert de chiralité d'autre part. La dernière partie de ce chapitre sera consacrée à l'étude de l'efficacité de ces matériaux dans les réactions d'oxydation des sulfures.

2. Formation des nanostructures de silice

La fabrication des nanostructures de silice (rubans torsadés et hélicoïdaux, nommés respectivement dans ce chapitre, rubans et hélices) représente un des principaux axes de recherche de l'équipe qui m'a encadrée. Ces nanostructures chirales sont utilisées pour plusieurs types d'application comme les matériaux flexibles, la différenciation cellulaire, les nouveaux matériaux pour la photonique, et bien d'autres domaines en fonction de leur structure.

La préparation des nanostructures de silice se fait en trois étapes : la première étant la synthèse de l'amphiphile gemini [(N,N'-dihexadécane-N,N,N',N'- tetraméthyle) éthylène

diammonium] tartrate, noté 16-2-16 tartrate par la suite ; la deuxième est la formation du gel organique contenant les nanostructures chirales ; et enfin la troisième est la transcription inorganique qui conduit à la formation des nanostructures de silice.

2.1. Synthèse du 16-2-16 tartrate

La voie de synthèse de l'amphiphile 16-2-16 tartrate est présentée dans le Schéma 3.1. Ce composé est préparé selon la méthode déjà développée dans le groupe, [7] qui consiste tout d'abord à synthétiser le gemini 16-2-16 bromure (**1**) par l'alkylation du N,N,N',N'-tétraméthyle éthylènediamine par l'alkylbromure correspondant dans l'acétonitrile. Ensuite, le 16-2-16 bromure est transformé en 16-2-16 acétate (**2**) par échange d'ion dans le méthanol. Finalement, le contre-ion acétate est remplacé par l'ion (*L*)-tartrate ou (*D*)-tartrate pour obtenir respectivement les surfactants 16-2-16 (*L*)- et (*D*)-tartrate (**3**). La structure et la pureté des amphiphiles ont été vérifiées par RMN ^1H avant toute utilisation.

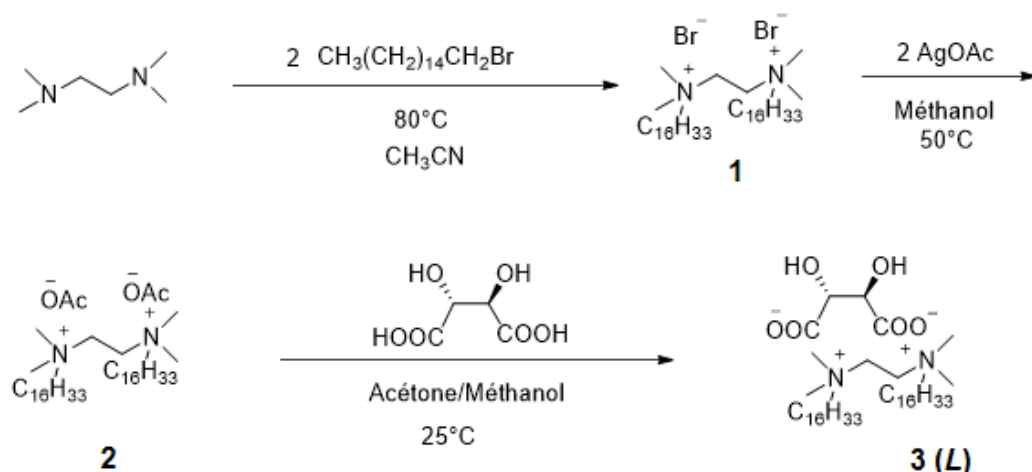


Schéma 3.1. Etapes de la synthèse du gemini 16-2-16 (*L*)-tartrate **3 (L)**.

2.2. Formation du gel organique (nanostructures chirales)

Le gemini 16-2-16 tartrate présente une chiralité provenant du contre-ion tartrate. Cette chiralité peut s'exprimer au niveau supramoléculaire suite à l'auto-assemblage du gemini sous forme de bicouches d'amphiphile, conduisant à la formation d'un gel organique contenant des nanostructures hélicoïdales droite et gauche. Le sens de l'hélicité de ces nanostructures organiques est étroitement lié à la stéréochimie du contre-ion tartrate. En effet, le contre-ion (*L*)-tartrate conduit à la formation des nanostructures droites, alors que le contre-ion (*D*)-tartrate conduit à la formation des nanostructures gauches. Des travaux antérieurs ont montré qu'en jouant sur certains paramètres tels que le temps de vieillissement du gel, sa concentration et son pH, il est possible de contrôler le processus d'auto-assemblage de molécules gemini pour

obtenir les morphologies chirales désirées. [8] Trois structures différentes peuvent être distinguées en variant le temps de vieillissement : les nanorubans torsadés (**4 (L)**, Figure 3.1) qui sont observés après une à deux heures (h) de vieillissement, les nanohélices (**5 (L)**, Figure 3.1) obtenues après un à deux jours, et enfin les tubules (**6 (L)**, Figure 3.1) obtenues après 5 jours, en fixant la concentration du gemini 16-2-16 tartrate à 1 mM. [9]

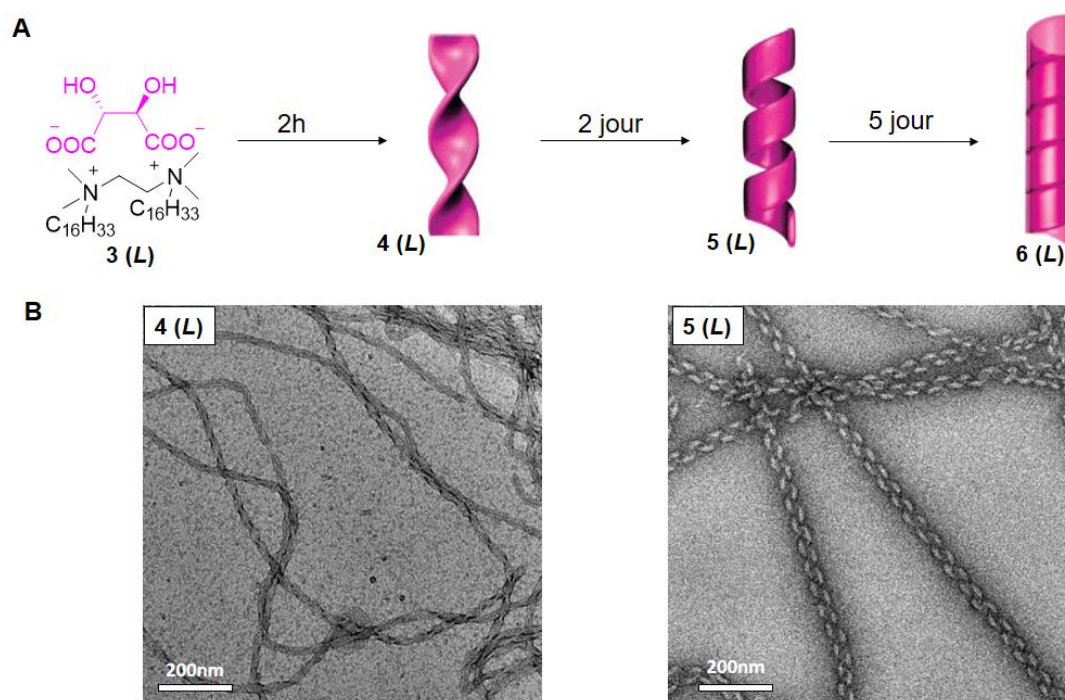


Figure 3.1. A) Représentation schématique des différentes morphologies pour l'auto-assemblage du gemini 16-2-16 (L)-tartrate (**3 (L)**) dans l'eau à une concentration 1 mM en fonction du temps de vieillissement. B) Images TEM des rubans organiques droits **4 (L)** et des hélices organiques droites **5 (L)**.

Comme le montre la Figure 3.1, le gemini 16-2-16 (L)-tartrate (**3 (L)**) conduit aux rubans torsadés dont le pas tourne à droite **4 (L)** après 2h de vieillissement, et aux hélices dont le pas tourne à droite **5 (L)** après 2 jours, pour arriver finalement à des structures tubulaires **6 (L)** qui sont obtenues après 5 jours de vieillissement.

2.3. Formation des nanostructures chirales de silice

Afin d'augmenter la stabilité des nanostructures organiques (nanohélices et nanorubans), ces dernières sont transcrites en nanostructures de silice correspondantes par un procédé sol-gel. [10] Théoriquement, le procédé sol-gel permet la formation de polymères inorganiques ou bien d'hybrides organique-inorganique par une succession de réactions chimiques simples à une température proche de la température ambiante. La synthèse est effectuée à partir de précurseurs de formule $M(OR)_n$, où M est un métal ou l'atome silicium et R un groupement organique alkyle C_nH_{2n+1} . Les réactions chimiques simples à la base du procédé sont

déclenchées lorsque les précurseurs inorganiques sont mis en présence d'eau : l'hydrolyse dans l'eau, conduisant à la formation des groupements alkoxy intervient dans un premier temps, puis la condensation des produits hydrolysés conduit à la gélification du système. (Schéma 3.2)

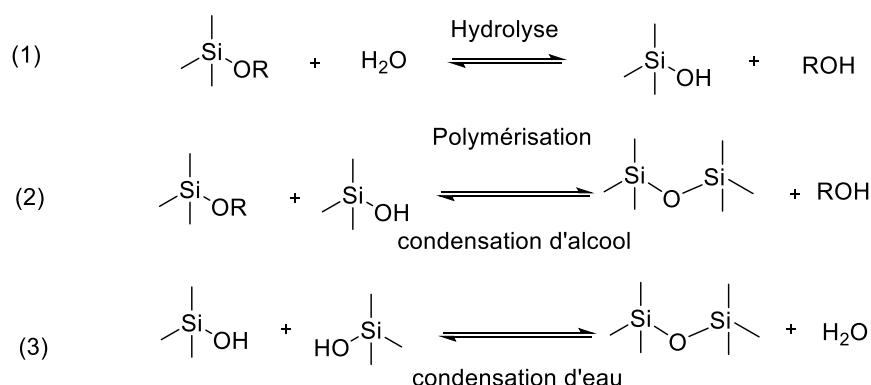


Schéma 3.2. Polymérisation de la silice par procédé sol-gel.

Le précurseur de silice utilisé dans notre équipe pour la fabrication des structures chirales de silice est l'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS). Durant la transcription la compétition entre le précurseur silicate anionique et l'ion tartrate peut perturber l'auto-assemblage du gemini tartrate, conduisant au déroulement des fibres organiques. Cette désorganisation peut s'expliquer par le remplacement des molécules chirales par un anion silicate achiral. Par contre, si la condensation de la silice se produit plus rapidement que l'échange d'ion, la morphologie originale des nanostructures organiques peut être conservée. [11] Sachant que la quantité croissante de TEOS hydrolysé peut accélérer considérablement le processus de polycondensation, nous avons développé récemment une nouvelle méthode pour accélérer l'hydrolyse du TEOS. Cette méthode consiste à pré-hydrolyser tout d'abord le précurseur de silice dans un milieu acide (pH=3.8), en utilisant l'acide tartrique. Cette étape se fait en absence des nanofibres organiques qui sont ajoutées ultérieurement au mélange pour l'étape de polycondensation. [9] Par cette méthode, nous sommes capables de produire diverses morphologies de matériaux de silice, tels que des rubans torsadés et des hélices de silice. (Figure 3.2)

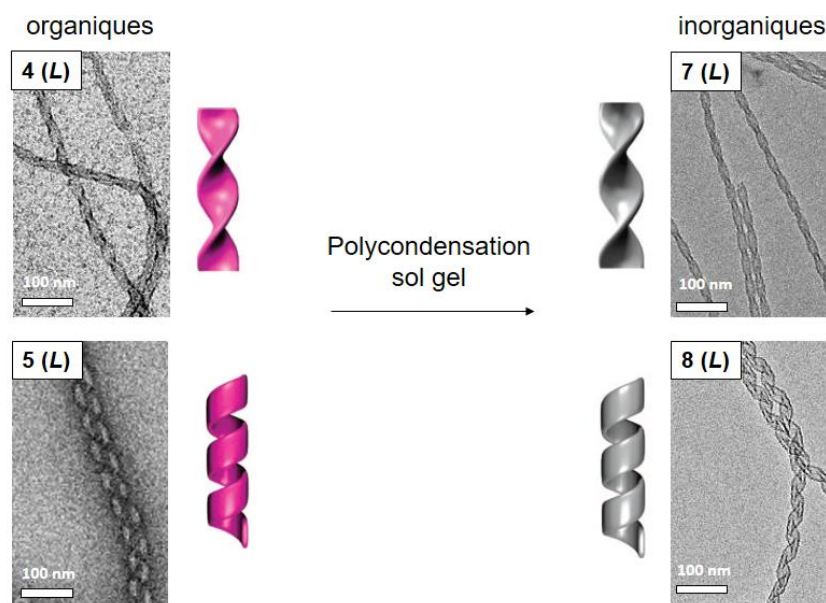


Figure 3.2. Images TEM des rubans et hélices organiques droits **4 (L)** et **5 (L)** avant et après la polycondensation de la silice par sol-gel qui aboutit à la formation des rubans et hélices de silice droites **7 (L)** et **8 (L)**.

3. Organisation du POM de Keggin sur les nanofibres de silice

Le greffage des POMs sur une surface peut être obtenu par diverses méthodes qui ont été détaillées dans le premier chapitre. Puisque les POMs sont chargés négativement, la première stratégie pour les organiser sur un support repose sur l'échange de contre-ions avec des matériaux chargés positivement. Cependant, l'inconvénient de cette méthode est que les interactions électrostatiques n'évitent pas le détachement des clusters de POM de la matrice dans des milieux polaires. [12] Une autre méthode très connue pour la fixation des POMs est l'imprégnation sur la surface des matériaux de silice, mais cette méthode est très dépendante du solvant de réaction. [13] C'est pourquoi, pour avoir un matériau hybride stable à base de POM, la solution réside dans le greffage covalent de ces polyanions. En effet, le couplage d'unités POM avec des espèces chirales par liaison covalente donne des matériaux hybrides stables à base de POM qui présentent des activités optiques intéressantes. [14] Cependant, les exemples illustrant la fixation covalente des POMs sur une surface de silice sont rares.

Durant ma thèse j'ai utilisé deux méthodes de fixation des unités POM à la surface des nanohélices de silice pour la préparation des hybrides NANOPOM. La première méthode est le couplage électrostatique des anions POM avec les nanohélices de silice fonctionnalisées par les groupements amines ; la deuxième méthode est l'adsorption directe des unités POM à la surface des nanostructures de silice. Pour préparer ces hybrides NANOPOM, le polyoxométallate α -Keggin [α -PW₁₂O₄₀]³⁻ a été choisi comme composé POM modèle, en raison de ses propriétés catalytiques, de sa capacité à être utilisé sous ses formes acide ou basique, de sa stabilité et

enfin de sa disponibilité commerciale. Dans un premier temps, nous avons utilisé des nanohélices de silice pour la préparation des hybrides NANOPOM, puisque ces structures ont été utilisées avec succès pour l'induction de chiralité sur des nanoparticules d'or. [15] Ensuite, nous avons étudié l'influence de la morphologie de ces nanostructures sur les propriétés chiroptiques des POMs en immobilisant les POMs sur des nanorubans de silice.

3.1. Greffage électrostatique du POM sur les nanohélices de silice

La nature polyanionique des POMs leur permet d'interagir avec de nombreuses molécules cationiques, pour former diverses nanostructures et matériaux fonctionnels à base de POM. Ainsi, notre première approche pour organiser les clusters de POM à la surface des nanohélices de silice a consisté à un échange de contre-ions. Comme illustré sur le schéma 3.3 pour les nanohélices droites, la première étape concerne la fonctionnalisation de la surface des nanofibres de silice (hélices **8 (L)** ou **8 (D)**) par l'aminopropyltriéthoxysilane (APTES) afin d'obtenir les nanofibres de silice fonctionnalisées APTES (hélices **9 (L)** ou **9 (D)**). [16] Des travaux antérieurs dans notre équipe ont permis d'évaluer la quantité de groupes amines à la surface des nanohélices de silice **9 (L)** et **9 (D)**, par titrage en spectroscopie UV, entre 0.7 et 1 groupe amine par nm². [15] Après la modification de la surface par l'APTES, les nanostructures chirales de silice ont été analysées par TEM, et leur morphologie hélicoïdale est confirmée comme le montre les images de la Figure 3.3.

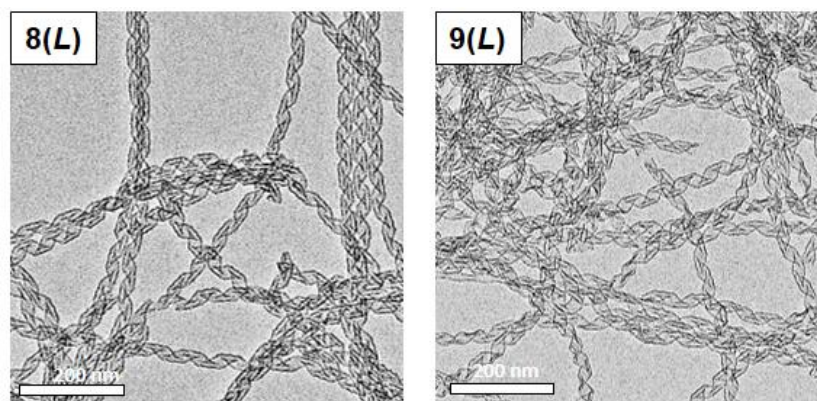


Figure 3.3. Images TEM des hélices de silice droites avant et après la fonctionnalisation avec l'APTES (**8 (L)** et **9 (L)** respectivement).

La réaction des nanofibres de silice modifiées par des fonctions amines avec l'hétéropolyacide α -Keggin $H_3PW_{12}O_{40}$ dans l'eau conduit aux hybrides NANOPOM **10 (L)** et **10 (D)** pour les hélices droites et gauches respectivement. Les clusters de POM anioniques dans ces hybrides forment une paire d'ions avec les groupes ammoniums de surface des nanofibres de silice.

3.2. Adsorption directe du POM de Keggin sur les nanohélices de silice

La deuxième approche utilisée pour la préparation des hybrides NANOPOM est l'adsorption directe des unités POM sur la surface de la silice. Dans ce cas, les clusters POM sont directement liés aux nanohélices de silice, et donc plus proches de la source chirale, ce qui devrait être bénéfique pour l'induction de la chiralité. Comme indiqué sur le schéma 3.3, le traitement des nanofibres de silice **8 (L)** et **8 (D)** avec une solution aqueuse de l'hétéropolyacide $H_3PW_{12}O_{40}$ conduit à la formation des hybrides NANOPOM **11 (L)** et **11 (D)** respectivement. Il est à noter que, contrairement au greffage électrostatique des POMs à la surface des hélices de silice aminées, la nature des interactions entre les unités POM et la surface de l'hélice n'est pas clairement établie dans le greffage direct des POMs par adsorption. Lefebvre et al, [17] ont étudié la nature des interactions directes entre les hétéropolyacides de type Keggin et les supports de silice en combinant des analyses physicochimiques et des calculs théoriques (DFT). A travers ces études, il a été montré que les espèces POM sont liées au support de silice d'une part par des interactions par liaisons hydrogène entre deux ou trois groupes silanol, et d'autre part par des liaisons covalentes formées par déshydroxylation des silanols. Nous pouvons donc considérer la présence de ces types d'interactions dans la méthode de greffage par adsorption directe des POM acides, présentés dans ce chapitre. Par conséquent, les groupes hydroxyles des silanols (Si-OH) à la surface des nanofibres de silice **8** réagissent avec l'hétéropolyacide $H_3PW_{12}O_{40}$ par des interactions par liaisons hydrogène, suivies dans certains cas de la déshydroxylation des silanols.

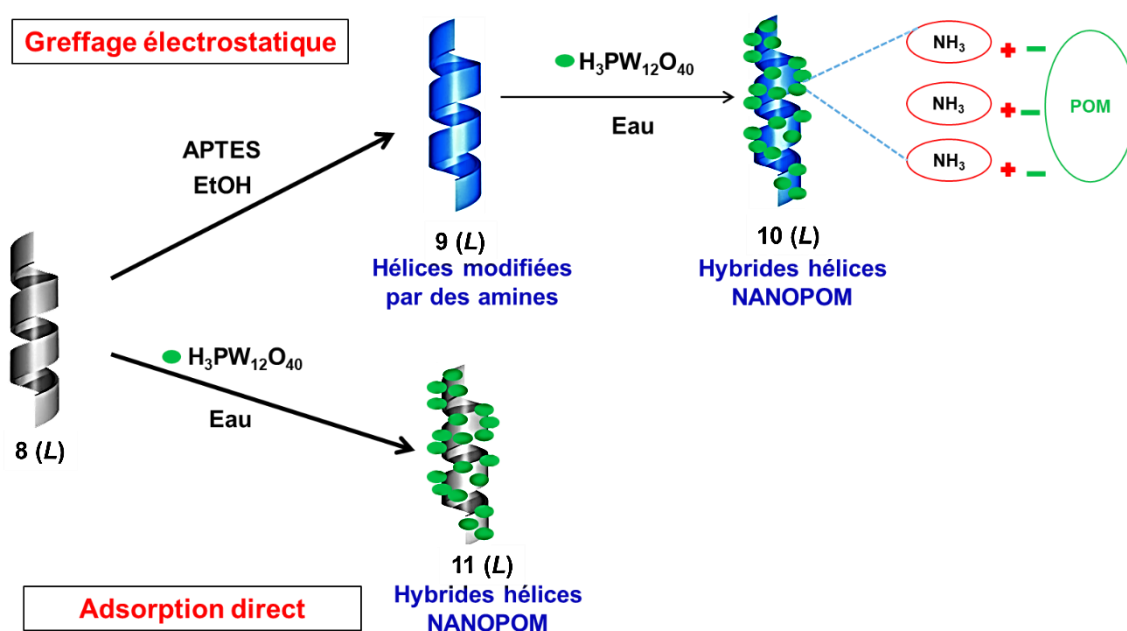


Schéma 3.3. Représentation schématique de la préparation des NANOPOM hybrides (sur ce schéma seules les hélices droites sont présentées).

Il est important de noter que les NANOPOM hybrides formés par ces deux approches ont été lavés au moins 9 fois avant de les analyser par différentes techniques de caractérisation. Pour être certain de l'élimination des POMs libres, les eaux de lavages ont été analysées par spectroscopie UV-visible jusqu'à la disparition totale de la bande d'absorption du POM à 260 nm, comme montré dans la Figure 3.4.

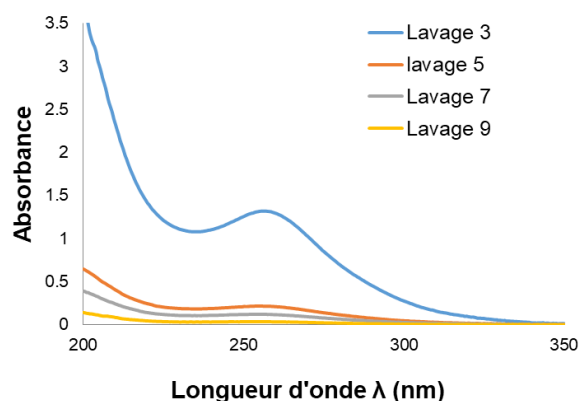


Figure 3.4. Spectres UV-visible des eaux de lavage de l'hybride NANOPOM **10 (L)**.

3.3. Caractérisation des hybrides NANOPOM

Afin de visualiser et de caractériser les structures des hybrides NANOPOM, plusieurs techniques d'analyse de microscopie électronique en transmission (TEM, HR-TEM et STEM) et de spectroscopie (RMN ^{31}P du solide, UV-visible, Raman, IR-DRIFT et dichroïsme circulaire électronique) ont été utilisées. Les résultats obtenus ont permis de confirmer le greffage des unités POM sur les nanofibres de silice et d'étudier les interactions entre les clusters POM et la surface de la silice. Les différentes études par microscopie électronique en transmission (TEM, HR-TEM et STEM) ont permis de suivre la stabilité de ces hybrides NANOPOM, ainsi que de visualiser les clusters de POM à la surface des hélices. Enfin, le dichroïsme circulaire électronique (CD) a permis de mettre en évidence l'induction de chiralité des hélices chirales vers les unités POM achirales.

3.3.1. Microscopie électronique en transmission (TEM, HR-TEM, STEM)

La microscopie électronique en transmission (TEM) a été utilisée pour étudier la morphologie des hybrides NANOPOM de silice. Toutes les nanostructures de silice préparées ont été observées par TEM, comme illustré dans la Figure 3.5.a pour les hélices NANOPOM de silice **10 (L)** obtenues par greffage électrostatique, et dans la Figure 3.5.b pour les hélices NANOPOM **11 (L)** obtenues par adsorption directe de POMs sur les supports de silice. Ces images sont comparables à celles des nanohélices de silice **8 (L)** et **9 (L)** qui ont permis de préparer ces hybrides (Figure 3.3). En effet, aucun changement discernable n'est observé dans

la morphologie et la taille des hélices NANOPOM **10 (L)** et **11 (L)**, révélant la grande stabilité de ces nanostructures de silice durant le processus de greffage.

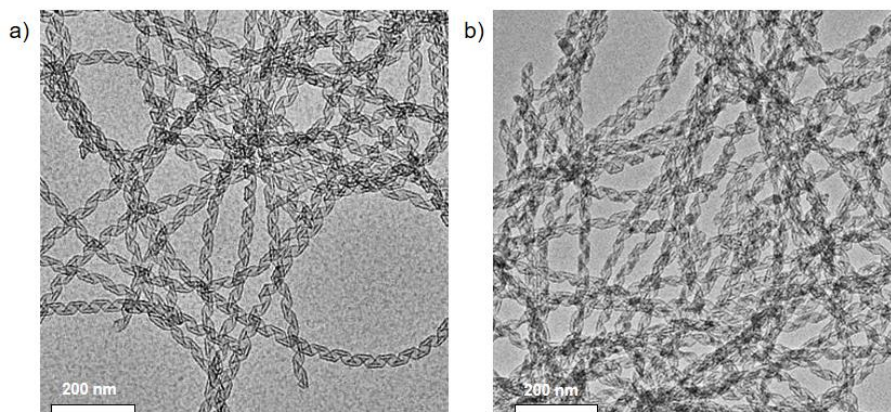


Figure 3.5. Images TEM a) d'hélices de silice NANOPOM **10 (L)** et b) d'hélices de silice NANOPOM **11 (L)**.

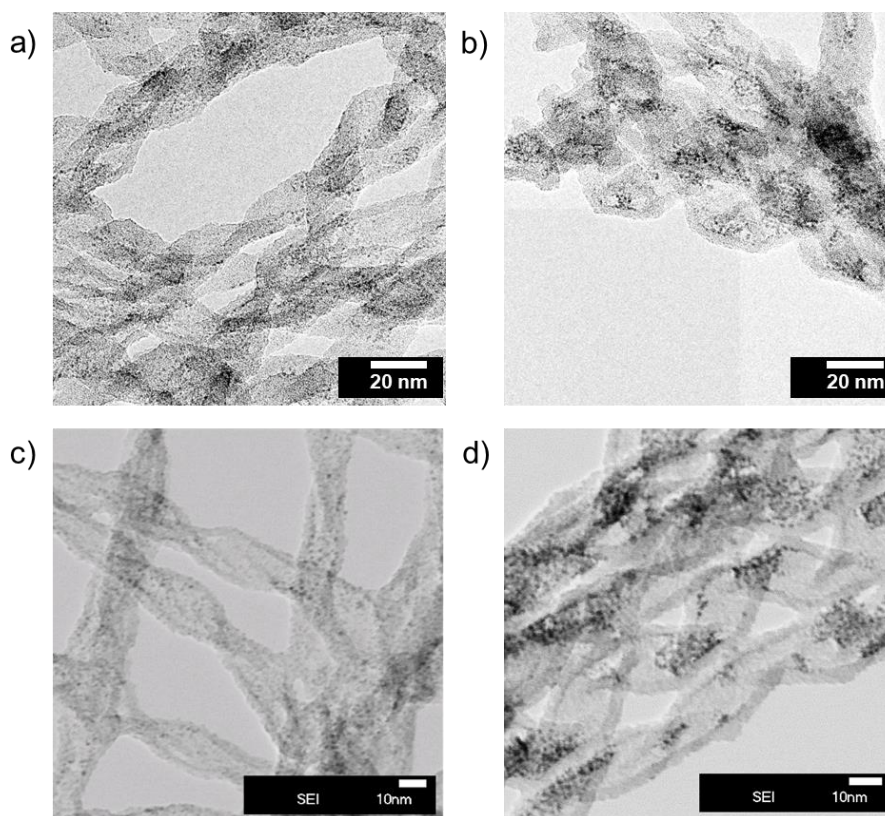


Figure 3.6. Images HR-TEM a) des hélices NANOPOM **10 (L)** et b) des hélices NANOPOM **11 (L)**. Images STEM c) des hélices NANOPOM **10 (L)** et d) des hélices NANOPOM **11 (L)**.

L'utilisation de la microscopie électronique en transmission à haute résolution (HR-TEM) et de la microscopie électronique à balayage par transmission (STEM), nous a permis de suivre la fixation des clusters de POM sur les nanofibres de silice. Les images en TEM à haute résolution des hélices NANOPOM **10 (L)** et **11 (L)** obtenues respectivement par greffage électrostatique et adsorption directe des POMs, (Figures 3.6 a et b) ainsi que leur images STEM

(Figures 3.6 c et d), indiquent la présence de points noirs attribués aux clusters POM présents dans la structure des nanohélices de silice. En se basant sur les images HR-TEM et STEM, la taille et le diamètre des clusters POM sont estimés entre 1 et 2,8 nm. Ces valeurs sont compatibles avec celles du POM trianionique de Keggin $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$, seul ou sous forme de petits agrégats. [18]

Il est intéressant de noter que la quantité et la dispersion du POM sur les hélices varient en fonction du type de greffage. En effet, les hélices NANOPOM **10**, préparées par couplage électrostatique, montrent une dispersion homogène du POM à la surface de la silice, en plus aucune forte agrégation n'est observée. Par contre, la surface des hélices NANOPOM **11**, obtenues par adsorption directe du POM, montre un greffage plus dense des POMs avec la formation de quelques agrégats. Cependant, dans certaines zones des nanohélices de silice, les unités POM sont proches les unes des autres et bien organisées sur la surface en suivant l'hélicité des nanofibres de silice.

3.3.2. Spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDX)

L'analyse élémentaire EDX, a été utilisée pour confirmer la présence des unités POM sur les nanohélices de silice. Sur les spectres EDX des hybrides NANOPOM **10 (L)** et **11 (L)** (Figure 3.7), nous observons la présence de l'élément tungstène, indiquant la présence du POM de Keggin $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ dans la structure des nanohélices de silice. Ces analyses sont accompagnées d'une cartographie élémentaire pour les hélices NANOPOM, qui confirme que les points noirs observés par HR-TEM et STEM correspondent bien au POM. En effet, la cartographie élémentaire du tungstène concorde avec les points noirs de l'image STEM de la Figure 3.8.

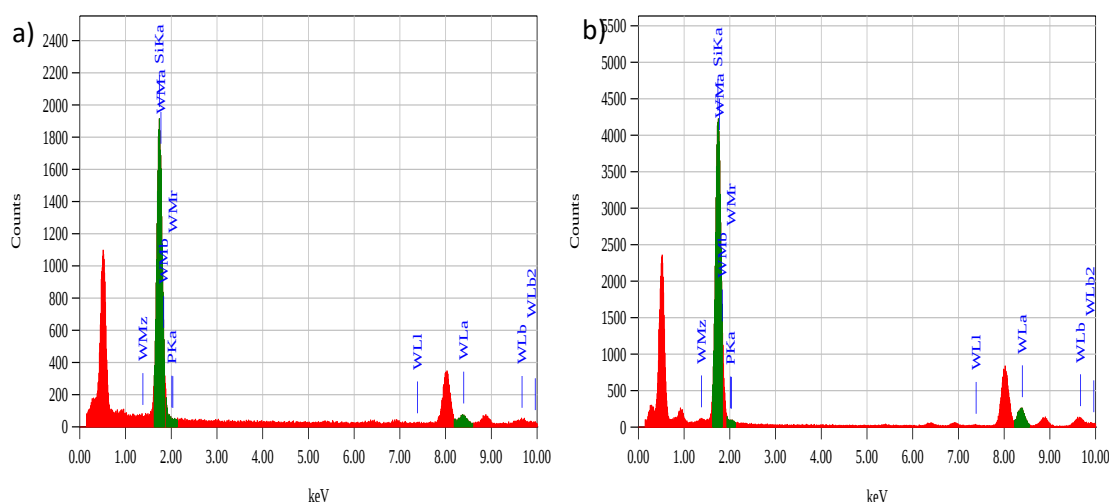


Figure 3.7. Spectres EDX des hybrides NANOPOM a) préparés par greffage électrostatique **10 (L)** et b) préparés par adsorption directe **11(L)**.

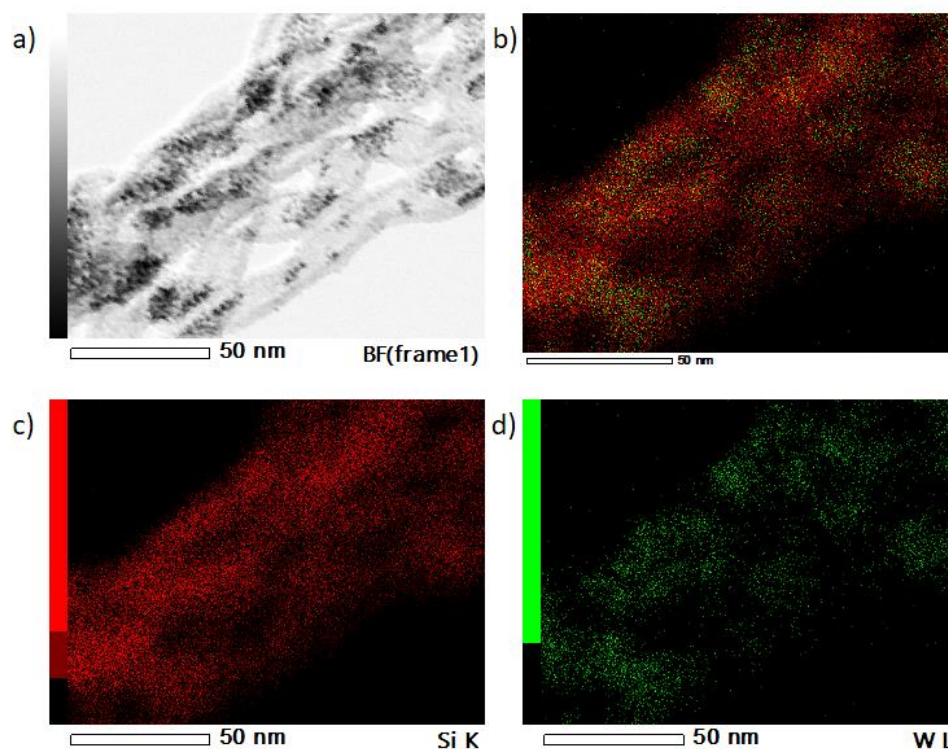


Figure 3.8. a) Images STEM des hybrides NANOPOM **11 (L)**. b) Cartographie élémentaire du tungstène et du silicium, c) cartographie élémentaire du silicium, d) cartographie élémentaire du tungstène.

L'analyse EDX réalisée sur différentes zones de ces hybrides permet de trouver un pourcentage atomique moyen de 5.8% en tungstène pour les hybrides obtenus par greffage électrostatique, et de 8.3% pour ceux préparés par l'adsorption directe du POM sur les hélices. Considérant que l'élément tungstène provient uniquement du POM tri-anionique, nous avons estimé la quantité de POM dans les nanofibres de silice, et trouvé des valeurs moyennes de 20% et 27% (pourcentage massique) pour les hélices NANOPOM **10** et **11**, respectivement, correspondant à 0.18 et 0.26 molécule de POM par nm². Ce résultat indique que le greffage du POM par adsorption directe sur les hélices conduit à une densité de surface plus élevée. Afin d'optimiser la quantité de POM à la surface des nanohélices de silice, nous avons effectué 4 réactions de greffage du POM par adsorption directe, sur le même échantillon, et constaté qu'aucune modification significative de la quantité de POM adsorbée n'est observée après la quatrième réaction de greffage. En effet, le pourcentage massique de POM obtenu par EDX est toujours de 27%, indiquant que la quantité maximale du POM adsorbé dans ces conditions est atteinte après la première expérience.

3.3.3. Spectroscopie UV-visible

La spectroscopie UV-visible a été aussi utilisée pour évaluer le greffage des clusters POM sur les nanohélices de silice. Les spectres UV-Vis des hélices NANOPOM **10 (L)**, **10 (D)**, **11**

(**L**), **11 (D)** ainsi que de l'hétéropolyacide $H_3PW_{12}O_{40}$ sont représentés sur la Figure 3.9. Une bande d'absorption vers 260 nm, attribuée à la bande de transfert de charge $O \rightarrow W$ du polyoxométallate de Keggin, [19] est observée dans le cas de l'hétéropolyacide $H_3PW_{12}O_{40}$. Les spectres UV-Vis obtenus pour les hélices NANOPOM **10 (L)** et **11 (L)** sont similaires à ceux du POM trianionique de Keggin libre, mais avec un déplacement du maximum de la bande de transfert de charge $O \rightarrow W$ de 260 nm à 270 nm pour **11 (L)**, révélant l'interaction entre le POM et le support de silice. Cette bande est moins intense dans le cas des hélices NANOPOM **10 (L)**, probablement à cause de la plus faible quantité de POM greffé à la surface de l'hélice de silice à travers cette approche de greffage (greffage électrostatique).

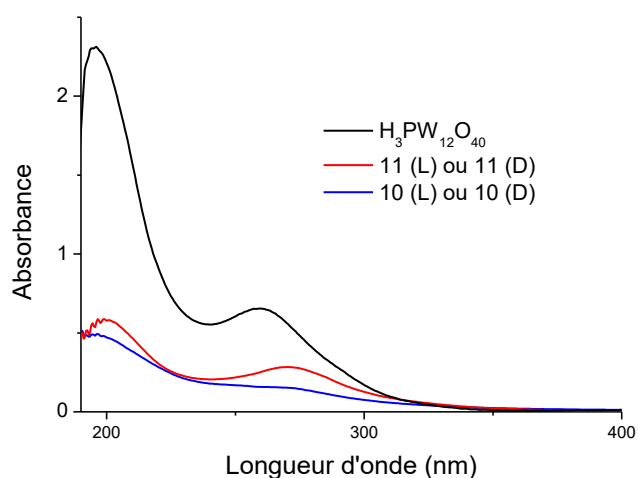


Figure 3.9. Spectres UV-Vis des hélices NANOPOM **10 (L)** ou **10(D)**, **11 (L)** ou **11 (D)** ainsi que du POM libre $H_3PW_{12}O_{40}$ dans l'eau.

3.3.4. Spectroscopie RMN ^{31}P

La spectroscopie RMN du solide ^{31}P a été utilisée pour confirmer la présence du POM de Keggin ($[PW_{12}O_{40}]^{3-}$) dans les structures des hélices NANOPOM d'une part, et pour mettre en évidence les interactions entre les clusters POM et les nanohélices de silice. Le spectre RMN ^{31}P des hélices NANOPOM **10** montre un large signal à $\delta = -13.7$ ppm (Figure 3.10), attribué au groupe phosphate du polyanion de Keggin. Cette valeur est comparable à celle obtenue pour l'hétéropolyacide libre $H_3PW_{12}O_{40}$ ($\delta = -16.7$ ppm, Figure 3.10). La variation du déplacement chimique ne provient pas d'un changement structural du polyanion, [20] mais reflète plutôt le couplage électrostatique entre le POM et les groupes ammoniums situés à la surface des nanohélices de silice **9**. Etant donné la faible quantité de POM greffé par rapport à la silice, la RMN du solide ^{31}P des hybrides NANOPOM est plus difficile à réaliser, même après plusieurs heures d'accumulation.

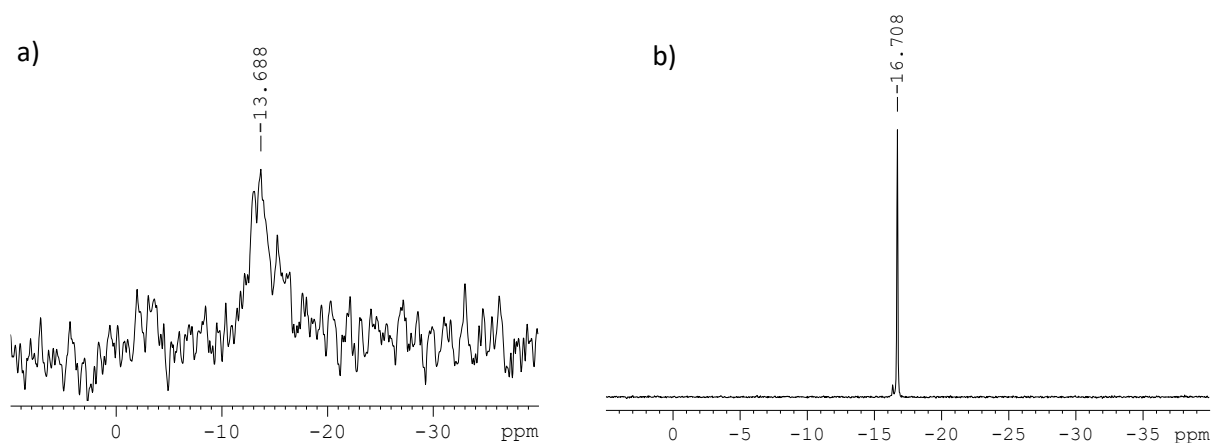


Figure 3.10. Spectres RMN de solide ^{31}P a) des hélices NANOPOM **10** et b) du POM libre $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$.

3.3.5. Spectroscopie Raman

Le greffage des clusters POM sur les nanohélices de silice a également été évalué par spectroscopie Raman. Les spectres Raman bruts enregistrés pour les nanostructures hélicoïdales **8(L)**, **9(L)** et **10(L)** en utilisant un laser argon comme source d'excitation (514.5 nm) sont présentés dans la Figure 3.11.a. Ces spectres présentent un fond de fluorescence qui peut être supprimé par une correction de ligne de base, pour donner les spectres Raman corrigés présentés sur la Figure 3.11b.

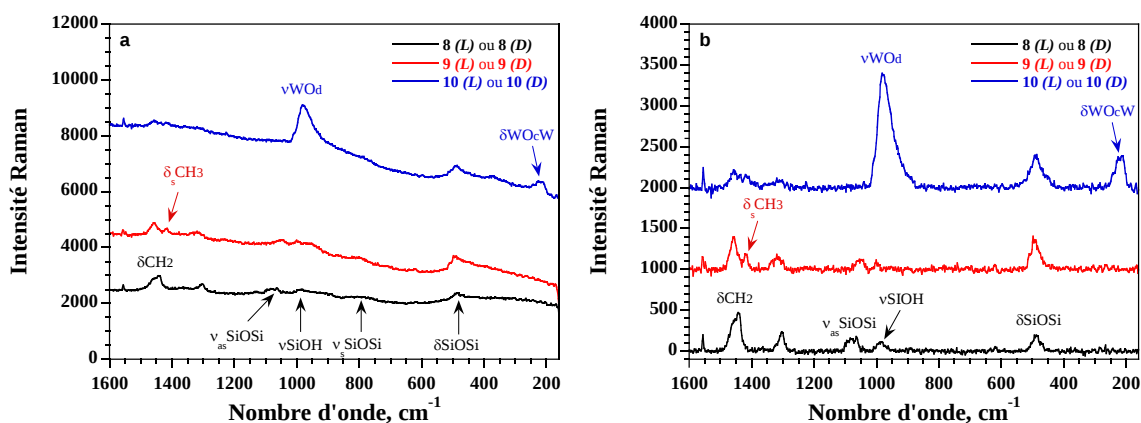


Figure 3.11. Spectres Raman a) brut et b) après correction de la ligne de base des hélices de silice **8**, des hélices de silice aminée **9** et des hélices NANOPOM **10**.

Le spectre Raman de l'hybride NANOPOM **10** révèle les deux bandes caractéristiques les plus intenses du POM tri-anionique $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ à 979 cm^{-1} et 219 cm^{-1} , respectivement attribuées aux vibrations d'élongation WO_d (O_d pour l'oxygène terminal) et de déformation WO_cW («intra» ponts entre les octaèdres qui partagent les bords, c'est-à-dire à l'intérieur de W_3O_{13}). (Figure 3.12) [21] La bande observée à 489 cm^{-1} est attribuée à la vibration de

déformation des groupes Si-O-Si, [22] tandis que les petites bandes dans la gamme spectrale 1460-1410 cm^{-1} sont liées à l'APTES.

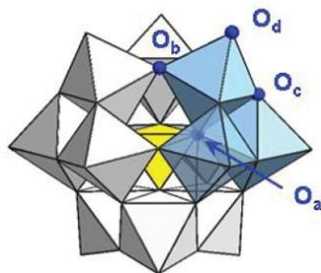


Figure 3.12. Représentation du POM de Keggin avec les différents types d'oxygène.

Les spectres Raman des hybrides nous permettent aussi d'avoir des informations sur la distribution du POM à la surface des hélices de silice, à travers le rapport d'intensité $\nu\text{WO}_d/\delta\text{SiOSi}$. Par exemple, dans le cas de l'hybride NANOPOM **10**, l'analyse de cet échantillon avec la même irradiation (10 mW, $\lambda_{\text{exc}}=514.5 \text{ nm}$) dans différentes zones (surfaces analysées de $10 \times 10 \mu\text{m}$), permet de suivre la variation de la proportion de POM par rapport à la silice (Figure 3.13). Les valeurs obtenues pour trois zones d'analyse sont rapportées dans le Tableau 3.1, et montrent un rapport d'intensité de $\nu\text{WO}_d/\delta\text{SiOSi}$ qui varie entre 4 et 5.4, avec une moyenne de 4.5 ± 0.6 . Ce résultat montre que le POM est fixé de façon homogène à la surface de la silice, confirmant ainsi les observations des images HR-TEM et STEM dans le cas de l'hybride **10** préparé par greffage électrostatique (Figure 3.6 a et c).

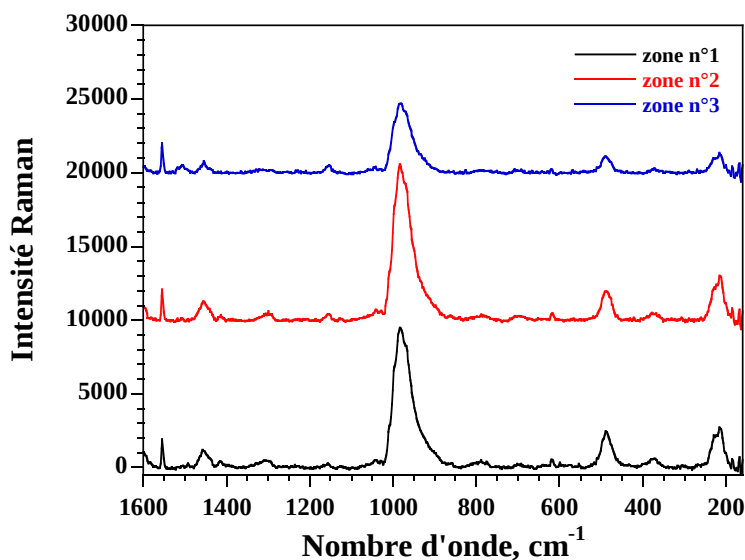


Figure 3.13. Spectres Raman de l'hybride NANOPOM **10** analysé dans différentes zones avec une longueur d'onde d'excitation de 514.5 nm.

Tableau 3.1. Mesures statistiques par spectroscopie Raman du rapport d'intensité $\nu\text{WO}_d/\delta\text{SiOSi}$ pour l'hybride NANOPOM **10** dans différentes zones de l'échantillon.

Zones analysées	λ_{exc} (nm)	νWO_d	δSiOSi	$\nu\text{WO}_d/\delta\text{SiOSi}$
zone n°1	514.5	9481	2396	4.0
zone n°2	514.5	10592	1974	5.4
zone n°3	514.5	4723	1131	4.2
moyenne	514.5	8265	1834	4.5 ± 0.6

Ce rapport d'intensité $\nu\text{WO}_d/\delta\text{SiOSi}$ peut aussi permettre d'obtenir des informations sur la reproductibilité des réactions de greffage. Ainsi, plusieurs échantillons NANOPOM **10** ont été analysés par spectroscopie Raman et le rapport d'intensité $\nu\text{WO}_d/\delta\text{SiOSi}$ a été calculé dans chaque cas. Comme le montre le Tableau 3.2, les valeurs obtenues sont très proches, comprises entre 3.5 et 4.5, avec une moyenne de 4.0 ± 0.4 , mettant en évidence la reproductibilité de cette approche de greffage. Nous avons réalisé les analyses avec différentes longueurs d'onde d'excitation (514.5, 532 et 632 nm) pour voir si le rapport d'intensité $\nu\text{WO}_d/\delta\text{SiOSi}$ est dépendant de la longueur d'onde d'excitation du laser. Nous avons obtenu des résultats similaires du rapport d'intensité $\nu\text{WO}_d/\delta\text{SiOSi}$ pour les différentes longueurs d'onde d'excitation. De plus, nous n'avons pas remarqué de différences notables sur le fond de fluorescence observée sur les spectres Raman bruts pour ces trois longueurs d'onde d'excitation.

Tableau 3.2. Etude statistique des rapports d'intensité ($\nu\text{WO}_d/\delta\text{SiOSi}$) pour différents échantillons hybrides NANOPOM **10** et pour différentes longueurs d'onde d'excitation.

Echantillons	λ_{exc} (nm)	νWO_d	δSiOSi	$\text{WO}_d/\delta\text{SiOSi}$
1	514.5	1396	396	3.5
2	514.5	2931	729	4.0
3	632	2439	618	3.9
4	532	8265	1834	4.5
moyenne				4.0 ± 0.4

La spectroscopie Raman a été aussi utilisée pour comparer les spectres Raman des NANOPOMs préparés par les deux approches présentées dans ce chapitre, à savoir le greffage électrostatique qui conduit à **10 (L)** et l'adsorption directe du POM qui conduit à **11 (L)**, afin de les comparer au spectre Raman du POM de Keggin libre. Les spectres Raman obtenus sont présentés dans la Figure 3.14. La position de la bande large associée à la vibration d'élongation

des groupes W-O_d pour les hybrides **10 (L)** est observée à un nombre d'onde (980 cm⁻¹) inférieur à celui mesuré pour les POM libres (deux bandes étroites à 1008 et 990 cm⁻¹). Ce décalage vers les bas nombres d'onde, associé à l'élargissement de la bande W-O_d, est la conséquence des interactions électrostatiques du POM avec les nanohélices de silice. Par ailleurs, le spectre Raman de **11 (L)** semble être l'addition des contributions des spectres Raman des clusters de POM adsorbés aux nanohélices de silice par des liaisons hydrogène et covalente. En effet, nous observons deux bandes étroites à 1006 et 990 cm⁻¹ qui se superposent à une bande large semblable à celle observée avec **10 (L)** vers 980 cm⁻¹. La présence de liaisons covalentes entre le POM et la silice est difficile à mettre en évidence par spectroscopie Raman. En effet, il est très difficile de différencier les vibrations d'élongation Si-O (silice) et W-O (POM) des mêmes vibrations provenant des liaisons Si-O-W. Cependant, dans le cas du **11 (L)** nous remarquons la présence de faibles bandes entre 300 et 350 nm, qui n'existent pas sur les spectres Raman du POM libre et de l'hybride NANOPOM préparé par greffage électrostatique **10 (L)**. Ces bandes pourraient être attribuées à la vibration de déformation Si-O-W, attendues à une position intermédiaire entre les modes de déformation δSiOSi (489 cm⁻¹) et δWOW (219 cm⁻¹), dans le cas de la présence d'interactions covalentes dans le système.

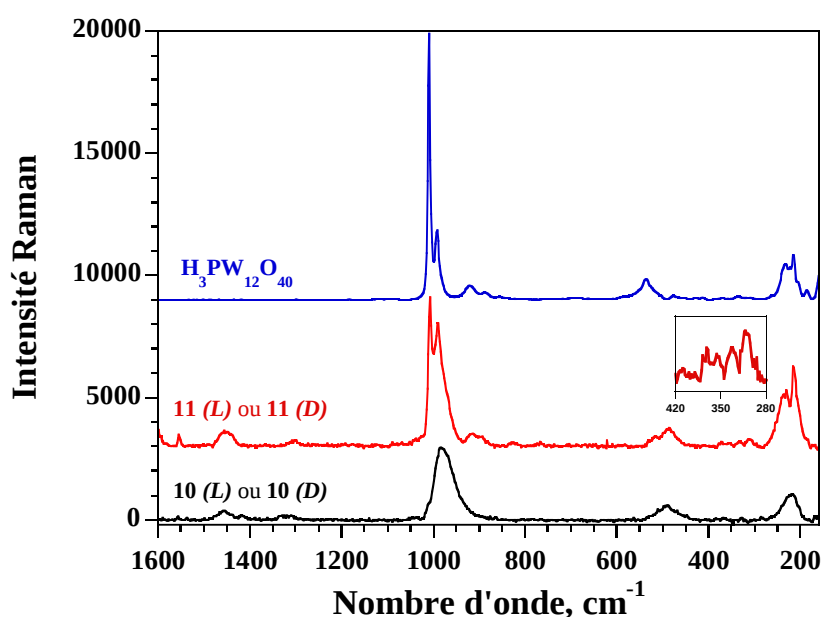


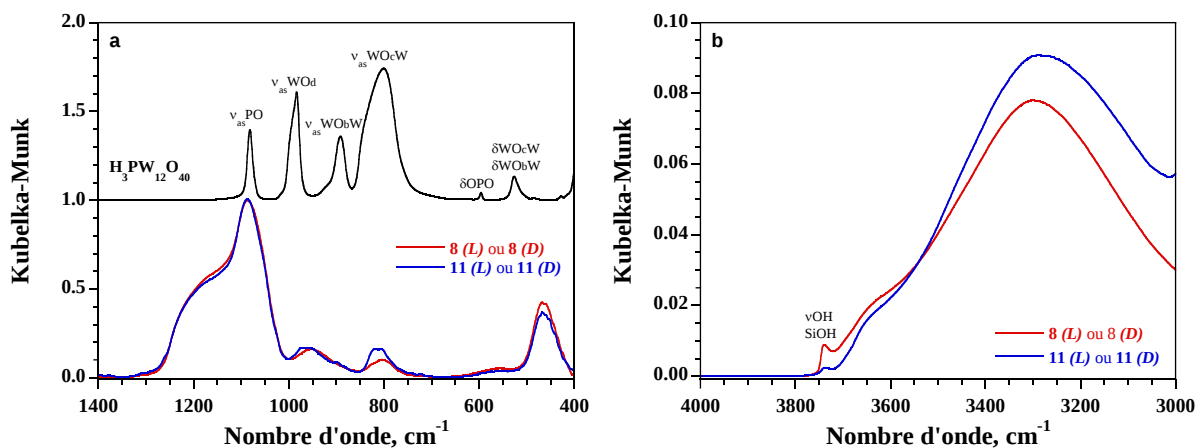
Figure 3.14. Spectres Raman du POM libre et des hybrides NANOPOM **10** et **11**.

3.3.6. Spectroscopie IR (DRIFT)

La spectroscopie infrarouge de réflexion diffuse (DRIFT) a été utilisée pour confirmer la présence de clusters POM dans la structure des hélices NANOPOM, mais également pour étudier les interactions de surface entre les entités de POM et les nanohélices de silice. La Figure 3.15 a révélé les bandes caractéristiques du POM libre dans la région spectrale 1100-500 cm⁻¹

¹. Les bandes spécifiques du tétraèdre PO_4 sont observées à 1010 cm^{-1} (vibration d'élongation asymétrique, $\nu_{\text{as}}\text{PO}$) et à 596 cm^{-1} (vibration de déformation, δOPO). Les vibrations d'élongation asymétrique de la liaison W-O sont observées à 983 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}\text{WO}_d$), 891 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}\text{WO}_b\text{W}$ des ponts "inter" reliant les octaèdres de différentes triades) et 800 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}\text{WO}_c\text{W}$). Enfin, la bande observée à 526 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de déformation WO_bW et WO_cW . Pour les hélices NANOPOM **11 (L)**, la plupart des bandes se chevauchent avec les bandes associées aux nanohélices de silice **8 (L)** ($\nu_{\text{as}}\text{SiOSi}$ à 1086 cm^{-1} , νSiOH à 956 cm^{-1} , $\nu_s\text{SiOSi}$ à 803 cm^{-1} et δSiOSi à 467 cm^{-1}). Cependant, il est possible d'observer les bandes associées aux vibrations $\nu_{\text{as}}\text{WO}_d$ (975 cm^{-1}), $\nu_{\text{as}}\text{WO}_b\text{W}$ (898 cm^{-1}) et $\nu_{\text{as}}\text{WO}_c\text{W}$ (805 cm^{-1}), confirmant la présence d'entités de POM dans la structure des hélices NANOPOM **11 (L)**.

Comme le montre la Figure 3.15 b, les spectres DRIFT des nanohélices de silice **8 (L)** et **8 (D)** et leurs homologues à base de POM **11 (L)** et **11 (D)** révèlent la vibration caractéristique νOH des groupes hydroxyles des silanols à 3739 cm^{-1} . Il est intéressant de noter que l'adsorption des unités POM sur les nanohélices de silice se manifeste par la diminution de l'intensité de la bande correspondante à l'hydroxyle, tel que rapporté par Lefebvre et al. [17] L'adsorption directe des clusters POM à la surface de la silice conduit à diverses interactions avec les groupes silanols, et donc à une diminution de la quantité de groupes hydroxyles à la surface de la silice.



Pour les hélices NANOPOM de silice **10 (L)** et **10 (D)**, construites par couplage électrostatique des anions POM avec les ammoniums à la surface des nanohélices, le spectre DRIFT ne montre pas une diminution significative de l'intensité de la bande caractéristique des silanols à 3739 cm^{-1} (par rapport au spectre DRIFT des hélices fonctionnalisées par APTES **9**

(**L**) ou **9 (D)**). Par contre, une diminution du signal des groupes silanols est plutôt observée lors de la fonctionnalisation de l'hélice de silice par l'APTES comme le montre la Figure 3.16. Ces résultats indiquent que les groupes hydroxyles à la surface des nanohélices de silice fonctionnalisées avec l'APTES **9 (L)** ou **9 (D)** sont moins impliqués lors du greffage électrostatique des POMs. Cette observation est en accord avec l'idée que, la diminution de l'intensité de la bande IR, attribuée aux groupes hydroxyls, lors de l'adsorption directe des POM acides sur la matrice de silice, est certainement due aux interactions (liaisons covalentes) entre les POMs et les groupes silanols.

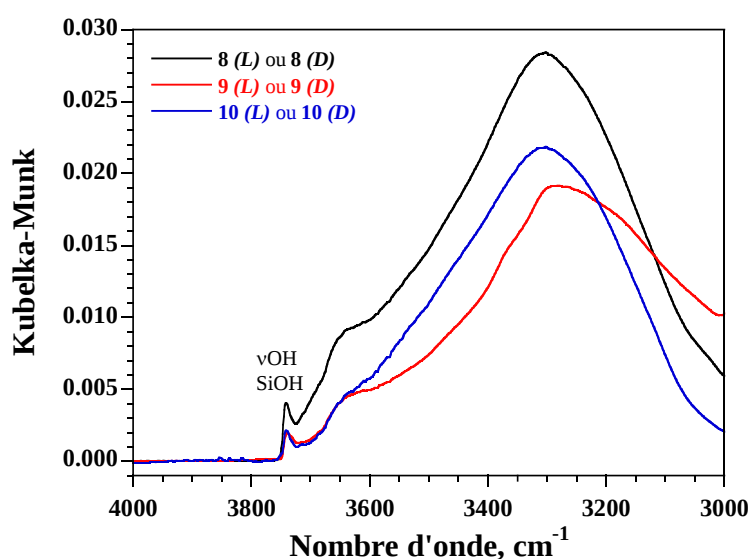


Figure 3.16. Spectres DRIFT des hélices de silice **8**, des hélices de silice fonctionnalisées avec l'APTES **9** et des hélices NANOPOM préparées par greffage électrostatique **10**.

3.3.7. Propriétés chiroptiques des hélices NANOPOM

Après avoir montré par différentes techniques de microscopie et de spectroscopie que le POM était bien présent sur les hélices de silice, il était important d'étudier l'induction de chiralité de ces nanostructures de silice hélicoïdales sur les unités POM de Keggin ($H_3PW_{12}O_{40}$). A cette fin, les propriétés chiroptiques des hélices NANOPOM droite **10 (L)** et **11 (L)**, et gauche **10 (D)** et **11 (D)** ont été étudiées par dichroïsme circulaire (CD) électronique dans des suspensions aqueuses. Les spectres CD des hélices NANOPOM **10 (L)** et **10 (D)**, ainsi que ceux des hélices **11 (L)** et **11 (D)**, présentés respectivement sur les Figures 3.17 a et b, sont images miroirs par rapport à la ligne de base, confirmant ainsi l'énantiopureté de ces hélices NANOPOM. En général, les hélices droites présentent des signaux positifs dans la gamme spectrale de 190 à 350 nm, tandis que les hélices gauches donnent des spectres opposés avec des signaux négatifs. Les spectres CD des NANOPOM de silice **10 (L)** et **10 (D)** préparés par le greffage électrostatique montrent des effets Cotton significatifs et opposés vers 214 nm, et

des signaux de très faible intensité dans la gamme spectrale de 240 à 290 nm (Figure 3.17 a). Pour les hélices NANOPOM **11 (L)** et **11 (D)** obtenues par adsorption directe des unités POM, les effets Cotton obtenus sont plus intenses, avec deux maximum vers 214 et 276 nm (Figure 3.17 b). Nous avons reporté en traits pointillés les spectres CD des hélices de silice fonctionnalisées par l'APTES **9 (L)** et **9 (D)** (Figure 3.17 a) ou non fonctionnalisées **8 (L)** et **8 (D)** (Figure 3.17 b) pour montrer que les effets Cotton observés correspondaient bien aux unités POM.

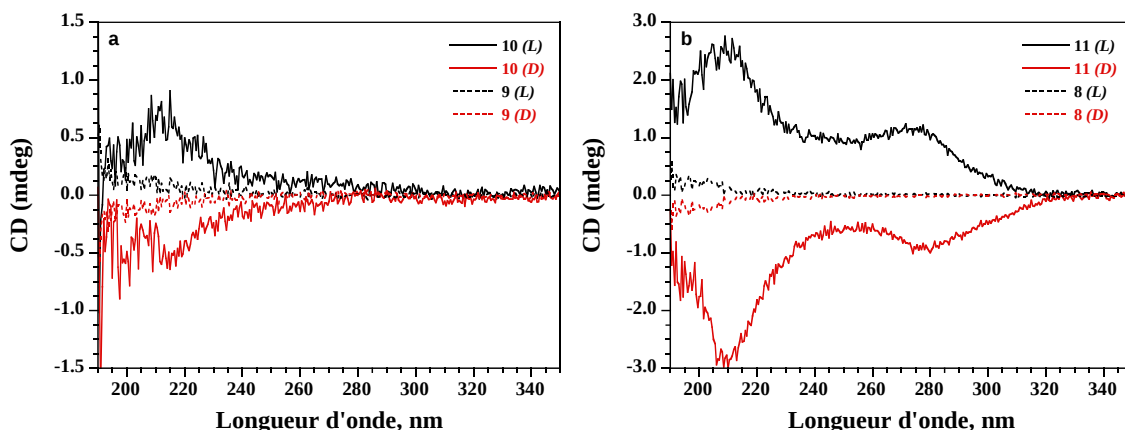


Figure 3.17. a) Spectres CD des hélices de silice fonctionnalisées avec l'APTES **9 (L)** et **9 (D)** et des hélices NANOPOM **10 (L)** et **10 (D)** (greffage électrostatique), b) Spectres CD des hélices de silice **8 (L)** et **8 (D)** et hélices NANOPOM **11(L)** et **11(D)** (adsorption directe).

Dans les deux cas, il y a une induction de chiralité des nanostructures chirales de silice vers les clusters de POM achiraux. En effet, les signaux CD des nanohélices de silice fonctionnalisées avec l'APTES (Figure 3.17 a) et des nanohélices de silice non modifiées (Figure 3.17 b) ne montrent aucun signal en CD caractéristique du POM de Keggin. Les faibles signaux opposés observés entre 190 et 210 nm sont dus au tartrate résiduel piégé dans les nanohélices de silice. Le dichroïsme circulaire induit (ICD) des POMs est probablement associé à l'organisation hélicoïdale des clusters POM sur les nanohélices de silice. A notre connaissance, les hélices NANOPOM **10 (L)**, **10 (D)** et **11 (L)**, **11 (D)** représentent les premiers exemples d'hybrides NANOPOM dans lesquels une induction de chiralité d'hélices chirales inorganiques vers les unités POM achirales est observée. Il est à noter que le signal ICD des clusters POM est plus intense pour les hélices NANOPOM **11 (L)** et **11 (D)** pour lesquelles les unités POM sont directement adsorbées à la surface de la matrice de silice. Par ailleurs, la plus faible induction de chiralité observée pour les hélices NANOPOM **10 (L)** et **10 (D)**, pour lesquelles les unités POM sont greffées par couplage électrostatique, peut s'expliquer à la fois par la présence d'un espaceur (aminopropyle) entre les clusters POM et la source chirale (nanohélices de silice), mais également par la plus faible quantité de POM comme l'ont montré

les analyses EDX. En effet, dans l'approche par adsorption directe, les POMs sont assemblés de façon plus dense, et bien disposés en suivant le pas de l'hélice des nanofibres de silice. En revanche, dans le cas des hélices NANOPOM **10 (L)** et **10 (D)**, en plus de la faible densité de POM à la surface de la silice, la présence d'un espaceur aminopropyle augmente la distance entre les clusters POM et la source chirale, ce qui peut diminuer l'induction de chiralité vers les unités POM. Par ailleurs, dans le cas des NANOPOM **11 (L)** et **11 (D)**, l'activité optique induite est plus forte à cause de la proximité entre les deux composants, de la plus grande concentration des POMs à la surface des hélices de silice chirales, et de la force des liaisons de greffage du POM, qui stabiliserait le micro-environnement chiral autour des clusters POM.

L'activité optique des systèmes chiraux peut également être mesurée à l'aide du facteur Kuhn (facteur-g ou facteur anisotrope) qui est défini par le rapport entre le dichroïsme circulaire molaire ($\Delta\epsilon$) et l'absorptivité molaire (ϵ) : $g = \Delta\epsilon/\epsilon$. [15,23] Le facteur-g permet d'estimer l'activité optique des hybrides NANOPOM sans tenir compte des informations provenant de la masse molaire, de la concentration de l'échantillon ou bien de la longueur du trajet optique. Ainsi, afin d'évaluer l'activité optique induite des clusters POM dans la structure des hélices NANOPOM, les facteurs-g ont été calculés à deux longueurs d'onde différentes, correspondant aux maxima des bandes observées dans la région spectrale entre 190 et 350 nm. Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau 3.3

Tableau 3.3. Facteurs-g des hélices de silice NANOPOM **10 (L)**, **10 (D)**, **11(L)** et **11(D)**.

Hélices NANOPOM	Longueur d'onde (nm)	facteur-g
10 (L)	200	4.5×10^{-5}
	270	2.7×10^{-5}
10 (D)	200	3.7×10^{-5}
	270	2.2×10^{-5}
11 (L)	200	1.4×10^{-4}
	270	1.2×10^{-4}
11 (D)	200	1.2×10^{-4}
	270	1.0×10^{-4}

Ces résultats montrent que les facteurs-g des hélices NANOPOM **11** dans lesquelles les POM sont adsorbés sur le support de silice (1.2×10^{-4}) sont presque quatre fois supérieurs à ceux des hélices NANOPOM **10** obtenu par greffage électrostatique (3.3×10^{-5}). La valeur du facteur-g (1.2×10^{-4}) obtenue pour les NANOPOM **11** après la première expérience de greffage

est identique à celle obtenue après quatre expériences de greffage sur le même échantillon, montrant que la quantité maximale de POM fixé sur les hélices de silice est probablement atteinte dès la première expérience de greffage (Figure 3.18). Aussi, il n'est pas nécessaire de faire plusieurs greffages, qui pourraient endommager les hélices de silice. Il est important de noter que les spectres UV-vis et CD des hélices NANOPOM **10** et **11** n'ont montré aucun changement significatif après plusieurs mois de stockage de ces hybrides, démontrant la stabilité des hélices NANOPOM et de leurs propriétés chiroptiques. La conservation de ces propriétés dans le temps est un facteur important pour l'efficacité de ces systèmes hélicoïdaux à base de POM en catalyse asymétrique.

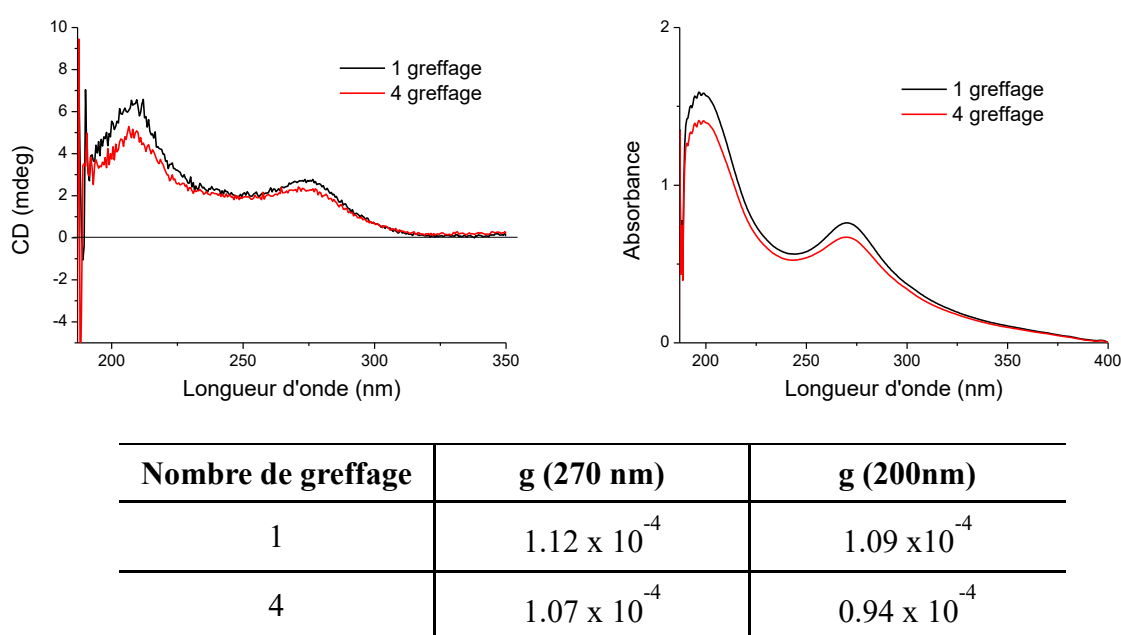


Figure 3.18. Spectres CD et UV correspondant aux hélices NANOPOM **11** (**L**) après 1 greffage et après 4 greffages successifs ainsi que les facteurs g calculés dans les 2 cas à 270 nm et 200 nm (Concentration= 0.4 mg/ml).

3.4. Effet de la structure des nanofibres de silice sur les propriétés des hybrides NANOPOM

Afin d'étudier l'effet de la morphologie des nanostructures de silice sur la chiralité induite sur les unités POM, nous avons comparé les résultats de CD sur deux familles de nanostructures de silice : les nanorubans de silice **7** (**L**) et les nanohélices de silice déjà décrites dans ce chapitre. Comme l'adsorption directe était l'approche la plus efficace pour l'induction de chiralité à partir des nanohélices de silice, nous sommes donc intéressés à la préparation des rubans NANOPOM **12** (**L**) par adsorption directe du POM à la surface des nanorubans de silice (Figure 3.19). La procédure pour préparer ces hybrides est identique à celle déjà décrite pour

les nanohélices de silice. Les rubans de silice **7 (L)** sont traités par une solution aqueuse d'hétéropolyacide $H_3PW_{12}O_{40}$, pour donner les rubans NANOPOM **12 (L)**. La formation de ces rubans de silice a été suivie par TEM avant et après l'adsorption du POM. Les images représentées dans la Figure 3.19 montrent que la morphologie des rubans est conservée lors de la préparation des hybrides NANOPOM.

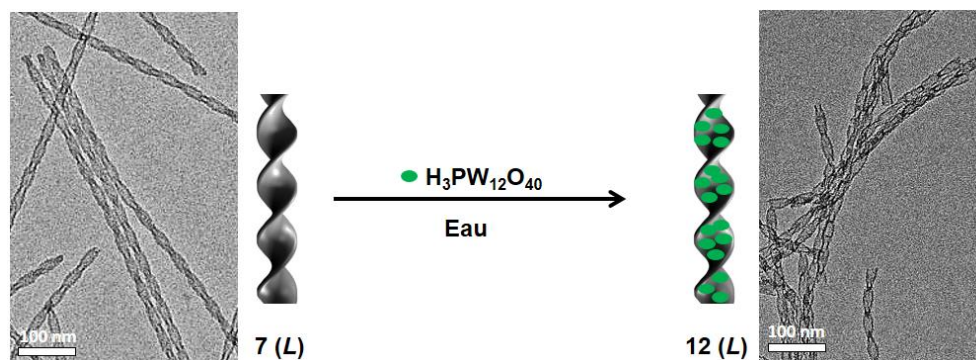


Figure 3.19. Représentation schématique de la fixation du POM à la surface des rubans de silice par adsorption directe ainsi que les images TEM des rubans de silice **7 (L)** et des hybrides NANOPOM **12 (L)** formés.

Afin de pouvoir observer les clusters de POM adsorbés à la surface des rubans de silice, la microscopie électronique en transmission à haute résolution (HR-TEM) ainsi que la microscopie électronique à balayage par transmission (STEM) ont été utilisées.

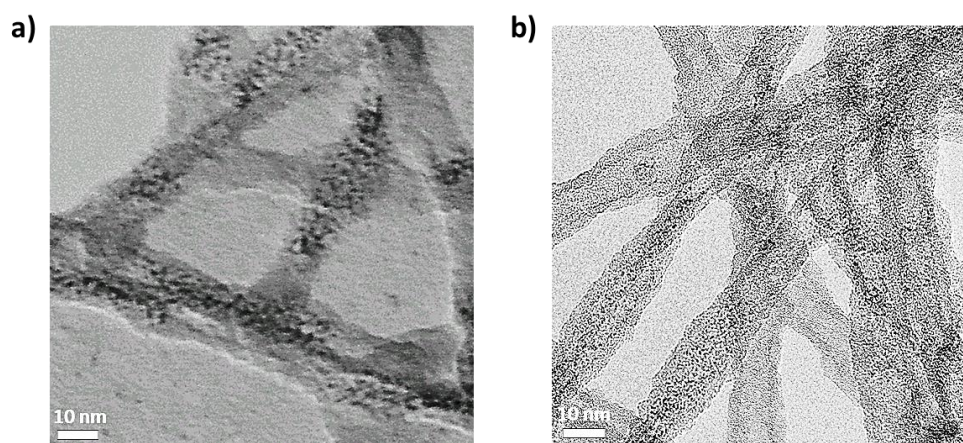


Figure 3.20. a) Images STEM des rubans NANOPOM **12 (L)** préparés par adsorption directe et b) Images HR-TEM des rubans NANOPOM **12 (L)** préparés par adsorption directe.

Les images STEM et HR-TEM des rubans NANOPOM **12 (L)**, reportées sur les Figures 3.20 a et b montrent la présence des POMs sous la forme de points noirs. La dispersion de ces clusters POM à la surface des nanorubans n'est pas homogène. Quelques agrégats sont observés, mais avec une organisation à la surface de silice qui suit le pas de rubans. La taille des points noirs observés sur les images STEM, attribués aux clusters POM, varie entre 1 et 1.9

Figure 1 consists of three panels. Panel (a) is a TEM image of WLD showing a dense network of green nanowires. A scale bar indicates 50 nm. Panel (b) is a TEM image of WLD showing a more sparse network of green nanowires. A scale bar indicates 50 nm. Panel (c) is an EDS spectrum showing the elemental composition of WLD. The x-axis is labeled 'keV' and ranges from 0.00 to 10.00. The y-axis is labeled 'Counts' and ranges from 0 to 6000. The spectrum shows several peaks: a large peak at approximately 0.5 keV (W_{Mz}), a peak at approximately 1.0 keV (W_L), a peak at approximately 1.5 keV (W_{Mz}), a peak at approximately 1.7 keV (W_L), a peak at approximately 2.0 keV (W_{Mz}), a peak at approximately 2.3 keV (W_L), a peak at approximately 7.5 keV (W_L), a peak at approximately 8.5 keV (W_L), and a peak at approximately 9.5 keV (W_L). The peaks are labeled with their corresponding elements: W_{Mz}, W_L, W_{Mz}, W_L, W_{Mz}, W_L, W_L, W_L, and W_L.

Par comparaison aux résultats obtenus avec les hélices NANOPOM **11**, préparées par adsorption directe, le pourcentage de POM greffé sur les hélices (27%) est légèrement supérieur à celui des rubans (24%). Après 3 réactions successives de greffage, le pourcentage de POM

est passé de 24 à 33%. Contrairement aux hélices, il y a une augmentation de la quantité de POM greffé par rapport à la première réaction.

Pour étudier l'effet de la structure sur les propriétés chiroptiques des hybrides NANOPOM, les rubans **12 (L)** ont été analysés par CD dans une suspension aqueuse. Les spectres CD des hélices NANOPOM **11 (L)** et des rubans NANOPOM **12 (L)** sont présentés à la Figure 3.22. Les spectres montrent la présence d'effets Cotton avec deux maxima à 214 et 276 nm. Une comparaison entre les spectres CD de ces hybrides NANOPOM indique une induction de chiralité plus faible dans le cas des rubans.

Ces observations sont confortées par le calcul du facteur-g, dont les valeurs à 270 nm sont respectivement de 7.8×10^{-5} pour les rubans NANOPOM **12 (L)**, et 1.2×10^{-4} pour les hélices NANOPOM **11 (L)**. La diminution de l'activité optique induite dans le cas des rubans NANOPOM **12 (L)** est certainement reliée à la différence de morphologie entre les rubans et les hélices de silice, mais également au fait que l'on greffe moins de POM sur les rubans après la première réaction de greffage. Les rubans ont un diamètre de 18 nm environ et un pas de 95 nm, alors que les hélices ont un diamètre de 29 nm environ et un pas de 65 nm. Cette différence peut influencer l'organisation des POMs à la surface des nanostructures, et ainsi avoir un impact sur le greffage des POMs et, par conséquent, sur l'activité optique des NANOPOMs.

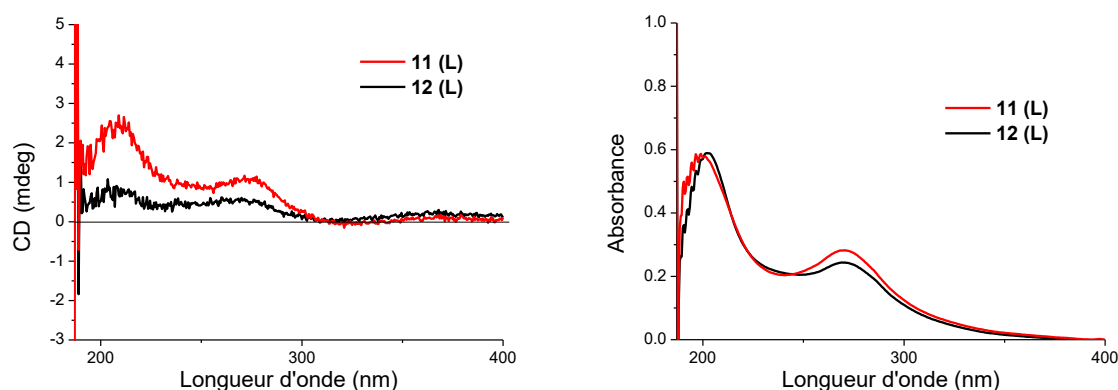


Figure 3.22. a) Spectres a) CD et b) UV-Vis des hélices et rubans NANOPOM préparés par adsorption directe, respectivement **11 (L)** et **12 (L)**.

La Figure 3.23 montre une augmentation de l'intensité du signal CD induit par les rubans NANOPOM lorsque la quantité de POM augmente. Cette augmentation est aussi observée au niveau de la valeur du facteur-g qui est de 1.3×10^{-4} .

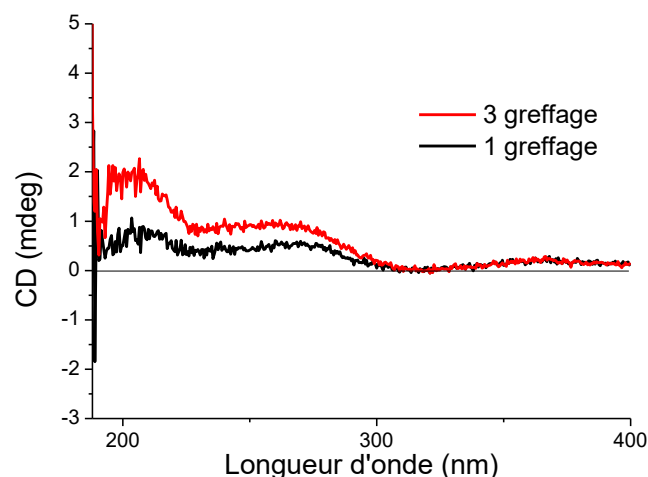


Figure 3.23. Spectres CD des rubans NANOPOM **12 (L)** après 1 et 3 greffages successifs.

4. Application catalytique des hybrides NANOPOM dans les réactions d'oxydation

4.1. Etude des systèmes catalytiques NANOPOM

Après la synthèse et la caractérisation des différents types d'hybrides et après avoir mis en évidence l'induction de chiralité dans les systèmes formés, nous avons exploré l'efficacité catalytique de ces systèmes dans des réactions d'oxydation de sulfures. Nous avons choisi deux substrats pour effectuer ces tests : le méthyle p-tolylsulfure **13** et le méthyle phényle sulfure **14**. (Schéma 3.4)

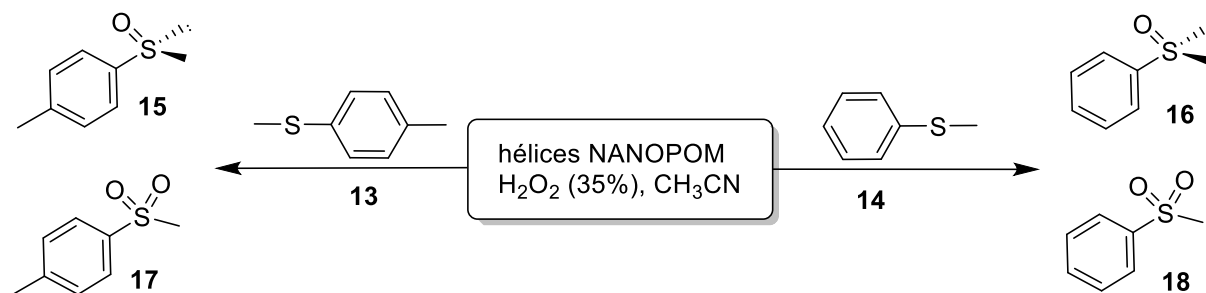


Schéma 3.4. Oxydation catalytique du méthyle p-tolylsulfure **13** et du méthyle phényle sulfure **14**, catalysés par les hybrides NANOPOM **10** et **11** dans CH_3CN en utilisant H_2O_2 .

Cette réaction est effectuée dans 1 ml d'acétonitrile, en utilisant le peroxyde d'hydrogène comme oxydant, et 0.2 mol% de catalyseur. La cinétique de réaction a été suivie au cours du temps par RMN ^1H grâce à la disparition du pic du groupe méthyle (CH_3S) du substrat et l'apparition des pics du sulfoxyde ($(\text{CH}_3)_2\text{SO}$) et de la sulfone (CH_3SO_2) correspondants.

Les hélices NANOPOM **10** (ou **11**) catalysent l'oxydation du méthyle p-tolylsulfure **13** et du méthyle phényle sulfure **14** pour former les sulfoxydes **15** et **16** correspondants, avec respectivement une petite quantité de sulfones **17** et **18** (Tableau 3.4).

Tableau 3.4. Oxydation du méthyle p-tolylsulfure **13** et du méthyle phényle sulfure **14**, catalysés par les hybrides NANOPOM **10** et **11** dans CH₃CN en utilisant H₂O₂.

Entrée	Substrat	catalyseur	T [°C] ^b	t [min] ^b	Conv. [%] ^c	Produits	
						(SO)	(SO ₂)
1	13	8 (L)	0	240	2	15 (2)	17 (0)
2			-35	240	2	15 (2)	17 (0)
3		9 (L)	0	240	2	15 (2)	17 (0)
4		10 (L)	0	30	86	15 (72)	17 (14)
5		11 (L)	0	60	85	15 (75)	17 (10)
6			-35	60	41	15 (39)	17 (2)
7	14	11 (L)	-35	45	71	16 (65)	18 (6)
8		11 (D)	-35	45	64	16 (64)	18 (0)
9 ^d	13	10 (L)	0	30	72	15 (62)	17 (10)
10 ^d		11 (L)	-35	60	41	15 (39)	17 (2)

[a] conditions réactionnelles : catalyseur (0.2 mol%), substrat (500 eq), H₂O₂ 35% (550 eq), solvant CH₃CN (1 mL). [b] Les réactions ont été suivies par RMN ¹H. [c] Conversion déterminée à partir des intensités relatives des signaux RMN ¹H du substrat et du produit. [d] Réaction catalytique avec les catalyseurs recyclés **10 (L)** et **11 (L)**.

Pour évaluer l'effet de la température sur l'efficacité de la réaction, le substrat **13** a été catalysé en présence des hélices NANOPOM **11** à 0 et -35°C. La sélectivité de la réaction en faveur du sulfoxyde augmente avec la diminution de la température après 60 min de réaction, mais le rendement baisse (39% à -35°C et 75% à 0°C) (Tableau 3.4, entrées 5 et 6). Les hélices NANOPOM **10** et **11** ont été utilisées pour la catalyse du sulfure **13** à 0°C. Les résultats (Tableau 3.4, entrées 4 et 5) montrent une meilleure efficacité pour le NANOPOM **10** préparé par greffage électrostatique dans les conditions utilisées. En effet, un taux de conversion de 86% est obtenu après 30 min de réaction en présence du NANOPOM **10**, tandis que 60 min sont nécessaires pour atteindre 85% de conversion avec l'hybride NANOPOM **11** dans les mêmes conditions. Ces résultats indiquent que l'activité catalytique et la cinétique réactionnelle sont plus élevées dans le cas du NANOPOM **10** en comparaison avec le NANOPOM **11**. Ceci pourrait être expliqué d'une part par l'encombrement stérique autour du catalyseur POM dans les NANOPOM **11**, et d'autre part par l'hydratation plus faible des POMs, car ces derniers sont

directement adsorbés sur les supports de silice, contrairement aux hybrides **10** qui ont un espaceur entre les unités POM et le support chirale. Bien que la présence du groupe amino propyl entre les clusters POM et les nanohélices de silice dans le cas des hybrides **10** favorise la cinétique d'oxydation d'un côté, elle éloigne le POM de la source chirale, ce qui est néfaste pour l'induction de chiralité, comme le montre le CD de la Figure 3.17. Ce résultat représente un inconvénient majeur pour l'utilisation potentielle de ces systèmes chiraux en catalyse asymétrique.

Ensuite, nous avons comparé l'efficacité des hélices NANOPOM (**L**) et (**D**) sur l'oxydation des sulfures. Cette comparaison entre les hélices NANOPOM gauches et droites **11** dans l'oxydation du sulfure **14** n'a montré aucune différence significative dans la cinétique de la réaction comme le montre le Tableau 3.4, entrées 7 et 8. Enfin, il est intéressant de noter qu'en absence des hybrides NANOPOM et dans les mêmes conditions réactionnelles, aucune oxydation significative des sulfures étudiés n'a eu lieu (Tableau 3.4, entrées 1 à 3), mettant en évidence l'effet des NANOPOM sur la réaction d'oxydation.

Pour évaluer l'effet des propriétés chiroptiques des hélices NANOPOM **10** et **11** dans l'oxydation des sulfures **13** et **14**, l'excès énantiomérique (*ee*) des sulfoxydes **15** et **16** a été mesuré par HPLC chirale sur une colonne CHIRALPAK AS-H avec un détecteur UV (254 nm), en utilisant comme éluant un mélange d'hexane et de 2-propanol (1:1) à un débit de 0.5 mL.min⁻¹. Malheureusement, aucune énantiosélectivité significative (*ee*) n'a été observée jusqu'à présent, même en changeant des conditions de réaction. Si la présence de CD met en évidence les propriétés chiroptiques des catalyseurs NANOPOM, le manque d'*ee* dans les réactions d'oxydation des sulfures **13** et **14** peut être dû au fait que ces molécules trop petites ne sont pas sensibles à l'environnement chirale créé par les NANOPOMs. Il faudrait éventuellement oxyder des molécules plus grosses telles que des peptides pour confirmer cette hypothèse.

4.2. Recyclage des catalyseurs NANOPOM

Afin de tester la stabilité et la possibilité de recyclage des hélices NANOPOM **10** et **11** dans les conditions expérimentales catalytiques, ces catalyseurs ont été séparés du mélange réactionnel par centrifugation après la réaction de catalyse. On obtient un surnageant clair de CH₃CN et un solide blanc qui correspond au catalyseur NANOPOM. La structure de ces NANOPOM a été vérifiée par TEM, spectroscopie UV-Vis et Raman avant de les utiliser pour un nouveau cycle catalytique. Les résultats obtenus montrent des spectres UV-vis (Figure 3.24) et Raman (Figure 3.25) identiques à ceux obtenus avant la première réaction catalytique. Par ailleurs, les images TEM des hybrides **10** et **11** (Figure 3.26) confirme la conservation de la

morphologie des hélices après la première réaction de catalyse, indiquant une stabilité des catalyseurs NANOPOM.

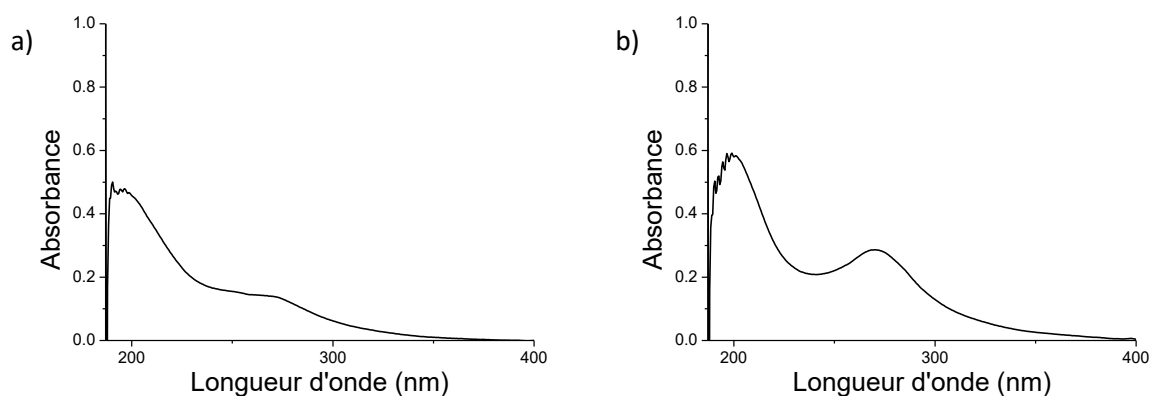


Figure 3.24. Spectres UV-Vis a) des hélices NANOPOM **10** et b) des hélices NANOPOM **11**.

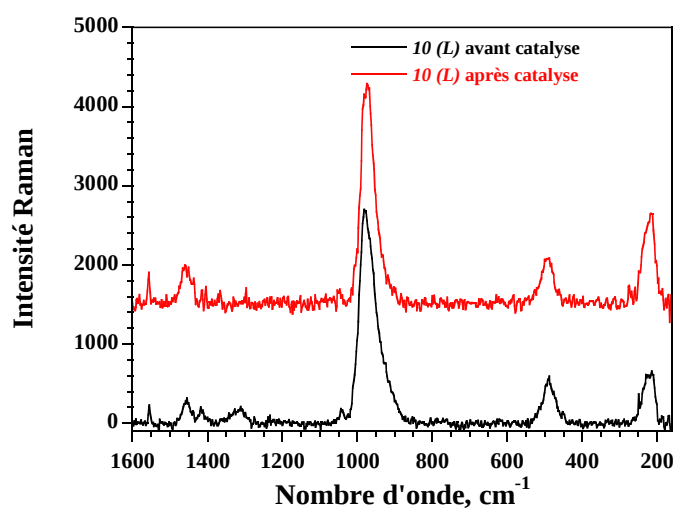


Figure 3.25. Spectres Raman des hybrides NANOPOM **10** avant et après la réaction catalytique.

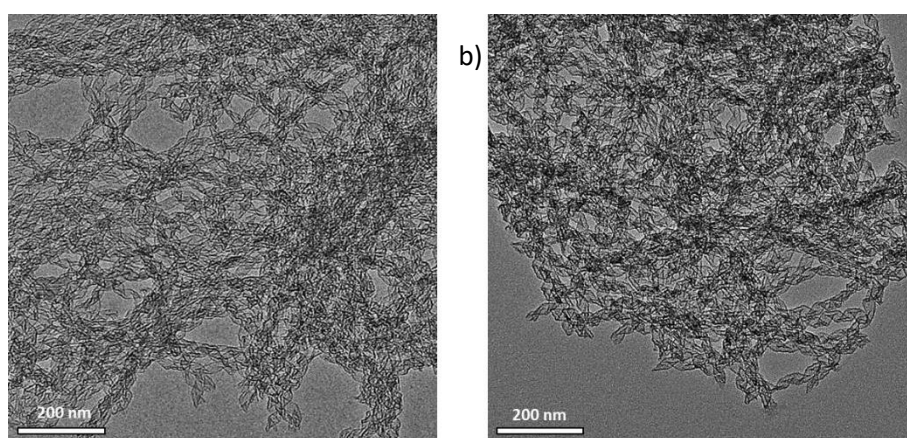


Figure 3.26. Images TEM a) des hélices de silice NANOPOM **10** après la catalyse dans CH₃CN, et b) des hélices de silice NANOPOM **11** après la catalyse dans CH₃CN.

Après le recyclage, les hélices NANOPOM **10** et **11** ont été utilisées pour une nouvelle réaction d'oxydation du sulfure **13**. Par rapport à la première réaction, un taux de conversion similaire (41%) et une sélectivité en sulfoxyde (39%) ont été obtenus après 60 min d'oxydation du sulfure **13** en présence des hélices NANOPOM **11** recyclées (Tableau 3.4, entrées 6 et 10). Ces résultats montrent que ces hybrides NANOPOM sont stables et facilement recyclables, notamment ceux préparés par adsorption directe du POM sur les hélices de silice, contrairement au système construit par greffage électrostatique où une légère diminution de la cinétique de réaction a été observée avec les NANOPOM **10** recyclés (Tableau 3.4, entrées 4 et 9). Ce résultat peut certainement s'expliquer par la perte d'une partie des unités POMs dans le milieu polaire, comme indiqué dans la littérature. [24]

5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté une nouvelle méthode de préparation des POM hélicoïdaux, qui consiste à organiser les hétéropolyanions sur des nanohélices et nanorubans de silice. Dans la première partie du chapitre, nous avons présenté la synthèse des nanofibres de silice chirales énantiopures par auto-assemblage des amphiphiles gemini (*L*) et (*D*)-tartrate.

Ensuite, nous avons reporté dans une deuxième partie la préparation des hybrides NANOPOM énantiopurs suite au greffage de clusters du POM Keggin achiral sur les fibres de silice, par adsorption directe ou par couplage électrostatique. Les structures des hybrides ont été identifiées par plusieurs techniques de caractérisation comme la TEM, la HR-TEM, la spectroscopie UV-visible, DRIFT, Raman, RMN de phosphores, ainsi que par le dichroïsme circulaire (CD). Nous avons prouvé par la microscopie électronique en transmission (TEM) que les morphologies des hélices et rubans de silice sont conservées après le greffage des unités POM, quelle que soit la méthode de greffage utilisée. Il a été possible d'identifier par HR-TEM les clusters POM et leur dispersion sur les hélices et rubans de silice. L'utilisation de la spectroscopie UV-visible, la spectroscopie DRIFT, Raman et la RMN ^{31}P nous a permis de mettre en évidence la présence du POM dans les supports de NANOPOM de silice, et d'étudier les différentes interactions entre l'hétéropolyanion et les nanostructures de silice. Alors que la nature de l'interaction entre le POM et les nanostructures de silice est clairement établi dans le cas du couplage ionique, l'adsorption directe du POM sur les hélices de silice met en évidence plusieurs types d'interactions, parmi lesquelles les liaisons covalentes formées par réaction entre les silanols des hélices de silice et le POM acide de Keggin.

La chiralité induite du POM a été démontrée par des études du dichroïsme circulaire électronique. Les hélices NANOPOM préparées par adsorption directe ont montré une

meilleure induction de chiralité par rapport à leurs homologues préparés par greffage électrostatique, probablement due à la proximité du POM de la source chirale, ainsi qu'à la force des liaisons entre le POM achiral et les nanostructures de silice chirale. De plus, l'étude de l'influence de la morphologie des fibres de silice sur l'induction de chiralité (cas des hybrides NANOPOM préparés par adsorption directe) a montré que les NANOPOM à base des nanohélices de silice ont une meilleure induction de chiralité que les nanorubans correspondants.

Dans la dernière partie de ce chapitre, nous avons montré que les hybrides NANOPOM énantiopurs peuvent être utilisés efficacement comme catalyseur hétérogène et recyclable pour l'oxydation des sulfures prochiraux, mais malheureusement sans une énantiosélectivité significative pour le moment, dans les conditions expérimentales utilisées. Cependant, le travail présenté dans ce chapitre constitue le premier exemple dans lequel des clusters POM achiraux ont été greffés sur des nanohélices et des nanorubans de silice, tout en présentant une activité chiroptique suite à l'induction de chiralité des nanofibres de silice vers le POM. C'est un résultat encourageant et prometteur puisqu'il permet de préparer efficacement des nanohélices chirales à base de POM pour des applications potentielles dans des transformations asymétriques.

Références :

- [1] D.-Y. Du, L.-K. Yan, Z.-M. Su, S.-L. Li, Y.-Q. Lan, E.-B. Wang, *Coordination Chemistry Reviews* **2013**, 257, 702–717.
- [2] I. V. Kozhevnikov, Catalysis by heteropoly acids and multicomponent polyoxometalates in liquid-phase reactions, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 171-198.
- [3] Q. Han, W. Li, S. Wang, J. He, W. Du, M. Li, *ChemCatChem* **2017**, 9, 1801–1807.
- [4] a) C. Jahier, R. Touzani, S. El Kadiri, S. Nlate, *Inorganica Chimica Acta* **2016**, 450, 81–86 ; b) C. Jahier, M. Cantuel, N. D. McClenaghan, T. Buffeteau, D. Cavagnat, F. Agbossou, M. Carraro, M. Bonchio, S. Nlate, *Chemistry - A European Journal* **2009**, 15, 8703–8708 ; c) C. Jahier, M.-F. Coustou, M. Cantuel, N. D. McClenaghan, T. Buffeteau, D. Cavagnat, M. Carraro, S. Nlate, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2011**, 2011, 727–738.
- [5] Y. Wang, H. Li, W. Qi, Y. Yang, Y. Yan, B. Li, L. Wu, *Journal of Materials Chemistry* **2012**, 22, 9181.
- [6] R. P. Megens, G. Roelfes, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 8514–8523.
- [7] A. Brizard, C. Aimé, T. Labrot, I. Huc, D. Berthier, F. Artzner, B. Desbat, R. Oda, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 3754–3762.
- [8] R. Oda, I. Huc, M. Schmutz, S. J. Candau, F. C. MacKintosh, *Nature* **1999**, 399, 566-569.
- [9] Y. Okazaki, J. Cheng, D. Dedovets, G. Kemper, M.-H. Delville, M.-C. Durrieu, H. Ihara, M. Takafuji, E. Pouget, R. Oda, *ACS Nano* **2014**, 8, 6863–6872.
- [10] W. Wang, J. Zhou, S. Zhang, J. Song, H. Duan, M. Zhou, C. Gong, Z. Bao, B. Lu, X. Li, et al., *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 9068.
- [11] T. Delclos, C. Aimé, E. Pouget, A. Brizard, I. Huc, M.-H. Delville, R. Oda, *Nano. Lett.* **2008**, 8, 1929-1935.
- [12] S. Q. Liu, Z. Y. Tang, *Nano Today*, **2010**, 5, 267-281.
- [13] a) E. Rafiee, S. Eavani, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2013**, 373, 30-37; b) N. G. Kostova, A. A. Spojakina, K. Jiratoval, O. Solcova, L. D. Dimitrov, L. A. Petrov, *Catal. Today*, **2001**, 65, 217-223; c) K. Nowinska, W. Kaleta, *Appl. Catal. A*, **2000**, 203, 91-100.
- [14] a) M. Lu, J. H. Kang, D. G. Wang, Z. H. Peng, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 7711-7713; b) M. Carraro, G. Modugno, A. Sartorel, G. Scorrano, M. Bonchio, *Eur. J. Inorg. Chem*, **2009**, 34, 5164-5174 .
- [15] J. Cheng, G. Le Saux, J. Gao, T. Buffeteau, Y. Battie, P. Barois, V. Ponsinet, M.-H. Delville, O. Ersen, E. Pouget, R. Oda, *ACS Nano*, **2017**, 11, 3806-3818.
- [16] R. Tamoto, S. Lecomte, S. Si, S. Moldovan, O. Ersen, M.-H. L. N. Delville, R. Oda., *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 23143-23152.
- [17] E. Grinenval, X. Rozanska, A. Baudoin, E. Berrier, F. Delbecq, P. Sautet, J.-M. Basset, F. Lefebvre, *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 19024-19034.
- [18] a) H. Nair, J. T. Miller, E. A. Stach, C. D. Baertsch, *J. Catal.* **2010**, 270, 40-47; b) L. Shi, Y. Wang, B. Li, L. Wu, *Dalton Trans.* **2014**, 43, 9177-9188.

- [19] a) H. Y. An, E. B. Wang, D. R. Xiao, Y. G. Li, Z. M. Su, L. Xu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 904-908; b) A. Tézé, J. Canny, L. Gurban, R. Thouvenot, G. Hervé, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 1001-1005.
- [20] a) F. Lefebvre, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 756-757 ; b) F. C. G. de Mattos, E. N. C. B. de Carvalho, E. F. de Freitas, M. F. Paiva, G. F. Ghesti, J. L. de Macedo, S. C. L. Dias, J. A. Dias, *J. Braz. Chem. Soc.* **2017**, 28, 336-347.
- [21] a) C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Fournier, R. Franck, R. Thouvenot, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 207-216; b) A. J. Bridgeman, *Chem. Phys.* **2003**, 287, 55-69.
- [22] Y. Okazaki, T. Buffeteau, E. Siurdyban, D. Talaga, N. Ryu, R. Yagi, E. Pouget, M. Takafuji, H. Ihara, R. Oda, *Nano Lett.* **2016**, 16, 6411-6415.
- [23] A. Guerrero-Martinez, B. Auguie, J. L. Alonso-Gomez, Z. Dzolic, S. Gomez-Grana, M. Zinic, M. M. Cid, L. M. Liz-Marzan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 5499-5503.
- [24] a) K. Nowinska, W. Kaleta, *Appl. Catal. A.* **2000**, 203, 91-100; b) L. C. Passoni, F. J. Luna, M. Wallau, R. Buffon, U. Schuchardt, *J. Mol. Catal.* **1998**, 134, 229-235.

Chapitre 4

Préparation des nanorubans et nanohélices de silice à base de peroxophosphotungstate

Chapitre 4: Préparation des nanorubans et nanohélices de silice à base de peroxophosphotungstate

Sommaire

1. Introduction	139
2. Peroxotungstate et POM de Venturello	140
2.1. POM de Venturello : structure et activité catalytique	140
2.2. Peroxotungstate de Venturello supporté	141
3. Préparation des hybrides NANOPOM à base de peroxophosphotungstates	144
3.1. Greffage électrostatique du peroxophosphotungstate de Venturello sur les nanofibres de silice	144
3.1.1. Caractérisation des hybrides NANOPOM	145
3.1.1.1. Etude microscopique	145
3.1.1.2. Spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDX)	147
3.1.1.3. RMN solide du phosphore	148
3.1.1.4. Spectroscopie Raman.....	149
3.1.1.5. Spectroscopies UV-Vis et CD	151
3.2. Adsorption directe des peroxophosphotungstates sur les nanofibres de silice	153
3.2.1. Etude microscopique	153
3.2.2. Etude spectroscopique	155
3.2.2.1. Etude des hybrides par spectroscopie Raman	155
3.2.2.2. Etude des hybrides par spectroscopie IR (DRIFT)	157
3.2.2.3. Etude des hybrides par dichroïsme circulaire (CD)	157
4. Application catalytique des hybrides NANOPOM à base de peroxophosphotungstates 	158
5. Conclusion.....	160
Références	163

Chapitre 4: Préparation des nanorubans et nanohélices de silice à base de peroxophosphotungstate

1. Introduction

Les polyoxométallates représentent une famille qui regroupe une grande variété de clusters inorganiques de formes, de tailles et de compositions différentes avec des propriétés chimiques et physiques remarquables. Parmi ces POMs, les peroxopolyoxotungstates et en particulier l'anion Venturello ont suscité un grand intérêt en raison de leurs excellentes activités catalytiques dans l'époxydation des oléfines et l'oxydation des sulfures par H_2O_2 , un oxydant vert. [1]

Dans ce travail de thèse, nous avons cherché à préparer de nouveaux matériaux chiraux à base de POM, en utilisant une nouvelle approche qui consiste à organiser ces clusters POM sur des supports hélicoïdaux et d'exploiter ensuite ces hybrides NANOPOM dans les réactions d'oxydation asymétrique des sulfures. A notre connaissance, l'immobilisation des peroxophosphotungstates à la surface des hélices n'a pas encore été développée pour la préparation de ce type de matériaux. Dans le chapitre précédent nous avons présenté la préparation, la caractérisation et l'étude des propriétés catalytiques des hybrides de silice chiraux à base d'un POM de Keggin (l'acide phosphotungstique). Etant donné que le peroxophosphotungstate de Venturello, est connu pour être plus actif en catalyse que le POM de Keggin, [2] nous nous sommes intéressés à la préparation des hybrides à base de ce POM afin de comparer ses propriétés avec celles du POM de Keggin.

Ce chapitre sera consacré à la préparation des nanostructures à base de POM, par fixation du peroxophosphotungstate de Venturello sur les hélices et rubans de silice. Ces hybrides seront ensuite caractérisés en utilisant différentes techniques afin de confirmer la structure des hybrides, et mettre en évidence la présence du POM dans ces structures, ainsi que la stabilité de ces derniers. L'induction de chiralité à travers le POM sera étudiée, ainsi que l'efficacité de ces systèmes dans l'oxydation catalytique des sulfures.

2. Peroxotungstate et POM de Venturello

2.1. POM de Venturello : structure et activité catalytique

Le peroxophosphotungstate de Venturello ($\{PO_4[W(O)(O_2)_2]_4\}^{3-}$) a été décrit pour la première fois par les groupes de Venturello et Ishii. [3] Ce polyanion, de symétrie C_2 , est constitué de quatre bipyramides pentagonales distordues $W(O)_2O_3$, reliées par un tétraèdre central PO_4 . Ce type de POM a montré une efficacité dans les réactions d'oxydation avec le peroxyde d'hydrogène comme oxydant. Plus tard, plusieurs équipes ont exploré les méthodes de préparation de ce polyanion ainsi que son activité dans les réactions catalytiques d'oxydation. [4] Généralement, cette espèce de POM peut être préparée par deux méthodes : la première, décrite par Ishii, [3c] consiste à utiliser l'acide tungstique comme précurseur en présence d'acide phosphorique, de peroxyde d'hydrogène et d'un agent de transfert de phase dans un solvant organique; la deuxième méthode est basée sur la décomposition de l'acide phosphotungstique. En effet, il a été montré que l'hétéropolyacide $H_3[PW_{12}O_{40}]$ se décompose en présence d'un excès de peroxyde d'hydrogène pour former une variété d'espèces, parmi lesquelles l'espèce de Venturello $\{PO_4[W(O)(O_2)_2]_4\}^{3-}$. Cette décomposition a été étudiée par Bregeault et al., en utilisant la RMN ^{31}P et ^{183}W . [1a, 4c] Ils ont montré que l'hétéropolyacide $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ se dissocie pour former deux espèces peroxotungstates: une espèce dianionique $[W_2O_3(O_2)_4(H_2O)_2]^{2-}$ et une espèce trianionique $\{PO_4[W(O)(O_2)_2]_4\}^{3-}$. (Figure 4.1) Parmi ces deux espèces, celle de Venturello a été identifiée comme étant la plus active en catalyse d'oxydation.

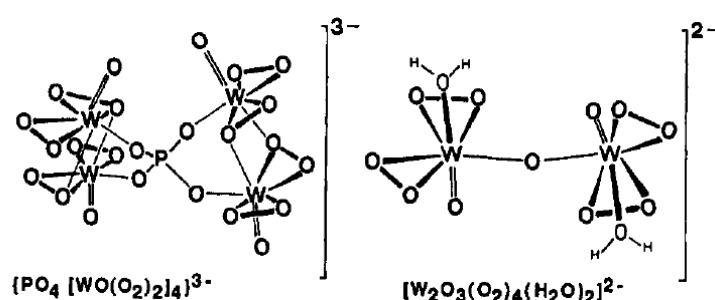


Figure 4.1. Les peroxotungstates obtenus par décomposition de l'acide phosphotungstique: à gauche l'espèce de Venturello et à droite l'espèce dianionique.

Par ailleurs, Hill et al. ont étudié l'efficacité de ces deux espèces dans l'oxydation du 1-octène avec le peroxyde d'hydrogène comme oxydant. Ils ont trouvé que l'espèce dianionique $[W_2O_3(O_2)_4(H_2O)_2]^{2-}$ était moins active que celle de Venturello. En 2000, Jacobs et al. ont également comparé l'activité de deux catalyseurs contenant ces deux espèces, dans

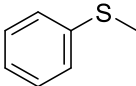
l'époxydation du *cis*-cyclooctène et comme dans les autres cas, le POM de Venturello s'est également montré beaucoup plus actif et conduit à la formation de l'époxyde avec une conversion quatre fois supérieure à celle observée avec l'espèce dianionique, dans les mêmes conditions expérimentales. [5]

2.2. Peroxotungstate de Venturello supporté

Les sels solubles à base du peroxophosphotungstate de Venturello, comme d'autres types de POM utilisés en catalyse homogène, sont difficiles à séparer du mélange réactionnel. Pour surmonter cet inconvénient, le couplage des peroxophosphotungstates avec des supports solubles tels que les dendrimères [6] ou leur immobilisation sur des supports solides [7] a été envisagé afin de pouvoir les recycler facilement.

Dans ce contexte, Nlate et al. ont développé des systèmes catalytiques efficaces et recyclables composés d'une variété de structures dendritiques encapsulant le peroxophosphotungstate de Venturello (Dendri-POM). Ils ont montré que l'incorporation du POM trianion $\{PO_4[W(O)(O_2)_2]_4\}^{3-}$ dans divers cations dendritiques [6c-g] conduit à la modification des propriétés du POM. Ils ont montré également que la nature du cation dendritique était étroitement liée aux propriétés (efficacité catalytique, stabilité, solubilité, recyclage, activité optique) des clusters de POM. Cette influence de la structure dendritique sur les propriétés des POMs a été également mise en évidence dans la réaction catalytique. Ils ont étudié l'influence de la nature du POM sur les réactions catalytiques, et trouvé que les hybrides à base du POM de Venturello étaient plus actifs dans l'oxydation des sulfures et des alcènes que ceux à base du POM de Keggin. (Tableau 4.1) Cependant, les hybrides à base du POM de Keggin bien que moins actifs étaient plus sélectifs pour la formation du sulfoxyde. [2a]

Tableau 4. 1. Oxydation catalytique du méthyle phényle sulfure et du cyclooctène par H_2O_2 en présence du Dendri-POM de Keggin et de Venturello. [2a]

Substrat	Catalyseur (hybrides Dendri-POM)	Temps (h)	Conversion %	Produits %
	Dendri-[PW ₁₂ O ₄₀] ³⁻	24	74	(SO) 66 (SO ₂) 8
	Dendri-{PO ₄ [W(O)(O ₂) ₂] ₄ } ³⁻	0.5	98	(SO) 54 (SO ₂) 44
	Dendri- [PW ₁₂ O ₄₀] ³⁻	72	0	(Epoxyde) 0
	Dendri-{PO ₄ [W(O)(O ₂) ₂] ₄ } ³⁻	4	100	(Epoxyde) 100

Chapitre 4: Préparation des nanorubans et nanohélices de silice à base de peroxophosphotungstate

L'utilisation de structures dendritiques chirales dans la préparation des hybrides à base de POM a montré, pour la première fois, un transfert de la chiralité des structures dendritiques vers les peroxophosphotungstates d'une part, et d'autre part un excès énantiomérique d'environ 14% à travers la réaction catalytique d'oxydation de sulfures. [6e, 6f]

D'autres types de support ont été décrits dans la littérature pour la fixation des peroxophosphotungstates, comme les polymères fonctionnalisés, les surfaces de zinc, les doubles couches d'hydroxyde de palladium, ainsi que les matériaux mésoporeux. [8]

En 2011, Pouilloux et al. ont rapporté la formation d'un système catalytique hétérogène efficace pour l'époxydation du 9,10-octadécénoate de méthyle avec du peroxyde d'hydrogène. [8a] Ce système a été préparé par fixation du peroxophosphotungstate de Venturello sur des résines modifiées par des amphiphiles. Comme ce POM est un trianion, une interaction électrostatique est formée entre ce dernier et le support cationique. (Figure 4.2)

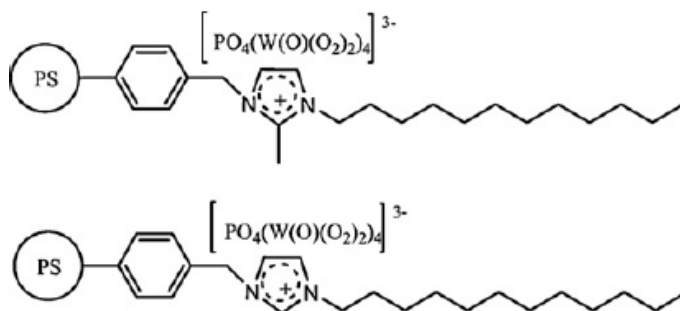


Figure 4.2. Système catalytique formé à partir de résines et du peroxophosphotungstate de Venturello par interactions électrostatiques.

Plus récemment, Gagneaux et al. ont immobilisé l'espèce de Venturello dans une matrice de polymère poly(ampholytique) par des interactions électrostatiques. Ils ont montré que leur système était efficace dans l'époxydation du cyclooctènes, et recyclable. Pour comparer l'activité catalytique du POM de Venturello à celle du POM de Keggin, ce dernier a été fixé dans une matrice de polymère. Les résultats de cette étude ont montré que le POM de Keggin était presque inactif dans l'oxydation du cyclooctène, tandis que l'espèce de Venturello présentait une bonne activité pouvant aller jusqu'à 96% de conversion. [2b]

Mizuno et al. ont rapporté la fixation du peroxophosphotungstate de Venturello sur des supports de SnO_2 (dioxyde d'étain) modifiés par différentes teneurs en zinc. Ces catalyseurs hétérogènes sont efficaces et réutilisables pour l'oxydation sélective de plusieurs substrats organiques (alcènes, amines, sulfures et silanes) avec H_2O_2 . [8b] Les peroxotungstates ont également été fixés sur de la silice mésoporeuse modifiée, grâce à des interactions

Chapitre 4: Préparation des nanorubans et nanohélices de silice à base de peroxophosphotungstate

électrostatiques entre la surface positive et les anions peroxotungstates (Figure 4.3). L'efficacité de ces matériaux hybrides a été testée dans les réactions d'oxydation des alcènes. [5]

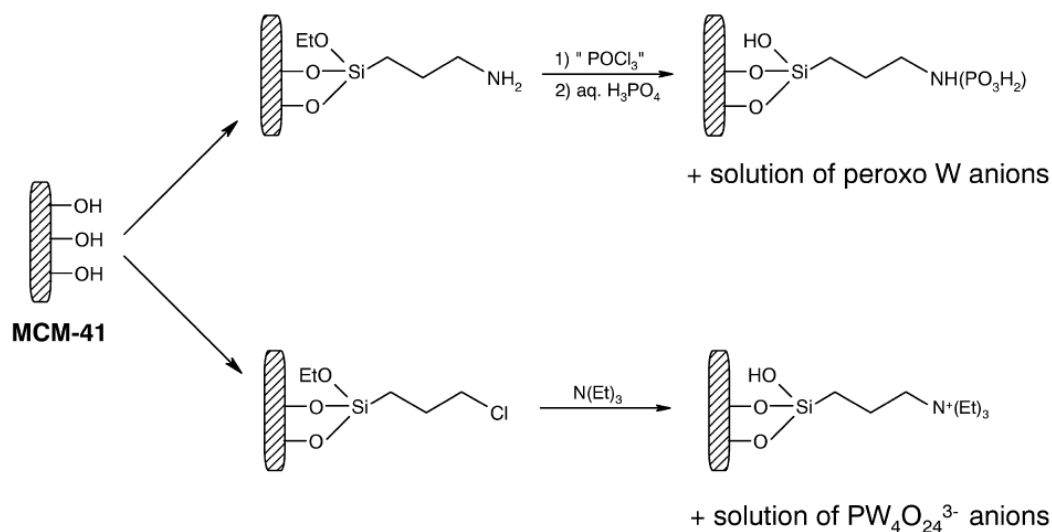


Figure 4.3. Fixation des peroxotungstates sur la silice mésoporeuse modifiée.[5]

Récemment, en 2017 Masteri-Farahani et al. ont rapporté la synthèse d'un nouveau nanomatériau hybride à base de graphène et de peroxophosphotungstate. Le support est composé d'oxyde de graphène modifié par le chlorhydrate de cystéamine. Ensuite, l'anion de Venturello est fixé à la surface de l'oxyde de graphène par interactions électrostatiques avec les groupes ammoniums. (Figure 4.4) La performance catalytique et la stabilité de ce système a été étudiée dans l'époxydation des alcènes et des alcools allyliques. Les résultats ont montré que ce système est efficace, recyclable et réutilisable sans perte significatives d'activité et de stabilité. [8d]

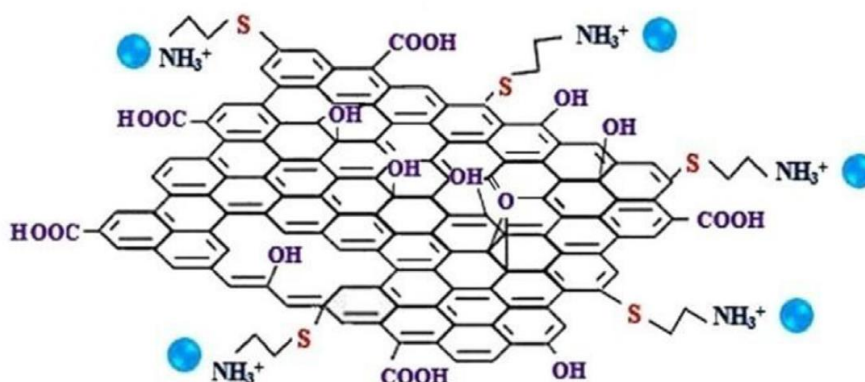


Figure 4.4. Hybrides à base d'oxyde de graphène et du peroxophosphotungstate de Venturello (boule bleue = $\{\text{PO}_4[\text{W}(\text{O})(\text{O}_2)_2]_4\}^{3-}$). [8d]

En conclusion, les travaux présentés dans cette partie montrent l'importance des peroxotungstates, et plus précisément de l'espèce de Venturello, dans le domaine de la catalyse.

Plusieurs équipes de recherche se sont intéressées à la préparation de matériaux à base de ce type de POM, en le fixant sur différents supports. Cependant, malgré l'importance de la chiralité dans la chimie des POMs, il existe très peu de travaux décrivant la préparation de matériaux chiraux à base de peroxotungstates. La réalisation de ce type de matériaux représente un défi pour les chimistes. Par conséquent, nous nous sommes intéressés à la préparation de nanostructures de silice chirales (rubans et hélices) à base de peroxophosphotungstate pour des applications en catalyse asymétrique.

Il a été montré au chapitre précédent que le POM de Keggin peut être fixé à la surface des hélices de silice par deux méthodes, le couplage électrostatique et l'adsorption directe. Dans ce chapitre, nous allons également utiliser ces deux approches de greffage pour la préparation d'hybrides à base de l'espèce de Venturello.

3. Préparation des hybrides NANOPOM à base de peroxophosphotungstates

3.1. Greffage électrostatique du peroxophosphotungstate de Venturello sur les nanofibres de silice

La nature polyanionique du peroxophosphotungstate de Venturello lui permet d'interagir avec plusieurs structures cationiques pour former des matériaux fonctionnels. Comme pour le POM de Keggin, les nanofibres de silice sont initialement modifiées par l'APTES pour former des groupes amines à la surface qui vont permettre de greffer les anions peroxophosphotungstate par couplage électrostatique. Le peroxophosphotungstate de Venturello est préparé par la procédure décrite dans la littérature, qui consiste à décomposer l'hétéropolyacide de Keggin $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ par le peroxyde d'hydrogène. [4c, 4d, 9] Selon cette procédure, le POM de Keggin $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ est décomposé en présence d'un excès de H_2O_2 pour former le trianion peroxophosphotungstate $[\text{PO}_4(\text{WO}(\text{O}_2)_2)_4]^{3-}$ et le peroxotungstate dianionique $[\{\text{WO}(\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})\}_2\text{O}]^{2-}$. L'espèce trianionique présentant une meilleure affinité pour les groupes ammoniums devrait se coupler à ces derniers, alors que l'espèce dianionique restera en solution dans l'eau. [1a, 6] En se basant sur cette idée, nous pensons que le peroxophosphotungstate $[\text{PO}_4(\text{WO}(\text{O}_2)_2)_4]^{3-}$ réagira avec les groupes ammoniums des nanofibres de silice fonctionnalisées par l'APTES (hélices **9** et rubans **19**) pour donner respectivement les hélices **20** et rubans **21** à base de peroxophosphotungstate (Schéma 4.1). Le peroxotungstate dianionique $[\{\text{WO}(\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})\}_2\text{O}]^{2-}$ soluble dans l'eau est éliminé dans le surnageant après centrifugation.

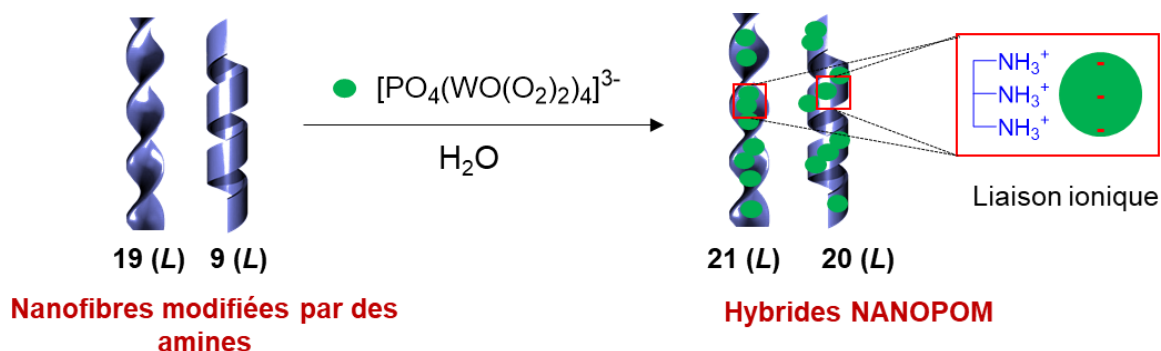


Schéma 4.1. Représentation schématique de la fixation du peroxophosphotungstate de Venturello sur les hélices et rubans modifiés par l'APTES, 9 (L) et 19 (L), pour donner respectivement les helices NANOPOM 20 (L) et rubans NANOPOM 21 (L).

3.1.1. Caractérisation des hybrides NANOPOM

Afin de prouver la présence des peroxophosphotungstates sur les rubans et les hélices de silice et d'étudier la stabilité de ces derniers, plusieurs techniques de caractérisation ont été utilisées : la RMN solide du phosphore, la spectroscopie Raman, l'UV-visible, ainsi que les techniques microscopiques (TEM, HR-TEM, STEM) et l'analyse EDX. Les propriétés chiroptiques de ces matériaux hybrides POM ont été étudiées par dichroïsme circulaire.

3.1.1.1. Etude microscopique

Toutes les nanostructures de silice synthétisées ont été caractérisées par microscopie électronique en transmission (TEM).

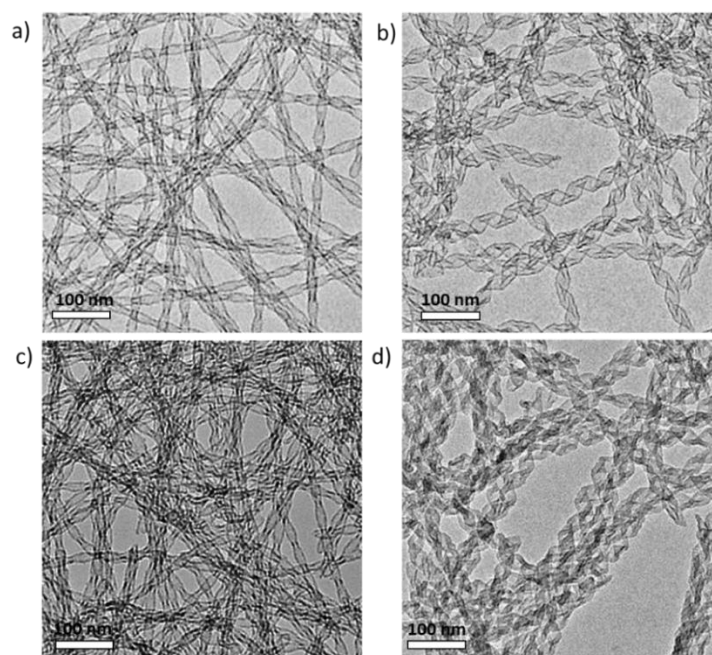


Figure 4.5. Images TEM a) de rubans de silice fonctionnalisés par des groupes amines, b) d'hélices de silice aminées, c) de rubans NANOPOM 21 et d) d'hélices NANOPOM 20.

Chapitre 4: Préparation des nanorubans et nanohélices de silice à base de peroxophosphotungstate

Les images des hélices NANOPOM **20** et rubans NANOPOM **21**, reportées sur la Figure 4.5 montrent une conservation de la morphologie de ces hélices et rubans de silice après le greffage des unités peroxophosphotungstate. Aucun changement remarquable n'a été observé au niveau de la taille (diamètre et pas d'hélice) de ces hybrides NANOPOM, en comparaison aux nanofibres de silice initiales **9** et **19** avant le greffage des unités POM. Ces hybrides NANOPOM présentent une structure bien définie avec un diamètre de 18 ± 2 nm pour les rubans et 29 ± 4 nm pour les hélices. Le pas pour les rubans est de 95 ± 3 nm et de 64 ± 5 nm pour les hélices. Tous ces éléments indiquent une grande stabilité de ces nanofibres de silice dans les conditions de greffage utilisées.

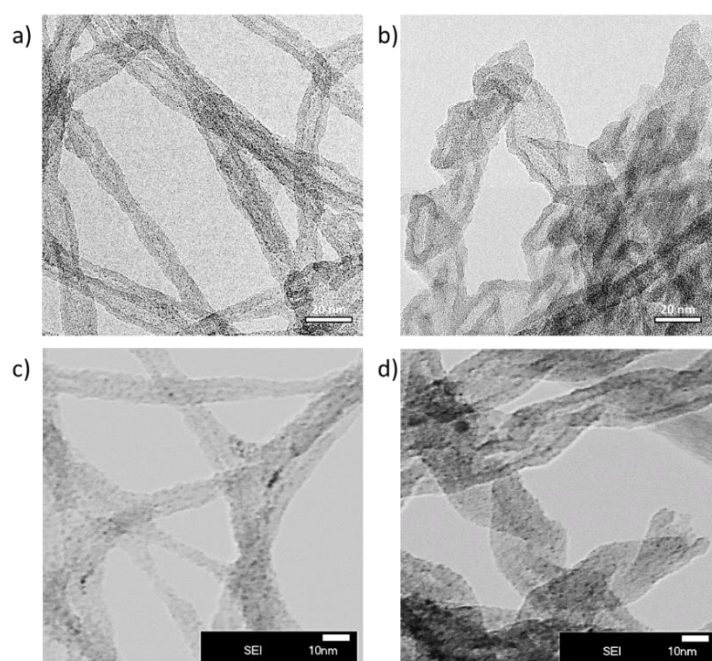


Figure 4.6. Images HR-TEM a) de rubans NANOPOM **21**, b) d'hélices NANOPOM **20** et images STEM c) de rubans NANOPOM **21** et d) d'hélices NANOPOM **20**.

Les hybrides NANOPOM **20** et **21** ont été également analysées par microscopie électronique en transmission à haute résolution (HR-TEM) et microscopie électronique à balayage par transmission (STEM). Les images obtenues, présentées sur la Figure 4.6, confirment l'uniformité de ces NANOPOMs. Nous observons des points noirs sur les nanofibres de silice, attribués aux anions phosphotungstates. La taille de ces clusters POM, d'environ 0.7 à 1.3 nm, est cohérente avec celle du trianion peroxophosphotungstate de Venturello seul ou sous la forme de petits agrégats. Les images HR-TEM et STEM de ces hybrides NANOPOM montrent que les POMs sont organisés à la surface de la silice, sans trop d'agrégats. Ces observations sont similaires à celles obtenues dans le cas des hélices de silice à base du POM de Keggin, préparées par greffage électrostatique. Il est à noter que, par rapport

aux hybrides hélicoïdaux **20**, la surface des rubans de silice **21** montre une quantité plus importante de points noirs, suggérant une concentration plus élevée de clusters de POM.

3.1.1.2. Spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDX)

Afin de confirmer la présence de clusters de POM dans les nanofibres de silice, les hybrides NANOPOM ont été caractérisés par spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDX). L'analyse EDX a été faite à plusieurs endroits à la surface des nanofibres, et montre des résultats comparables. Les spectres des nanorubans **21** et des nanohélices **20** de silice, présentés sur la Figure 4.7. révèlent la présence de l'élément tungstène, indiquant l'incorporation des anions phosphotungstates dans la structure de ces nanofibres. Même si le silicium est l'élément dominant dans ces hybrides, la présence du tungstène est clairement mise en évidence comme le montre les images de la Figure 4.7. L'EDX nous permet aussi d'analyser quantitativement la composition atomique des échantillons. Le pourcentage atomique moyen de tungstène est de 3.24% pour les hélices NANOPOM **20** et de 4.75% pour les rubans NANOPOM **21**. Ces résultats sont en accord avec les images HR-TEM dans lesquelles la concentration en clusters POM semblait plus élevée sur les rubans NANOPOM que sur les hélices NANOPOM. Les cartographies élémentaires des données EDX des hélices NANOPOM **20**, présentées sur les Figures 4.8.a-d, confirment que les points noirs correspondent bien aux anions phosphotungstate. En se basant sur ce qui précède, nous avons estimé une quantité moyenne de POM dans les nanofibres de silice, d'environ 14 et 20% (pourcentage massique) respectivement pour les hélices **20** et les rubans **21**.

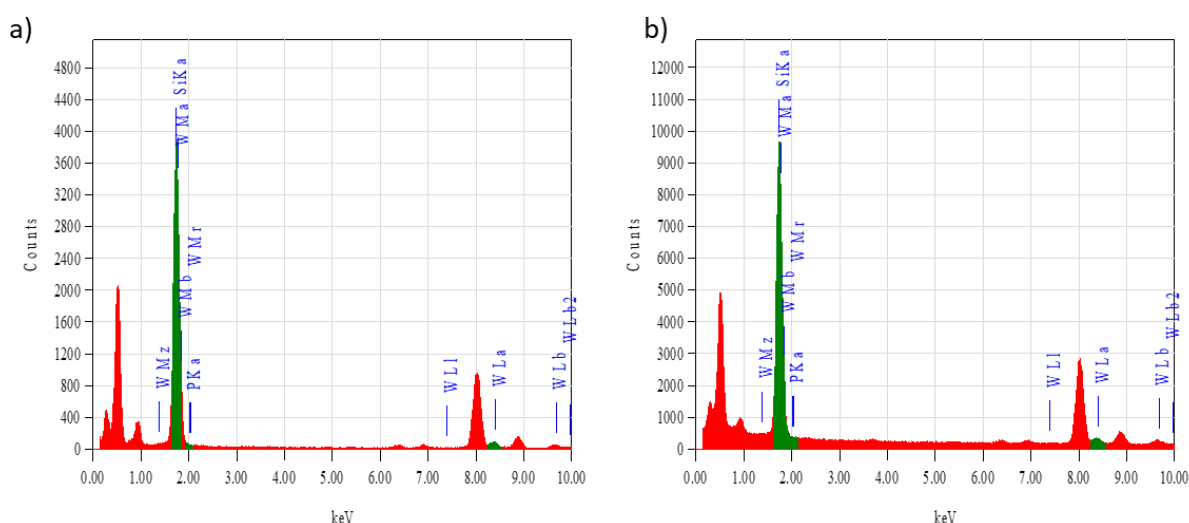


Figure 4.7. Spectre EDX a) des hélices NANOPOM **20** et b) des rubans NANOPOM **21**.

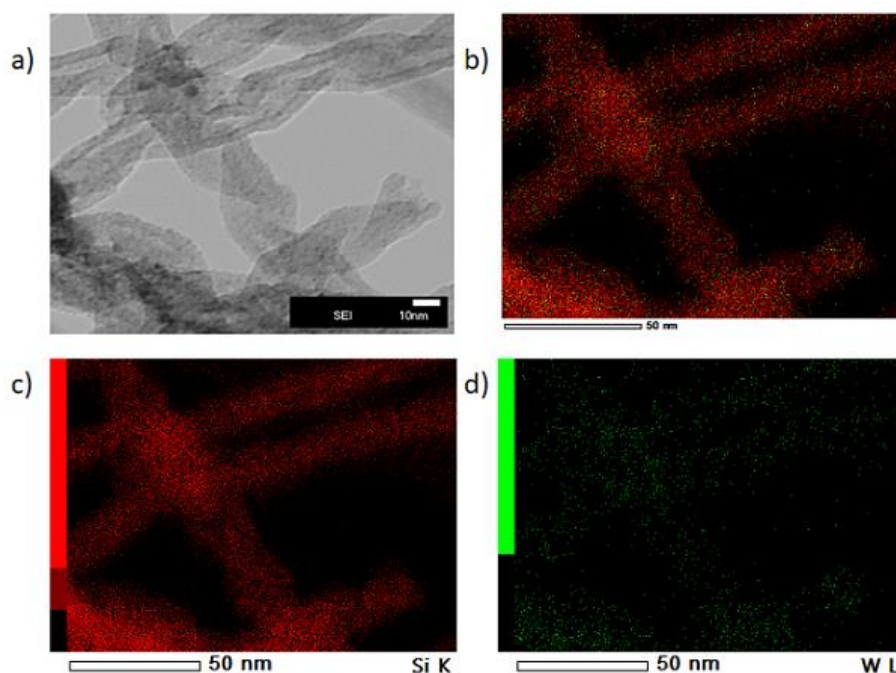


Figure 4.8. a) Images STEM des hélices NANOPOM **20**, b) cartographie élémentaire du tungstène (W) et du silicium (Si), c) cartographie élémentaire de silicium, d) cartographie élémentaire du tungstène.

3.1.1.3. RMN solide du phosphore

La présence de trianion de Venturello dans un matériau hybride peut être facilement confirmée par la spectroscopie RMN ^{31}P . Généralement, le déplacement chimique de cette espèce est rapporté entre 0 et 4 ppm, et est connu pour être sensible à la structure du cation. [8b, 6] Son déplacement chimique est différent de celui de l'hétéropolyacide de Keggin $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ qui est observé à -16.5 ppm (voir Figure 4.9). Comme référence, le spectre RMN du solide ^{31}P du POM Venturello-arquad ($[\{n\text{-C}_{18}\text{H}_{37} \text{ (75\%)} + n\text{-(C}_{16}\text{H}_{33} \text{ (25\%))}_2\text{NMe}_2\}^+_3 [\text{PO}_4\{\text{WO}(\text{O}_2)_2\}_4]^{3-}]$) a été mesuré avec un déplacement chimique observé à 2.2 ppm. Dans le cas des hybrides NANOPOM **21 (L)**, le spectre RMN solide ^{31}P révèle plusieurs pics larges, respectivement à 3.5, -6.1 et -14.7 ppm (Figure 4.9), suggérant un mélange d'espèces phosphotungstate. Cependant, le signal à 3.5 ppm met en évidence la présence de l'espèce de Venturello. Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés par Hill [4d] et d'autres groupes de recherche [10] pour l'étude des propriétés du POM de Venturello dans l'eau. En effet, ces derniers ont également obtenu un mélange d'espèces phosphotungstate, dans des conditions similaires. Nos systèmes à base de peroxophosphotungstates peuvent être considérés comme des hybrides NANOPOM possédant l'espèce de Venturello mais également d'autres espèces phosphotungstates dérivés du POM de Venturello. Pour les DENDRIPOM étudiés par Nlate en milieu biphasique, [6c-g] un seul signal RMN ^{31}P avait été obtenu, probablement à cause de

Chapitre 4: Préparation des nanorubans et nanohélices de silice à base de peroxophosphotungstate

l'utilisation d'un milieu biphasique et des structures dendritiques qui protègent l'anion de Venturello contre les attaques acides, empêchant ainsi sa décomposition. Dans les systèmes étudiés dans cette thèse, les hélices et les rubans de silice à base de POM, **20** et **21** sont préparés en milieu acide, et cette acidité peut conduire à la décomposition du peroxophosphotungstate en d'autres espèces qui vont également se greffer sur les nanostructures de silice.

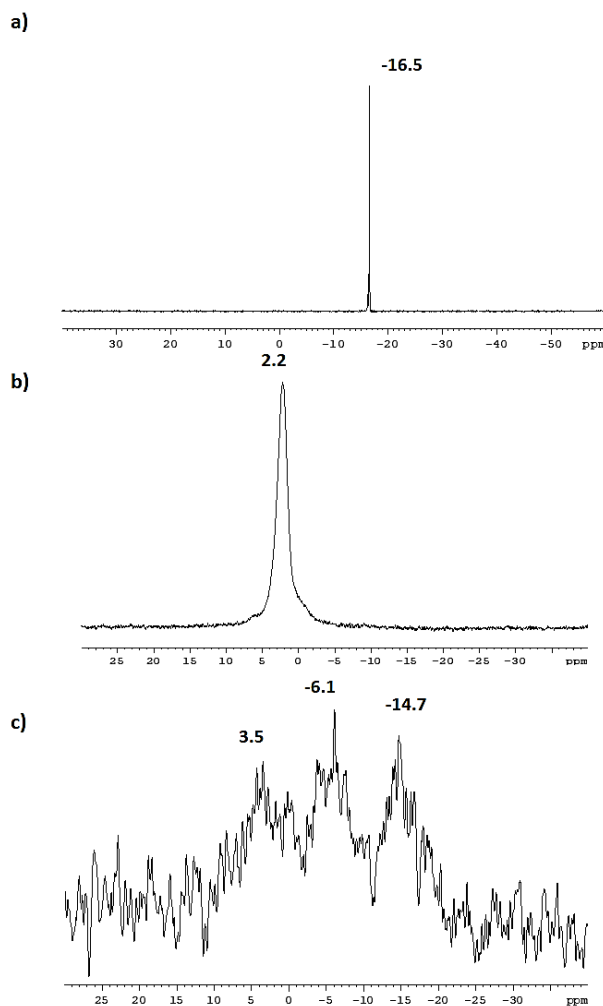


Figure 4.9. Spectres RMN ^{31}P solide a) de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, b) du Venturello-POM-arquad et c) de l'hybride NANOPOM **21**.

3.1.1.4. Spectroscopie Raman

Le greffage des clusters de POM sur les nanofibres de silice a également été étudié par la spectroscopie Raman. Sur la Figure 4.10 sont reportés les spectres Raman obtenus pour les hélices et rubans NANOPOM **20** et **21**, afin de les comparer à celui obtenu pour le phosphotungstate de Keggin (NANOPOM **10**). Le spectre Raman des rubans NANOPOM **21** présente deux bandes intenses à 958 cm^{-1} et 220 cm^{-1} , caractéristiques des vibrations d'élongation $\nu\text{W}=\text{O}$ et de déformation δWOW du trianion peroxophosphotungstates

$[\text{PO}_4(\text{WO}(\text{O}_2)_2)_4]^{3-}$. [1a et 5] La bande observée vers 490 cm^{-1} est attribuée à la vibration de déformation des groupes Si-O-Si, [11] tandis que les petites bandes observées dans la gamme spectrale $1460\text{-}1410\text{ cm}^{-1}$ sont liées à l'APTES.

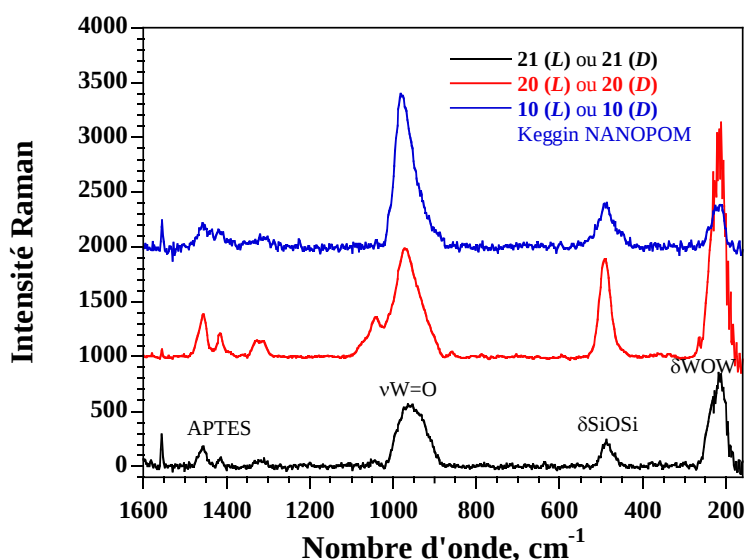


Figure 4.10. Spectres Raman des rubans NANOPOM **21** (noir), des hélices NANOPOM **20** (rouge) et des hélices NANOPOM à base de l'hétéropolyacide de Keggin **10** (bleu).

Le spectre Raman des hélices NANOPOM **20** révèle des bandes comparables à celles obtenues dans le cas des rubans NANOPOM **21**. Néanmoins, la bande $\nu\text{W}=\text{O}$ est observée à un nombre d'onde supérieur (970 cm^{-1}) alors que l'épaule observée à 1040 cm^{-1} est plus intense que dans le cas des rubans NANOPOM **21**. En comparant ces résultats avec ceux obtenus dans le cas de l'hétéropolyacide de Keggin $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, nous remarquons que la position de la bande $\nu\text{W}=\text{O}$ pour les hybrides **20** et **21**, est différente de celle observée (vers 980 cm^{-1}) pour l'hybride **10** à base du POM de Keggin. [12] Toutes ces différences sont certainement dues à la présence d'un mélange de phosphotungstates et non du peroxophosphotungstate de Venturello seul comme dans le cas du POM de Keggin. Par ailleurs, la comparaison du rapport de l'intensité des bandes $\nu\text{W}=\text{O}$ et $\delta\text{Si-O-Si}$ des hybrides NANOPOM **20** et **21**, formés à partir des hélices et rubans de silice, montre que ce rapport est plus élevé dans le cas des hybrides NANOPOM **21**, confirmant une concentration plus élevée des clusters POM dans la structure des rubans NANOPOM.

3.1.1.5. Spectroscopies UV-Vis et CD

L'analyse UV-Vis des rubans NANOPOM **21 (L)** et **21(D)** et des hélices NANOPOM **20 (L)** et **20 (D)** a été effectuée dans l'acétonitrile. Les spectres UV-Vis des nanorubans **21 (L)** ou **21 (D)** (Figures 4.11) montrent une bande d'absorption intense autour de 200 nm et une faible bande autour de 260 nm, comparable à la bande de transfert de charge O → W observée pour les POMs. [13, 10b, 6] Dans le cas des hélices NANOPOM **20**, ces bandes sont observées avec une plus faible intensité. Il est intéressant de noter que les spectres UV-Vis obtenus dans le cas des hélices et rubans de silice **20** et **21** sont comparables à celui obtenu pour l'hybride arquad-POM de Venturello. [4d]

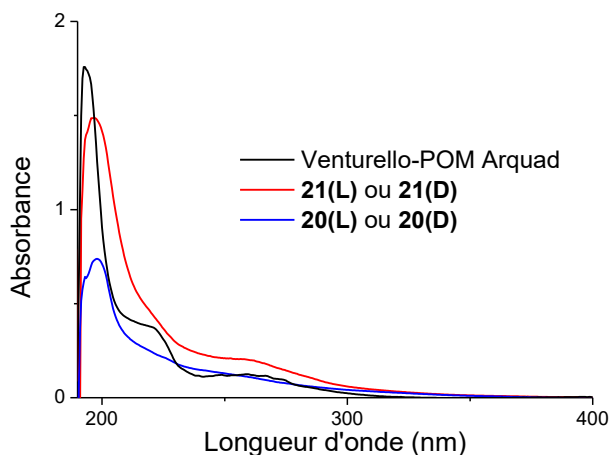


Figure 4.11. Spectre UV-Vis des hélices et rubans NANOPOM **20** et **21**, ainsi que le spectre UV-Vis du composé Venturello-POM Arquad.

L'étude des propriétés chiroptiques des rubans NANOPOM **21 (L)** et **21 (D)** et des hélices NANOPOM **20 (L)** et **20 (D)** a été effectuée en mesurant le dichroïsme circulaire (CD) des suspensions d'hybrides dans l'acétonitrile. Les spectres CD des rubans **21 (L)** et **21 (D)**, représentés à la Figure 4.12, montrent des effets Cotton opposés, confirmant l'énantiopureté de ces hybrides NANOPOM (**L**) et (**D**). Ces signaux CD sont comparables à ceux obtenus dans le cas des hybrides NANOPOM **10 (L)** et **10 (D)**, formés par greffage électrostatique du trianion Keggin sur les nanofibres de silice, décrits dans le chapitre précédent. [12] Aucun signal CD n'a été observé pour les rubans de silice fonctionnalisés avec l'APTES **19 (L)** et **19 (D)** avant le greffage des POMs. Par conséquent, le signal CD observé pour les hybrides NANOPOM **21 (L)** et **21 (D)** provient bien de la chiralité induite aux clusters de POM. Ces résultats montrent que les nanostructures de silice en forme de rubans peuvent contribuer à une induction de chiralité vers les POMs.

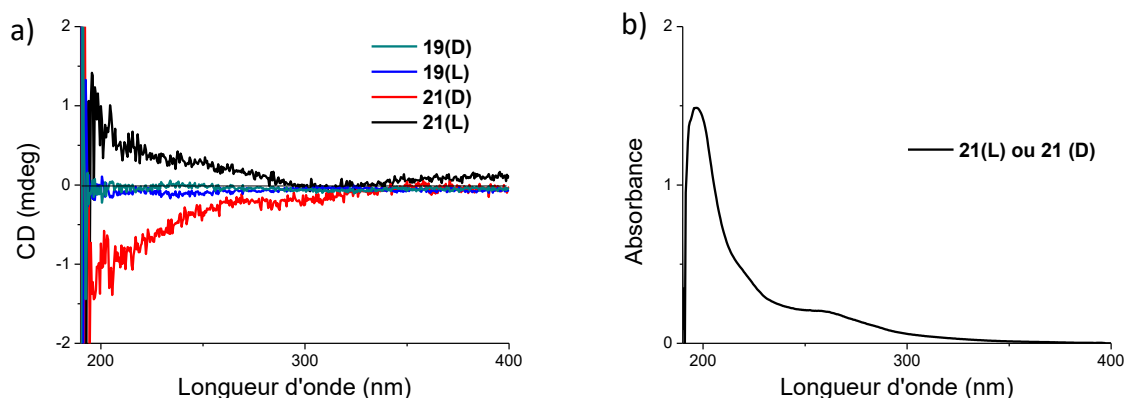


Figure 4.12. a) Spectres CD des rubans de silice fonctionnalisés avec l'APTES avant et après le greffage des peroxophosphotungstates **19 (D)**, **19 (L)** et **21 (D)**, **21 (L)** b) Spectre UV-Vis des rubans NANOPOM **21 (L)** ou **21 (D)**.

Afin d'évaluer l'influence de la morphologie des nanofibres de silice sur l'induction de chiralité vers le POM, les hélices NANOPOM **20 (L)** et **20 (D)** ont également été étudiées par CD. (Figure 4.13) Un faible signal CD est obtenu pour les hélices NANOPOM **20 (D)**, alors qu'aucun signal CD n'est observé pour les hélices NANOPOM **20 (L)**. Le signal ICD des hélices est donc moins important que celui observé pour les rubans NANOPOM **21 (L)** et **21 (D)**. Cette différence peut être due à la faible quantité de POM sur les hélices de silice, ainsi qu'à l'organisation de ces POMq sur les nanofibres de silice. Les analyses EDX ainsi que les images HR-TEM et STEM présentées précédemment (Figures 4.6 et 4.7) montrent en effet que la quantité du POM sur les rubans est plus importante que celle observée sur les hélices. Ceci indique que dans des conditions expérimentales similaires, les rubans de silice immobilisent mieux les peroxophosphotungstates par rapport à leurs homologues hélicoïdaux, avec une meilleure induction de chiralité.

Comme suggéré dans le chapitre précédent, dans le cas des hybrides NANOPOM **10** à base du POM de Keggin, [12] la faible chiralité induite obtenue pour les NANOPOM **20** et **21** peut être due également à la présence d'un espaceur aminopropyl entre les unités POM et les sources chirales (rubans et hélices). Par ailleurs, la taille des anions peroxophosphotungstates (environ 0.7 nm) peut aussi être à l'origine de la faible induction de chiralité. En effet, il a été montré pour les structures hélicoïdales de nanoparticules d'or que, l'augmentation du diamètre des nanoparticules diminue la distance inter-particules, ce qui conduit à l'augmentation du CD des matériaux hybrides correspondants. [14]

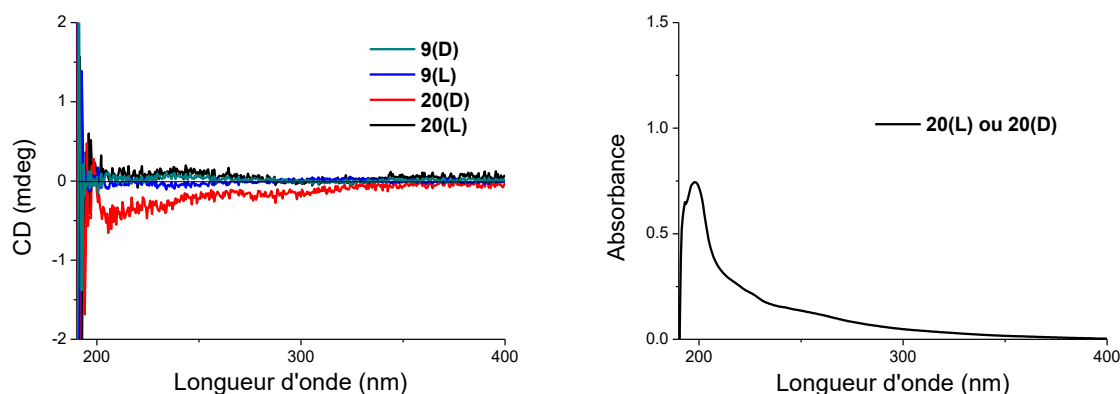


Figure 4.13. a) Spectres CD des hélices de silice fonctionnalisées avec l'APTES avant et après le greffage des peroxophosphotungstates **9 (D)**, **9 (L)** et **20 (D)**, **20 (L)**, b) Spectre UV-Vis des hélices NANOPOM **20 (L)** ou **20 (D)**.

3.2. Adsorption directe du peroxophosphotungstate sur les nanofibres de silice

Après la préparation des hybrides NANOPOM chiraux à base de peroxophosphotungstate par greffage électrostatique, nous avons essayé de fixer directement les espèces peroxotungstates dérivées de la décomposition du POM de Keggin à la surface des nanofibres de silice par adsorption directe. Il est à noter que, dans le cas du POM de Keggin, les hybrides NANOPOM préparés par adsorption directe du POM sur les hélices présentaient une meilleure induction de chiralité que leurs homologues préparés par couplage électrostatique. [12] Dans cette partie, nous présenterons la préparation des hybrides NANOPOM à base de peroxotungstates par adsorption directe et leur caractérisation. Ensuite, nous comparerons les résultats obtenus avec ces hybrides à ceux obtenus avec les hybrides formés par adsorption directe à partir du phosphotungstate de Keggin.

Pour greffer ces peroxotungstates à la surface des hélices de silice par adsorption directe, nous avons effectué d'abord la décomposition du POM de Keggin par H_2O_2 puis le mélange obtenu est ajouté à la suspension aqueuse d'hélices de silice. Les hybrides NANOPOM hélicoïdaux à base de peroxotungstates **22** ainsi obtenus ont été caractérisés par TEM, HR-TEM, STEM, ainsi que par DRIFT, Raman, et CD.

3.2.1. Etude microscopique

La microscopie électronique en transmission a été utilisée afin de suivre la stabilité des nanohélices de silice avant et après le greffage du peroxophosphotungstates. Comme observé sur la Figure 4.14 a-b, la morphologie des hélices est conservée après la fixation des unités POM, mettant en évidence la stabilité de ces édifices dans les conditions utilisées. Comme pour

tous les hybrides NANOPOM étudiés dans cette thèse, des analyses HR-TEM et STEM ont été réalisées pour mettre en évidence le greffage du POM. Les images obtenues sont présentées dans la Figure 4.14 c-d. Nous observons la présence de points noirs sur les fibres de silice indiquant la fixation des peroxotungstates sur ces structures. Cependant, la dispersion des POMs n'est pas homogène, les peroxotungstates forment des agrégats dans certaines parties de l'hélice. Ceci avait également été observé lorsque le POM de Keggin $H_3PW_{12}O_{40}$ était fixé directement sur les nanohélices de silice, même si la concentration de POM est beaucoup plus faible. [12]

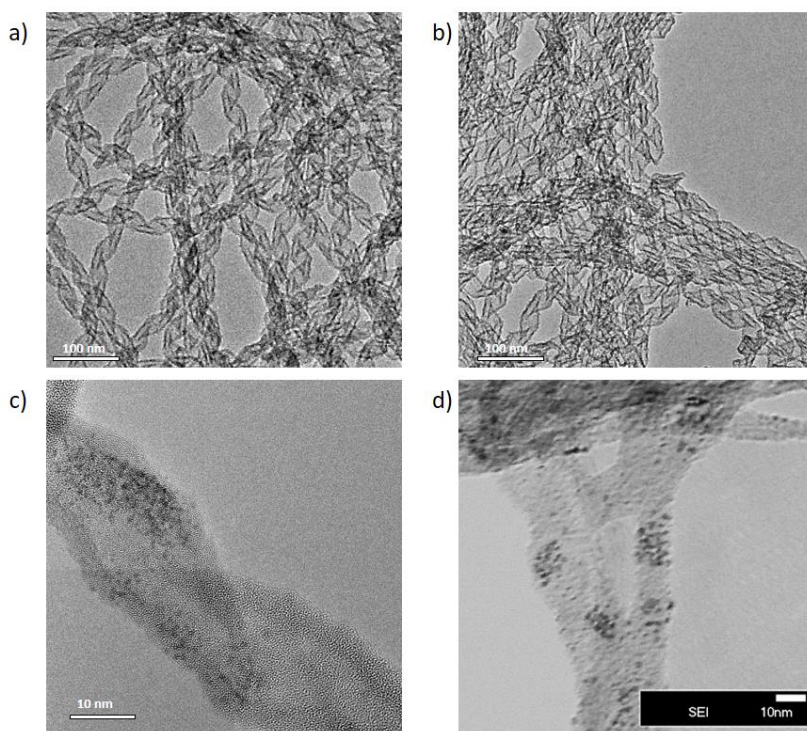


Figure 4.14. a) Image TEM des hélices de silice **8**, b) Image TEM des hélices NANOPOM à base de peroxotungstate **22** préparées par adsorption directe, c) Image HR-TEM des hélices NANOPOM **22** et d) Image STEM des hélices NANOPOM **22**.

Comme pour les hybrides NANOPOM préparés par voie électrostatique, les NANOPOM **22** préparés par adsorption directe du POM sur les nanofibres de silice ont été caractérisés par EDX. Le spectre et les cartographies élémentaires de silicium et tungstène sont présentés dans la Figure 4.15. Le pourcentage atomique obtenu pour le tungstène dans les hybrides NANOPOM **22** est de 3.7%, valeur 2 fois plus faible que celle obtenus dans le cas des hybrides NANOPOM à base du POM de Keggin (8.3 %). [12] Cette diminution de la quantité de POM dans les hybrides **22** s'explique certainement par la présence de plusieurs espèces anioniques dont la structure peut varier dans le milieu aqueux et avoir ainsi une influence considérable sur les résultats du greffage. Les cartographies élémentaires obtenues permettent de suivre la

dispersion du tungstène dans les hybrides. La Figure 4.15 montre que ces cartographies sont en accord avec les images STEM des hybrides NANOPOM 22 (Figure 4.14), la dispersion du tungstène correspondant à la dispersion des points noirs dans l'image STEM.

Ces résultats montrent que l'acide phosphotungstique ($H_3PW_{12}O_{40}$) est un bon candidat pour la fixation du POM à la surface des hélices de silice par adsorption directe, contrairement aux espèces peroxotungstates dérivés de la décomposition de l'espèce de Keggin. Dans le cas de l'acide phosphotungstique, plusieurs types d'interaction sont possibles entre la silice et les unités POM (liaisons hydrogène et covalente). [12] Les mêmes types d'interaction peuvent être envisagées pour les peroxotungstates étudiés dans ce chapitre.

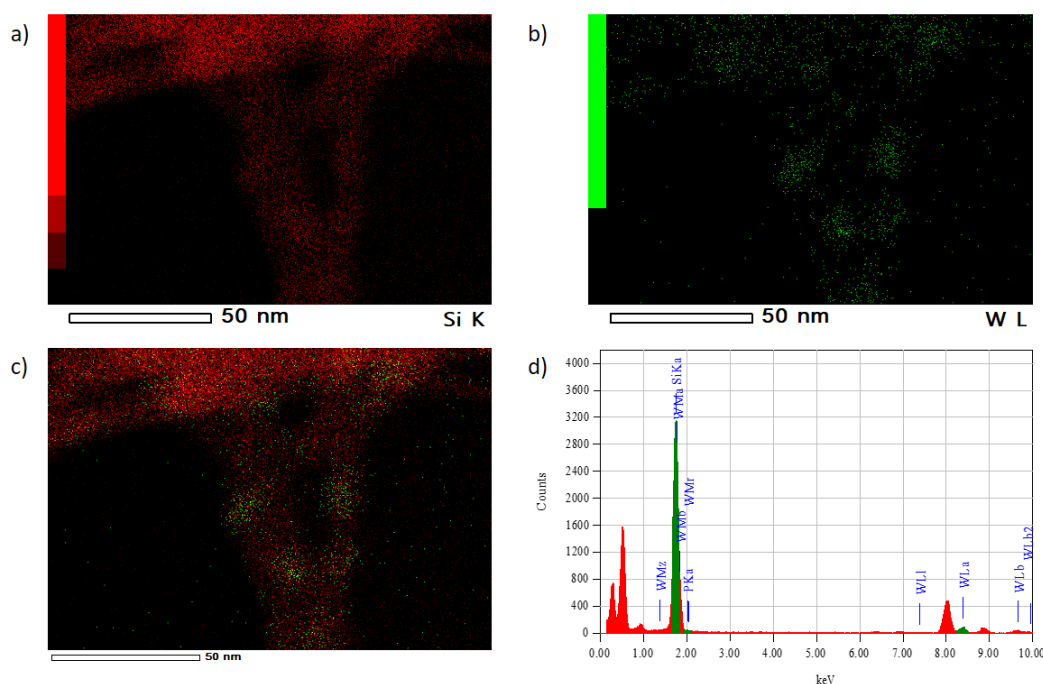


Figure 4.15. Cartographie élémentaire des hybrides NANOPOM 22 a) du silicium, b) du tungstène, c) du silicium et tungstène et d) spectre EDX des hélices NANOPOM 22.

3.2.2. Etude spectroscopique

Afin de mettre en évidence le processus de greffage, les hybrides NANOPOM 22 à base de peroxotungstates ont été caractérisés par spectroscopie Raman, DRIFT, et dichroïsme circulaire.

3.2.2.1. Etude des hybrides par spectroscopie Raman

Le spectre Raman obtenu pour les hélices NANOPOM 22 est présenté sur la Figure 4.16 et est comparé à ceux obtenus pour les hélices NANOPOM 20 préparées par voie électrostatique d'une part, et avec les hélices NANOPOM 11 à base du phosphotungstate de Keggin. Le spectre Raman des hélices NANOPOM 22 montre l'apparition de deux bandes entre 900 et 1000 cm^{-1} ,

attribuées à la vibration d'élongation $\nu W=O$ des espèces peroxotungstates, en plus de la bande vers 215 cm^{-1} qui peut être attribuée aux vibrations de déformation δWOW . Plusieurs bandes sont observées pour la vibration $\nu W=O$ dans le cas de l'adsorption directe des peroxotungstates, à cause certainement de la présence de plusieurs espèces POM à la surface des nanostructures de silice, impliquant plusieurs types d'interaction entre la silice et les clusters POM. Cette tendance est aussi observée dans le cas des hybrides **11**, formés à partir du POM de Keggin. [12]

Dans le cas des hybrides **22**, nous observons de faibles bandes vers 350 nm , bandes qui n'existent pas sur le spectre des hybrides NANOPOM **20** préparés par greffage électrostatique. Ces bandes sont également présentes sur le spectre des hybrides NANOPOM **11** préparés à partir du POM de Keggin par adsorption directe. Elles peuvent être attribuées à la vibration de déformation $\delta Si-O-W$, indiquant la présence d'interactions covalentes entre le POM et le support de silice. En conclusion, les peroxotungstates réagissent avec les surfaces de silice de la même façon que l'acide phosphotungstique, mais le rapport de l'intensité des bandes $\nu W=O$ et $\delta Si-O-Si$ des hybrides NANOPOM **22** ou **20** à base de peroxotungstate est beaucoup plus faible que celui obtenu pour les hybrides NANOPOM **11** à base de l'espèce de Keggin. Ce résultat est en accord avec celui obtenu par EDX et qui montre que la quantité de POM dans les hybrides **22** est beaucoup plus faible que dans le cas des hybrides **11**.

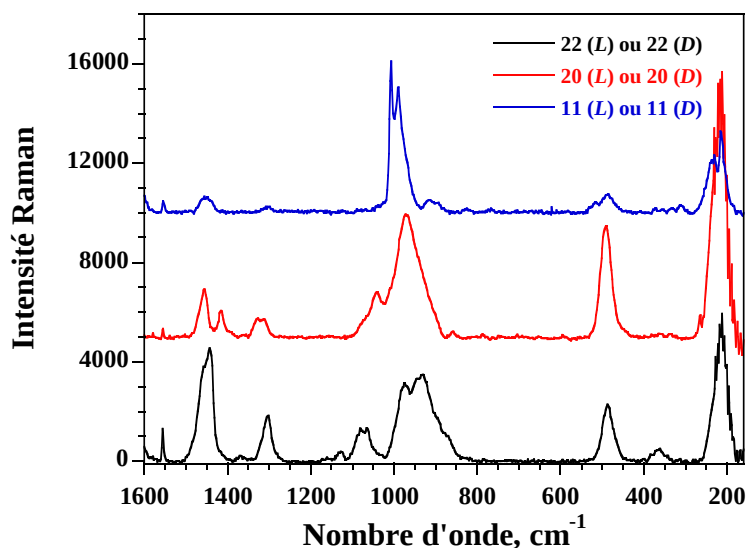


Figure 4.16. Spectres Raman des hélices NANOPOM **22** préparées par adsorption directe, des hélices NANOPOM **20** préparées par greffage électrostatique et des hélices NANOPOM **11** à base de POM de Keggin préparées par adsorption directe.

3.2.2.2. Etude des hybrides par spectroscopie IR (DRIFT)

La spectroscopie infrarouge de réflexion diffuse (DRIFT) a été utilisée pour étudier les interactions de surface entre les entités peroxotungstates et les nanohélices de silice. Nous avons déjà montré dans le chapitre précédent (Figure 3.14) qu'il est difficile de voir les bandes caractéristique du POM sur le spectre DRIFT des hybrides NANOPOM parce qu'elles sont masquées par les bandes liées aux nanohélices de silices **8** ($\nu_{as}\text{SiOSi}$ à 1086 cm^{-1} , νSiOH à 956 cm^{-1} , $\nu_s\text{SiOSi}$ à 803 cm^{-1} et δSiOSi à 467 cm^{-1}). Cependant, nous pouvons suivre la bande associée à la vibration νOH des groupes hydroxyles des silanols à 3739 cm^{-1} . L'adsorption des peroxotungstates sur les nanohélices de silice se manifeste par la diminution de l'intensité de cette bande d'hydroxyle, tel que rapporté par le groupe de Lefebvre. [15] La fixation directe des peroxotungstates sur le support de silice conduit en effet à diverses interactions avec les silanols, conduisant à la diminution de la quantité de groupes hydroxyles libres à la surface de la silice. Il est intéressant de noter que cette diminution est faible dans ce cas, (Figure 4.17) à cause de la faible quantité de POM greffés sur les nanohélices de silice.

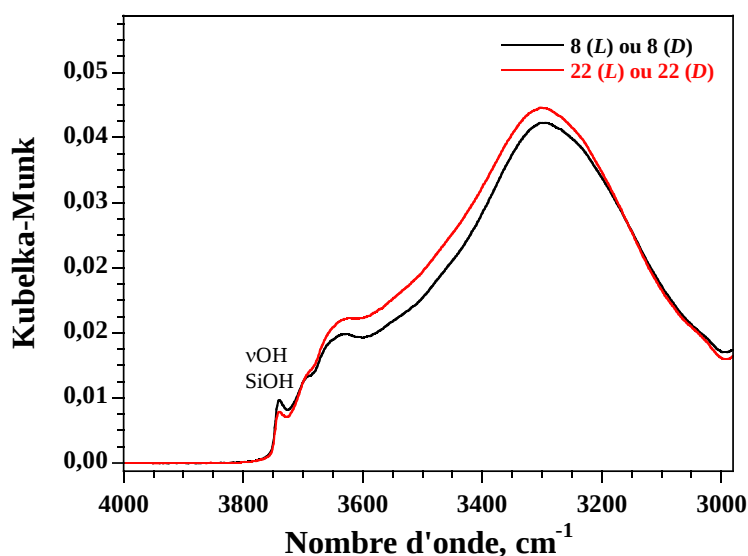


Figure 4.17. Spectres DRIFT des hélices de silice **8** (avant la fixation des peroxotungstates) et des hybrides NANOPOM **22** (après adsorption des peroxotungstates).

3.2.2.3. Etude des hybrides par dichroïsme circulaire (CD)

Les hybrides NANOPOM **22** à base de peroxotungstates préparés par adsorption directe ont été analysés par CD dans une suspension aqueuse. La Figure 4.18 montre le spectre CD des nanohélices droites NANOPOM **22 (L)**. Deux bandes faibles sont observées, respectivement à 200 et 265 nm. Ces effets Cotton sont associés aux bandes d'absorption observées pour les peroxotungstates de l'hybride **22**, à 200 et 260 nm. Le signal ICD obtenu pour ces hybrides est

moins important que celui observé dans le cas des hélices NANOPOM **11 (L)** à base du POM de Keggin. Cette diminution de l'induction de chiralité peut s'expliquer par la faible quantité de peroxotungstates à la surface des hybrides de silice, et à leur organisation à la surface des nanofibres de silice.

L'activité optique des nanohélices NANOPOM **22** a été aussi mesurée à l'aide du facteur-*g* (facteur Kuhn, facteur anisotrope). Les valeurs obtenues aux longueurs d'onde de 200 et 270 nm sont respectivement de 2.8×10^{-5} et 6×10^{-5} . Ces valeurs sont très inférieures à celles obtenues dans le cas des nanohélices NANOPOM **11** (1.4×10^{-4} et 1.2×10^{-4} , à 200 et 270 nm). Il apparaît donc que les hélices NANOPOM à base du POM de Keggin expriment une meilleure induction de chiralité par rapport à leurs homologues préparés par greffage de l'espèce de Venturello. Comme l'ont montré les analyses par EDX ainsi que les autres techniques de caractérisation, une plus faible quantité de POM est observée dans les hybrides **22**, influençant certainement leur organisation au niveau des hélices et affectant l'induction de chiralité.

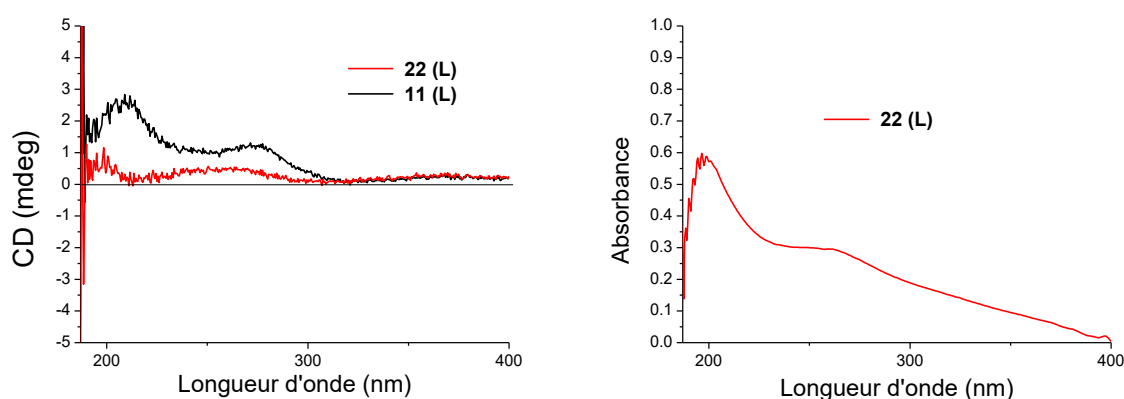


Figure 4.18. a) Spectres CD des hélices NANOPOM **22 (L)** à base de peroxotungstates et des hélices NANOPOM **11 (L)** à base de POM de Keggin. b) Spectre UV-Vis des hélices NANOPOM **22 (L)**.

Même si la chiralité induite n'est pas aussi intense que celle des hybrides NANOPOM construits à partir d'anions de Keggin, le système à base du POM de Venturello, décrit dans ce chapitre, représente à notre connaissance le premier exemple d'hybrides NANOPOM dans lesquels des anions peroxophosphotungstates achiraux ont été immobilisés sur des nanorubans et des nanohélices de silice.

4. Application catalytique des hybrides NANOPOM à base de peroxotungstates

Les performances catalytiques des hybrides NANOPOM **20 (L)** et **21 (L)** préparés par greffage électrostatique des unités POM sur les supports de silice ont été testées dans

Chapitre 4: Préparation des nanorubans et nanohélices de silice à base de peroxophosphotungstate

l'oxydation du méthyle phényle sulfure **14** (Schéma 4.2). Afin de chercher les meilleures conditions de réaction, plusieurs paramètres ont été modifiés, comme la température et la nature du solvant. Les températures utilisées étaient de -30°C, 0°C et 25°C. Les réactions ont été effectuées dans l'acétonitrile, le chloroforme et l'acétone, en utilisant le peroxyde d'hydrogène (35%) comme oxydant. La réaction d'oxydation a été suivie par RMN ¹H par la disparition des signaux du sulfure **14** et l'apparition des signaux du sulfoxyde **16** et de la sulfone **18**.

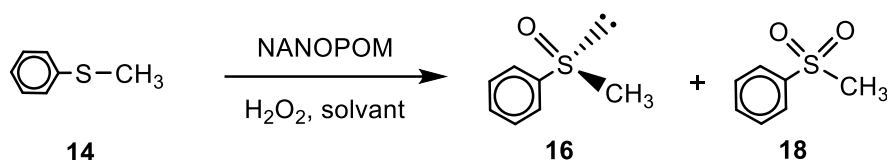


Schéma 4.2. Réaction d'oxydation du méthyle phényle sulfure.

Les résultats présentés dans le Tableau 4.2 montrent que les hybrides NANOPOM **20 (L)** et **21 (L)** catalysent l'oxydation du méthyle phényle sulfure en sulfoxyde **16** et sulfone **18** correspondants. L'effet de la température se manifeste par l'augmentation de la sélectivité en sulfoxyde pour les basses températures de réaction. En présence de rubans NANOPOM **21 (L)**, le méthyle phényle sulfure **14** est oxydée dans l'acétonitrile avec un taux de conversion de 100% après 30 min de réaction à -30°C, avec formation de sulfoxyde **16** à 89% et de sulfone **18** à 11%, alors que 68% de sulfoxyde **16** et 32% de sulfone **18** sont obtenus après 15 min de réaction à 0°C (entrées 1-3).

Tableau 4. 2. Oxydation du méthyle phényle sulfure **14** par les hybrides NANOPOM **20** et **21**.

Entrées	catalyseur	solvant	T[°C]	t[min] ^b	Conv. [%] ^c	Produits (%) (SO) (SO ₂)
1	21 (L)	CH ₃ CN	-30	30	100	89 11
2				60	100	66 34
3				15	100	68 32
4		CDCl ₃	-30	15	2	2 0
5				30	4	4 0
6				15	10	10 0
7				60	13	11 2
8		Acétone	-30	15	26	26 0
9				240	90	75 15
10	20 (L)	CH ₃ CN	0	30	100	43 57

[a] Conditions de réaction: catalyseur (0.2 mol%), substrat (500 eq), 35% H₂O₂ (550 eq), solvant (1mL).
 [b] Réactions suivies par RMN ¹H. [c] Conversion déterminée à partir des intensités relatives des signaux RMN ¹H du substrat et du produit.

Chapitre 4: Préparation des nanorubans et nanohélices de silice à base de peroxophosphotungstate

Dans des conditions similaires, les hélices NANOPOM **20 (L)** oxyde le méthyle phényle sulfure **14** avec une conversion de 100% après 30 min à 0°C (entrée 10), indiquant que les rubans NANOPOM **21** constituent le système catalytique le plus efficace dans les conditions utilisées (15 min sont nécessaires pour obtenir un taux de conversion de 100% à 0°C, entrée 3). Ce résultat peut s'expliquer par le taux d'anions peroxophosphotungstates plus important dans les rubans.

La comparaison de ces systèmes catalytiques avec les nanohélices **10 (L)** basées sur le trianion de Keggin $[PW_{12}O_{40}^{3-}]$ montre que la cinétique de conversion est plus élevée dans le cas du peroxophosphotungstate $[PO_4(WO(O_2)_2)_4]^{3-}$, mais avec une diminution de la sélectivité en faveur des sulfoxydes. Cette tendance est généralement observée avec les peroxophosphotungstates. [2a] En effet, le trianion de Venturello est un catalyseur plus actif dans les réactions d'oxydation que l'espèce de Keggin. Cependant, il est moins stable et peut être plus facilement désactivé selon la nature du cation et de son environnement. Il est intéressant de noter que sans POM, moins de 4% de conversion du sulfure en sulfoxyde ont été obtenus après 6h de réaction dans les mêmes conditions.

Afin d'explorer l'effet de solvant, la réaction d'oxydation a été réalisée dans $CDCl_3$ et dans l'acétone. Dans le chloroforme (entrées 4-7) les hybrides NANOPOM **21** sont moins actifs que dans l'acétonitrile. Seulement 10 à 13% de produits ont été obtenus après 15 à 60 min à 25 °C, probablement en raison de la désactivation du catalyseur dans $CDCl_3$, comme décrit par Kholdeeva. [16] Une meilleure cinétique est observée dans l'acétone avec la formation de 26% de produit après 15 min à -30°C (entrées 8-9). Toutefois, cette vitesse de réaction reste plus faible que celle observée dans l'acétonitrile.

Les réactions d'oxydation du sulfure **14** en présence des rubans NANOPOM **21** et des hélices NANOPOM **20** ne montrent aucune énantiosélectivité (*ee* proche de 0), même à basse température. Malgré la présence d'un signal en CD pour les nanorubans **21**, qui indique une organisation chirale des clusters POM au sein des rubans de silice, cette chiralité n'est pas transmise dans la réaction d'oxydation du méthyle phényle sulfure **14**.

5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté la préparation des hybrides NANOPOM à base de peroxophosphotungstates par l'organisation de ces polyanions à la surface des hélices et des rubans de silice, en suivant deux stratégies de greffage : le greffage électrostatique et l'adsorption directe des POM sur les nanostructures de silice.

Chapitre 4: Préparation des nanorubans et nanohélices de silice à base de peroxophosphotungstate

Dans la première partie du chapitre nous avons présenté les peroxotungstates et notamment le peroxophosphotungstate de Venturello et ses applications en catalyse. Quelques exemples illustrant l'immobilisation des peroxotungstates sur des supports solubles et solides ont été également présentés.

Nous avons ensuite décrit la préparation des hybrides NANOPOM chiraux à base de peroxophosphotungstates. Dans un premier temps nous avons présenté le greffage électrostatique des peroxophosphotungstates de Venturello sur les rubans et les hélices de silice, puis l'adsorption directe des espèces peroxophosphotungstates sur les supports de silice. Les différents hybrides formés ont été caractérisés par différentes techniques, comme la TEM, la HR-TEM, la STEM, l'EDX, la spectroscopie Raman, la DRIFT, la RMN solide du phosphore et le dichroïsme circulaire (CD). La stabilité de ces édifices a été démontrée par TEM, et les clusters POM ont été observés par HR-TEM et STEM.

Concernant le greffage par interactions électrostatiques, les analyses EDX ainsi que les différentes études spectroscopiques montrent qu'une plus grande quantité de POM est greffée sur les nanorubans que sur les nanohélices. La comparaison de ces hybrides avec les hybrides NANOPOM à base du POM de Keggin montre un meilleur greffage pour le POM de Keggin, probablement dû à sa stabilité.

Dans le cas des hybrides formés par adsorption directe des peroxophosphotungstates à la surface des hélices de silice, nous observons des agrégats et une dispersion non homogène des POM à la surface des hélices. Ces agrégats sont observés également dans le cas de l'adsorption directe du POM de Keggin. Cependant, la quantité de POM varie selon le type de POM greffé. Dans le cas du POM de Keggin la quantité de POM est supérieure à celle observée dans le cas des peroxotungstates. Ce résultat peut s'expliquer par la présence de plusieurs espèces anioniques dans le milieu, perturbant le greffage à la surface de la silice. En conséquence, la chiralité induite sur le POM est aussi affectée par la quantité et l'organisation de ces clusters sur les hélices. Les hélices NANOPOM à base de peroxotungstates montre un ICD plus faible que leurs homologues à base de POM de Keggin.

Dans la troisième partie du chapitre nous avons étudié l'activité catalytique des hybrides NANOPOM, préparés par voie électrostatique à partir de peroxophosphotungstates, dans l'oxydation des sulfures. Nous avons montré que ces catalyseurs sont plus actifs que leurs homologues préparés à base du POM de Keggin, mais ils sont moins sélectifs pour la formation du sulfoxyde. Aucun *ee* n'a été observé dans les conditions expérimentales utilisées. Cependant, il existe peu d'exemples d'hybrides chiraux à base de POM de Venturello, et en ce qui concerne la fixation de l'espèce de Venturello sur les supports solides chiraux aucun exemple n'a été

Chapitre 4: Préparation des nanorubans et nanohélices de silice à base de peroxophosphotungstate

reporté jusqu'à présent dans la littérature. Les systèmes NANOPOM présentés dans ce chapitre, montrent pour la première fois que nous pouvons fixer les anions peroxophosphotungstates achiraux sur des nanostructures solides en ayant une induction de chiralité des nanofibres de silice vers cette espèce de Venturello.

Références:

- [1] a) C. Aubry, G. Chottard, N. Platzer, J. M. Bregeault, R. Thouvenot, F. Chauveau, C. Huet, H. Ledon, *Inorganic Chemistry* **1991**, 30, 4409–4415; b) S. Nlate, L. Plault, D. Astruc, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 903-914.
- [2] a) C. Jahier, S. S. Mal, R. Al-Oweini, U. Kortz, S. Nlate, *Polyhedron* **2013**, 57, 57–63; b) C. Swalus, B. Farin, F. Gillard, M. Devillers, E. M. Gaigneaux, *Catalysis Communications* **2013**, 37, 80–84.
- [3] a) C. Venturello, R. D'Aloisio, J. C. J. Bart, M. Ricci, *J. Mol. Catal.* **1985**, 32, 107-110 ; b) C. Venturello, R. D'aloisio *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 1553-1557; c) Y. Ishii, K. Yamawaki, T. Ura, H. Yamada, T. Yoshida, M. Ogawa, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 3587-3593.
- [4] a) L. J. Csanyi, K. Jaky, *J. Mol. Catal.* **1990**, 61, 75-84 ; b) L. J. Csanyi, K. Jaky, *J. Catal.* **1991**, 127, 42-50; c) L. Salles, C. Aubry, R. Thouvenot, F. Robert, C. Doremieux-Morin, G. Chottard, H. Ledon, Y. Jeannin, J.-M. Bregeault, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 871-878; d) D. C. Duncan, R. C. Chambers, E. Hecht, C. L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 681-691.
- [5] D. Hoegaerts, B. F. Sels, D. E. De Vos, F. Verpoort, P. A. Jacobs, *Catalysis Today* **2000**, 60, 209–218.
- [6] a) H. Zeng, G.R. Newkome, C. L. Hill, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 1771-1774; b) D. Volkmer, B. Bredenkötter, J. Tellenbröcker, P. Kögerler, D.G. Kurth, P. Lehmann, H. Schnablegger, D. Schwahn, M. Piepenbrink, B. Krebs, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 10489-10496; c) L. Plault, A. Hauseler, S. Nlate, D. Astruc, J. Ruiz, S. Gatard, R. Neumann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2924-2928; d) S. Nlate, D. Astruc, R. Neumann, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, 346, 1445-1448; e) C. Jahier, M. Cantuel, N. D. McClenaghan, T. Buffeteau, D. Cavagnat, F. Agbossou, M. Carraro, M. Bonchio, S. Nlate, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 8703-8708; f) C. Jahier, M.-F. Coustou, M. Cantuel, N. D. McClenaghan, T. Buffeteau, D. Cavagnat, M. Carraro, S. Nlate, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 727-738; g) C. Jahier, S. Nlate, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 833-840.
- [7] a) J. Zhang, W.-L. Chen, E. B. Wang, *Inorg. Chem. Commun.*, **2013**, 38, 96-99; b) A. Dolbecq, P. Mialane, B. Keita, L. Nadjjo, *J. Mater., Chem.* **2012**, 22, 24509-24521; b) W. Qi, Y. Wang, W. Li, L. Wu, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 1068-1078; c) W. Qi, H. Li, L. Wu, *J. Phys. Chem. B.* **2008**, 112, 8257-8263; d) F. Shahbazi, K. Amani, *Catal. Commun.* **2014**, 55, 57-64.
- [8] a) E. Poli, J.-M. Clacens, Y. Pouilloux, *Catalysis Today* **2011**, 164, 429–435; b) S. Nojima, K. Kamata, K. Suzuki, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *ChemCatChem* **2015**, 7, 1097–1104 ;c) Y. Liu, K. Murata, T. Hanaoka, M. Inaba, K. Sakanishi, *Journal of Catalysis* **2007**, 248, 277–287 ; d) M. Masteri-Farahani, M. Modarres, *Materials Chemistry and Physics* **2017**, 199, 522–527.
- [9] A. J. Bailey, W. P. Griffith, B. C. Parkin, *J. CHEM. SOC. DALTON TRANS.* **1995**, 1833-1837.
- [10] a) L. Carlos de la Garza, K. De Oliveira Vigier, G. Chatel, A. Moores, *Green Chem* **2017**, 2855-2862; b) W. Zhao, Y. Ding, *Reac. Kinet. Mech. Cat.*, **2013**, 109, 509-524.
- [11] Y. Okazaki, T. Buffeteau, E. Siurdyban, D. Talaga, N. Ryu, R. Yagi, E. Pouget, M. Takafuji, H. Ihara, R. Oda, *Nano Lett.* **2016**, 16, 6411-6415.
- [12] M. Attoui, E. Pouget, R. Oda, D. Talaga, G. Le Bourdon, T. Buffetaeu, S. Nlate, , *Chem. Eur. J.* 10.1002/chem.201801905.

Chapitre 4: Préparation des nanorubans et nanohélices de silice à base de peroxophosphotungstate

- [13] a) H. Y. An, E. B. Wang, D. R. Xiao, Y. G. Li, Z. M. Su, L. Xu, *Angew. Chem.Int. Ed.* **2006**, 45, 904-908; b) A Tézé, J. Canny, L. Gurban, R. Thouvenot, G. Hervé, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 1001-1005.
- [14] J. Cheng, G. Le Saux, J. Gao, T. Buffeteau, Y. Battie, P. Barois, V. Ponsinet, M.-H. Delville, O. Ersen, E. Pouget, R. Oda, *ACS Nano*, **2017**, 11, 3806-3818.
- [15] E. Grinenval, X. Rozanska, A. Baudoin, E. Berrier, F. Delbecq, P. Sautet, J.-M. Basset, F. Lefebvre, *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 19024-19034.
- [16] B. G. Donoeva, T. A. Trubitsina, G. M. Maksimov, R. I. Maksimovskaya, O. A. Kholdeeva, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2009**, 5142–5147.

Chapitre 5

Nanofibres organiques chirales à base de polyoxométallates (POMs)

Sommaire

1. Introduction	171
2. Hybrides NANOPOM hélicoïdaux.....	172
3. Organisation supramoléculaire chirale de gemini tartrate	174
4. Hybrides organiques à base de POM (NANOPOMs)	177
4.1. Nanofibres organiques à base de POM préparées par ajout de POM après la formation du gel de nanorubans.....	177
4.1.1. Etude de l'aspect macroscopique du gel en fonction de la concentration de POM	177
4.1.2. Etude de la morphologie des nanostructures par TEM.....	178
4.1.3. Etude des propriétés chiroptiques des NANOPOMs	181
4.2. Nanostructures organiques à base de POM préparées par ajout de POM lors de la formation du gel organique	183
4.2.1. Nanostructures organiques à base du gemini 16-2-16 tartrate et de $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ (POM1)	184
4.2.1.1. Etude de la morphologie des nanostructures en fonction de la quantité de POM1	184
4.2.1.2. Etude des propriétés optiques des nanostructures préparées avec le POM1	189
4.2.2. Nanostructures organiques à base du gemini 16-2-16 tartrate et de $[Ti_2(OH)_2As_2W_{19}O_{67}(H_2O)]^{8-}$ (POM2)	192
4.2.2.1. Etude de la morphologie des nanostructures formées à différentes concentrations du POM2	193
4.2.2.2. Comparaison des propriétés des NANOPOM préparés par association de gemini 16-2-16 tartrate et de $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ (POM1) et $[Ti_2(OH)_2As_2W_{19}O_{67}(H_2O)]^{8-}$ (POM2) dans l'eau	196
4.2.2.3. Etude des propriétés optiques des nanostructures à base du $K_8[Ti_2(OH)_2As_2W_{19}O_{67}(H_2O)]$	197
5. Evaluation des systèmes catalytiques à base de POM1	198
5.1. Oxydation de substrats apolaires	199
5.2. Oxydation de substrats polaires, solubles dans l'eau	203
6. Conclusion	207
Références	210

1. Introduction

La chiralité est un des domaines de recherche émergent et prometteur dans la chimie des POMs depuis plusieurs années, le nombre d'articles concernant la préparation et l'application de POM chiraux ne cesse de croître. [1] Dans ce contexte, plusieurs méthodes ont été développées pour la formation de ce type de matériaux, comme par exemple l'association du POM achiral avec une molécule chirale, ou la formation de structure hélicoïdale à base de POM. [2] Dans les chapitres précédents, nous avons présenté la préparation de POM chiraux, par organisation des unités POM achirales sur des nanofibres inorganiques chirales stables (nanorubans et nanohélices de silice), pour obtenir des matériaux hybrides dotés de propriétés optiques intéressantes. [3] Les nanostructures de silice qui ont été utilisées, sont formées à partir de nanostructures organiques construites par un arrangement supramoléculaire de molécules amphiphiles (gemini tartrate) dans l'eau. En général, les nanostructures organiques formées à partir d'auto-assemblage de molécules organiques sont sensibles aux perturbations chimiques, mécaniques et thermiques. [4] Par conséquent, la stabilisation de ces agrégats par une couche de silice permet de les stabiliser afin de pouvoir les utiliser pour différentes applications. C'est pour cette raison que nous nous sommes d'abord intéressés aux nanostructures de silice. Etant donné les résultats modestes obtenus au niveau de l'induction de chiralité des nanostructures de silice vers les unités POM et le manque d'énantiosélectivité dans les réactions d'oxydations effectuées avec ces NANOPOM de silice, nous avons envisagé d'introduire les unités POM dans la structure des nanohélices, lors de l'étape d'auto-assemblage de l'amphiphile dans l'eau, afin d'améliorer cette induction de chiralité vers le POM.

Il est intéressant de noter qu'il existe plusieurs exemples décrivant les auto-assemblages formés à partir d'amphiphiles et de POMs comme par exemple les nanofibres [5], les nanotiges [6], les vésicules, [7] les micelles, [5] et dans certains cas les nanostructures hélicoïdales [8]. Ces dernières sont dans la majorité des cas sous forme d'un mélange racémique d'hélices droite et gauche. [8] La séparation d'un tel mélange pour obtenir des hybrides énantion purs est généralement difficile.

Dans ce chapitre nous allons présenter une nouvelle approche pour la préparation d'hybrides organiques énantion purs à base de POM par auto-assemblage avec l'amphiphile gemini 16-2-16 tartrate chirale dans l'eau. Notre approche consiste à échanger quelques anions tartrate par le POM, lors de la formation des hélices par auto-assemblage d'amphiphile gemini tartrate dans l'eau, sans perdre la structure hélicoïdale des nanofibres (chiralité supramoléculaire). Nous allons ensuite étudier les effets du POM sur la morphologie des nano-objets et leurs propriétés chiroptiques.

Dans un premier temps, nous allons présenter les stratégies adoptées pour préparer ces nanostructures organiques à partir de gemini tartrate et des unités POM dans l'eau. Les études effectuées pour déterminer la morphologie et les propriétés chiroptiques de ces hybrides NANOPOM seront ensuite présentées. La dernière partie de ce chapitre sera consacrée aux études catalytiques de ces NANOPOM pour l'oxydation des sulfures prochiraux.

2. Hybrides NANOPOM hélicoïdaux

Les polyoxométallates peuvent s'associer à différents types de molécules organiques (amphiphiles [8], ligands organiques [9], lipides chiraux [10], peptides [11]) et former des structures hélicoïdales à base de POM. En 2013, Wang et al. ont travaillé sur l'introduction des POM dans un système organométallique contenant des ions cuivre et des ligands bppmb (bis(3-(2-pyridyl)pyrazole-1-ylmethyl)benzene) pour former de nouveaux composés hybrides organiques-inorganiques, $([\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}_o]_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ (**1**) et $([\text{CuL}_p]_3\text{H}_2[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ (**2**) ($\text{L}_o = 1,2\text{-bppmb}$ et $\text{L}_p = 1,4\text{-bppmb}$). [9c] Dans cette étude, ils ont montré que l'utilisation de POM de type Keggin induit la formation d'une série de nouvelles structures secondaires organométalliques (Figure 5.1) basées sur les ions cuivre, les ligands bppmb et les unités POM, tels que la chaîne hélicoïdale et le ruban de Möbius chiral. Ces résultats ne sont pas observables lors de l'utilisation d'un autre type d'anion comme le $(\text{BF}_4)^-$ et le $(\text{ClO}_4)^-$, ce qui met en évidence l'importance du POM dans la formation de ces structures chirales. En revanche, les hélices obtenues sont sous forme d'un mélange racémique d'hélices droite et gauche. [9c] (Figure 5.1).

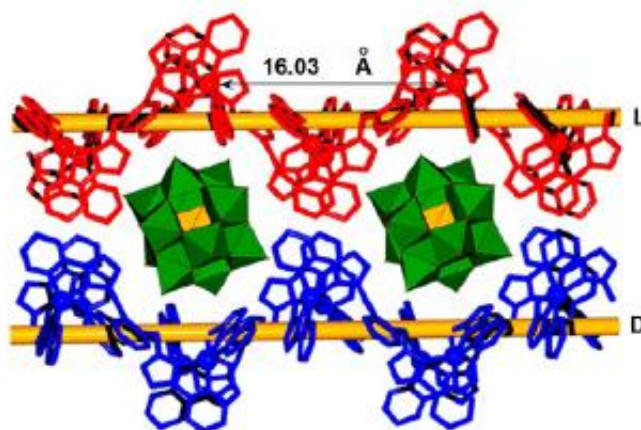


Figure 5.1. Une paire de chaînes hélicoïdales droite et gauche de l'hybride (**1**) avec le POM α -Keggin occupant les cavités centrales. [9c]

Récemment, Li et al. ont étudié l'effet de la polarité du solvant sur les structures formées à partir d'un système hybride NANOPOM à base d'amphiphile achirale et de POM. Ils ont montré que dans les solvants apolaires, les complexes s'auto-assemblent pour former des rubans

plats avec des agrégations lamellaires (Figure 5.2.a). Ces amphiphiles forment des bicouches inverses où les POMs se situent au centre. L'augmentation de la constante diélectrique du solvant déclenche dans leur cas la formation d'auto-assemblages hélicoïdaux (mélange racémique d'hélices droite et gauche). (Figure 5.2) Cela est expliqué par la polarité du solvant qui entraîne le changement d'interaction entre les clusters inorganiques (POMs). Le changement de distance entre les clusters de POM domine l'empilement torsadé des chaînes alkyles hydrophobes dans les complexes en raison du décalage d'espace entre les composants organiques et inorganiques lorsque les deux parties sont compactées le long d'une direction latérale dans une bicouche inverse. [8b]

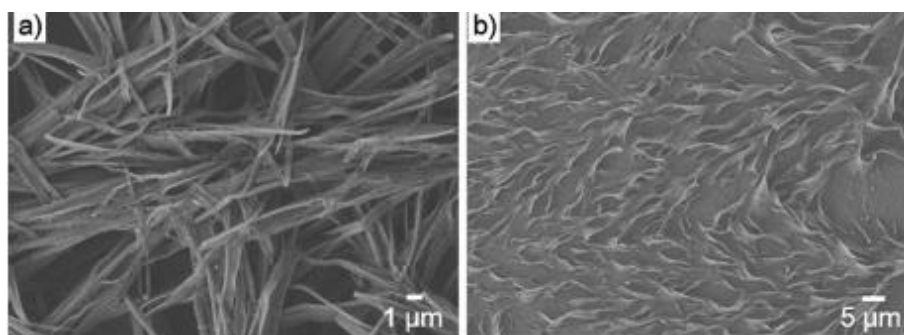


Figure 5.2. Images SEM du complexe $(\text{ODTA})_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ (avec ODTA= octadecyltriméthyle ammonium) : a) dans le THF, b) dans une solution THF/EtOH (4:1 en volume). [8b]

Dans la littérature, il n'existe que peu d'exemple d'hybrides NANOPOM hélicoïdaux énantiopurs. [10, 11]

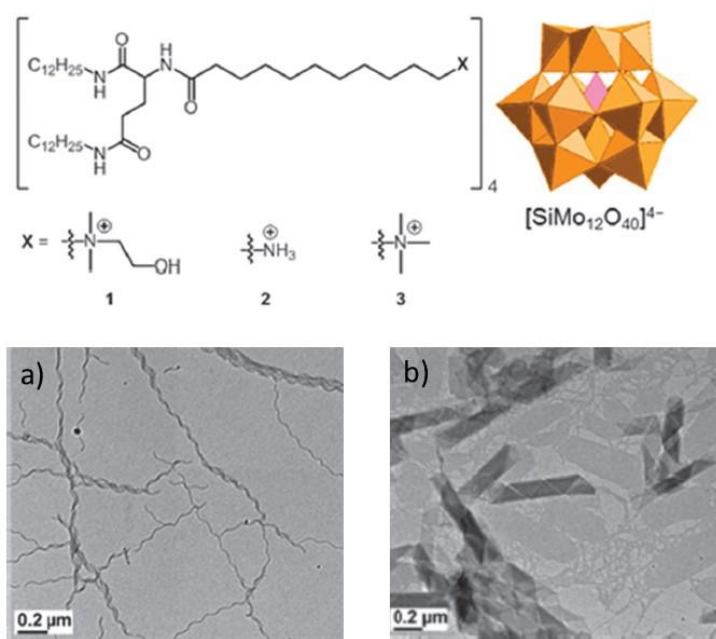


Figure 5.3. Les structures chimiques des complexes $[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}/\text{lipide}$ (En haut), les images TEM des nanostructures formées dans le chloroforme de : a) complexe $[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}/\text{ammonium } 2$ et b) complexe $[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}/\text{ammonium } 3$. [10]

Un de ces hybrides est le système décrit par Kimizuka et al. qui consiste à associer des amphiphiles cationiques chiraux à base du L-glutamate et l'anion POM de type Keggin pour former un complexe POM/amphiphile par couplage électrostatique entre le POM et l'amphiphile. Ces complexes s'auto-assemblent dans le chloroforme et forment un gel contenant des nanofibres et des hélices droites à base de POM (Figure 5.3). [10]

A notre connaissance, l'induction de chiralité vers les POMs dans les hybrides hélicoïdaux énantiopurs à base de POM n'a pas été confirmée dans ces travaux, ainsi que l'efficacité catalytique de ces systèmes. En outre, les amphiphiles gemini cationiques n'ont pas encore été utilisés pour la préparation de ce type d'hybrides hélicoïdaux. Dans ce chapitre nous allons présenter les études effectuées avec les amphiphiles gemini tartrate bien connus dans notre laboratoire, pour la préparation de nanofibres hélicoïdales énantiopures à base de POM.

3. Organisation supramoléculaire chirale de gemini tartrate

Les ions tartrates sont des molécules chirales, ils peuvent se présenter selon deux formes énantiomères, le (*L*)-tartrate et le (*D*)-tartrate. L'association de ces anions avec l'amphiphile gemini cationique [(N,N'-dihéxadécane-N,N,N',N'-tétraméthyle)éthylène diammonium], noté (**16-2-16**), conduit à un transfert de chiralité vers l'amphiphile. Comme expliqué dans le chapitre 3, la chiralité de ce système se manifeste au niveau supramoléculaire par l'auto-assemblage des gemini dans l'eau sous forme de bicouches qui se tordent en suivant un sens bien déterminé en fonction de la stéréochimie du contre-ion tartrate. Les gemini 16-2-16 (*L*)-tartrate vont conduire à la formation de nanostructures organiques (rubans ou hélices) avec un sens d'orientation droit, alors que les gemini 16-2-16 (*D*)-tartrate conduisent à une orientation gauche des nanostructures. La morphologie de ces nanofibres varie en fonction du temps. [12] A une concentration de 1 mM, après 2h de vieillissement nous observons la formation de nanorubans, qui vont évoluer vers la formation des hélices après un à deux jours. Ces hélices vont se transformer en tubes après 5 jours. [13] Les études microscopiques de ces nanofibres ont montré que chacune de ces morphologies présente des dimensions bien définies [12], avec un diamètre de 22.9 ± 2.5 nm pour les rubans, et un diamètre et un pas d'hélicité de 36.5 ± 2 nm et 67.5 ± 3 nm respectivement pour les hélices (Figure 5.4).

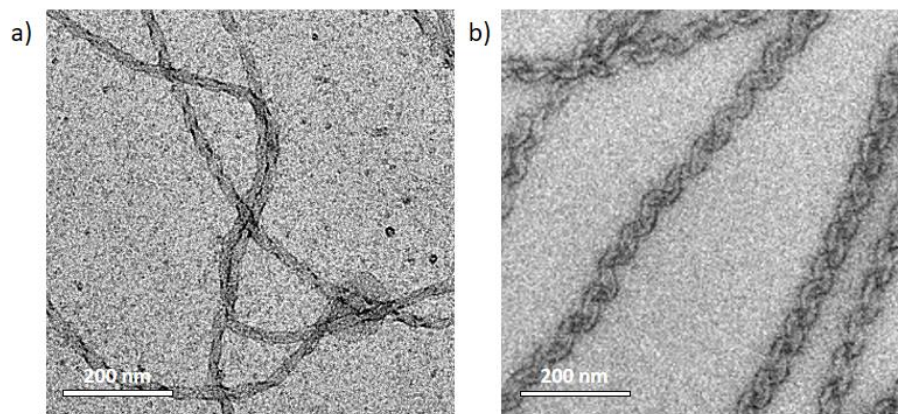


Figure 5.4. a) Nanorubans organiques droits après 2h de vieillissement, b) nanohélices organiques droites après 1 jour de vieillissement.

La chiralité de ces auto-assemblages supramoléculaires a été étudiée par dichroïsme circulaire électronique (CD). La région d'absorption des chromophores carboxylates des tartrates se situe entre 190 nm et 250 nm (Figure 5.5). Il est intéressant de noter que le spectre CD d'une solution aqueuse de tartrate de sodium, montre deux bandes négatives à 196 et 214 nm, la dernière étant due à la transition $n-\pi^*$ des groupements carboxylates. [14]

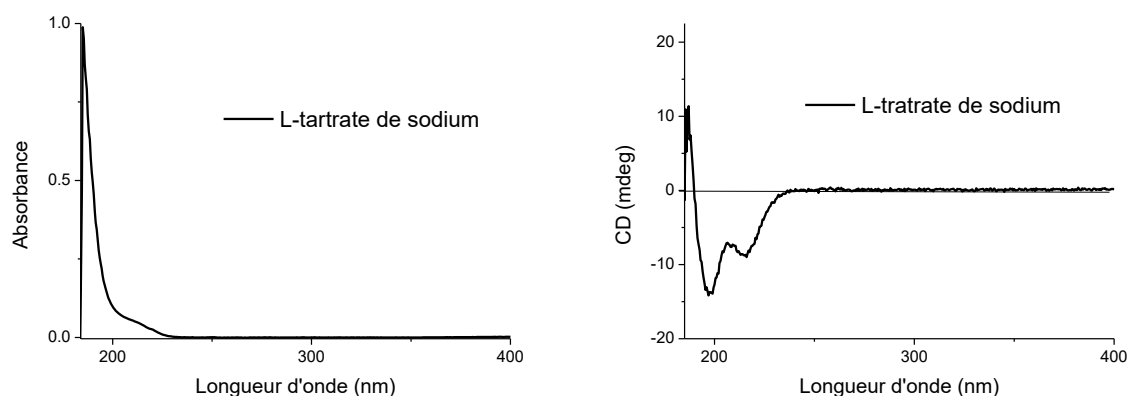


Figure 5.5. Spectre UV-Vis et CD du *L*-tartrate de sodium dans l'eau ($C = 1 \text{ mM}$).

Lorsque le cation sodium est remplacé par le cation amphiphile gemini 16-2-16, le sel gemini 16-2-16 tartrate obtenu s'auto-assemble dans l'eau d'une façon chirale, conduisant à des structures hélicoïdales. Ce changement de l'auto-organisation des molécules tartrates peut être observé au niveau des spectres CD qui présentent des allures différentes avant et après la formation des nanostructures chirales. (Figure 5.6)

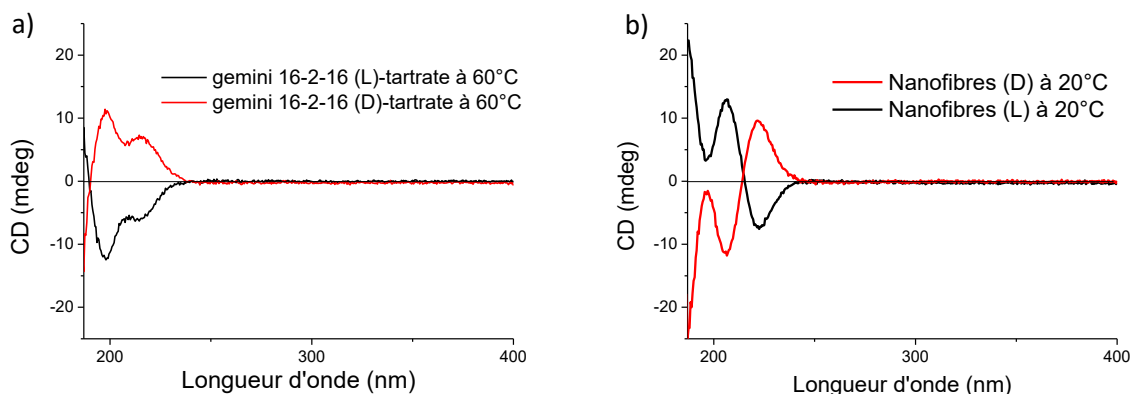


Figure 5.6. a) Spectre CD des amphiphiles gemini 16-2-16 tartrate à 60 °C, b) Spectre CD des nanofibres organiques chirales formées après 1 jour de vieillissement à 20°C (C = 1mM).

Le gemini 16-2-16 tartrate n'étant pas très soluble dans l'eau à température ambiante, le système est chauffé à 60°C (température supérieure à sa température de kraft qui est de 43°C) jusqu'à la dissolution totale de l'amphiphile, puis est refroidi à 20°C pour obtenir un gel organique contenant les nanofibres chirales. Ce système a été étudié par CD à 60°C (état micellaire), puis après 1 jour de vieillissement à 20°C (après la formation de la structure supramoléculaire chirale). Les résultats obtenus, présentés dans la Figure 5.6, montrent qu'à 60°C les spectres CD des gemini 16-2-16 (L) et (D)-tartrate montrent des allures similaires au spectre obtenu pour le tartrate de sodium. Deux bandes négatives pour l'énantiomère (L) et de deux bandes positives pour l'énantiomère (D) sont observées à 198 et 214 nm. Ces résultats indiquent, qu'à cette température, le gemini 16-2-16 tartrate se trouve sous forme de micelles sans aucune organisation supramoléculaire chirale. Après refroidissement du milieu à 20°C pendant 1 jour, nous observons une différence au niveau des signaux obtenus par CD. En effet, l'organisation supramoléculaire chirale du gemini 16-2-16 (L)-tartrate conduit à la disparition des bandes négatives à 198 et 214 nm, et à l'apparition d'une bande positive à 206 nm et d'une bande négative à 222 nm (Figure 5.6 b). Dans ce cas, nous observons un spectre CD caractéristique d'un couplage excitonique de la transition $n-\pi^*$ des groupements carboxylates, dû à l'auto-organisation chirale des tartrates, avec un passage à zéro du spectre CD correspondant au maximum de la transition $n-\pi^*$ sur le spectre d'absorption. Dans tous les cas, nous observons une inversion des spectres CD lorsque nous changeons la chiralité du contre-anion tartrate.

Les nanostructures organiques à base du gemini 16-2-16 tartrate présentent à la fois une chiralité moléculaire provenant du contre-ion tartrate et une chiralité supramoléculaire provenant de l'organisation chirale des gemini et des tartrates.

4. Hybrides organiques à base de POM (NANOPOMs)

Cette partie est consacrée à la préparation d'hybrides organiques NANOPOM à partir d'amphiphiles gemini 16-2-16 tartrate et du POM. Il est bien connu qu'ajouter un composé dans un système supramoléculaire organique peut perturber son organisation. [4] Par conséquent, nous nous sommes intéressés à étudier l'influence des clusters de POM sur la formation des nanofibres organiques chirales. Il est en effet intéressant d'évaluer la quantité de POM qui peut être associée au gemini 16-2-16 tartrate en maintenant la structure hélicoïdale des nouveaux hybrides organiques à base de POM. Deux approches ont été utilisées pour faire cette étude : la première consiste à ajouter les unités POM après la formation du gel organique (rubans organiques) ; alors que dans la deuxième, les anions POM sont ajoutés au milieu lors de la solubilisation du gemini 16-2-16 tartrate dans l'eau, avant la formation du gel. La morphologie et les propriétés optiques de ces systèmes ont été ensuite étudiées en utilisant une variété de techniques adéquates.

4.1. Nanofibres organiques à base de POM préparées par ajout de POM après la formation de gel de nanorubans

Pour préparer ces NANOPOM, les gemini 16-2-16 (*L*)- ou (*D*)-tartrate ont été associés au POM trianion de Keggin $\text{Na}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$. Afin de déterminer les meilleures conditions pour préparer ces NANOPOM, différentes quantités du POM de Keggin ont été ajoutées au gel formé par le gemini 16-2-16 (*L*)- ou (*D*)-tartrate dans l'eau, après 3h d'incubation à 20°C.

4.1.1. Etude de l'aspect macroscopique du gel en fonction de la concentration de POM

Les gels organiques ont été préparés à partir d'une solution de gemini tartrate 1 mM dans l'eau. Des quantités molaires variables (0.1%, 1% et 10% mol) du sel de sodium $\text{Na}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, par rapport au gemini tartrate, ont été ajoutées au gel. Les images représentées sur la Figure 5.7 montrent une augmentation de la précipitation lorsque la quantité de POM augmente. Pour 0.1% de POM, nous obtenons une solution limpide (Figure 5.7.A). Une augmentation de la quantité de POM à 1% conduit à une solution trouble, avec un début de précipitation (Figure 5.7.B). Pour 10% de $\text{Na}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, nous observons une précipitation plus importante (Figure 5.7.C). Un ajout stœchiométrique du trianion $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ au gemini 16-2-16 conduit à la formation d'un précipité blanc insoluble dans l'eau. Ces résultats montrent qu'il y a une réaction entre le POM et les gemini 16-2-16 tartrates, probablement la substitution des anions tartrates par les anions phosphotungstates pour former un sel de gemini 16-2-16 ayant pour contre ion le POM

($\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$), qui n'est pas soluble dans l'eau, comme pour la majorité des amphiphiles à base de POM. [6,7]

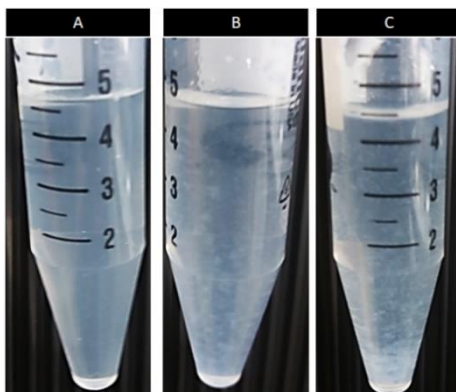


Figure 5.7. Photos des mélanges des nanofibres organiques après ajout de 0.1% mol (A), 1% mol (B) et 10% mol (C) de $\text{Na}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$.

4.1.2. Etude de la morphologie des nanostructures par TEM

Afin d'étudier la morphologie des nanostructures après ajout des différentes concentrations de POM dans les gels organiques formés par auto-assemblage du gemini tartrate dans l'eau, les échantillons A, B et C de la Figure 5.7 ont été analysés par TEM. Les images présentées dans la Figure 5.8 montrent qu'après 6 h de vieillissement, nous observons un changement de la morphologie des nanorubans en fonction de la concentration de POM.

Pour 0.1% et 1% mol de POM, (Figure 5.8c et 5.8d), la morphologie des rubans est identique aux rubans obtenus avec le gemini 16-2-16 (*L*)- ou (*D*)-tartrate en absence de POM (diamètre de 22.5 ± 2 nm) (Figure 5.8.a). En revanche, on remarque une diminution de la longueur des rubans (de l'échelle micrométrique à l'échelle nanométrique). Ce changement est beaucoup plus visible en présence de 10% mol de POM, comme montré dans la Figure 5.8.e, où la majorité des nanostructures sont plus courtes avec des longueurs qui varient entre 60 à 300 nm. Cette rupture des nanorubans est probablement due à la présence du POM. Ce résultat pourrait s'expliquer par l'échange d'anion POM et tartrate, qui conduit à la formation d'un sel gemini 16-2-16 /POM, qui précipite dans l'eau et modifie ainsi l'organisation supramoléculaire chirale du gemini tartrate. Nous pouvons donc imaginer que la précipitation d'une partie des rubans conduit à la désorganisation de l'arrangement supramoléculaire initial et donc à des nanostructures de longueurs variables (plus courtes), notamment lorsque la quantité de POM augmente.

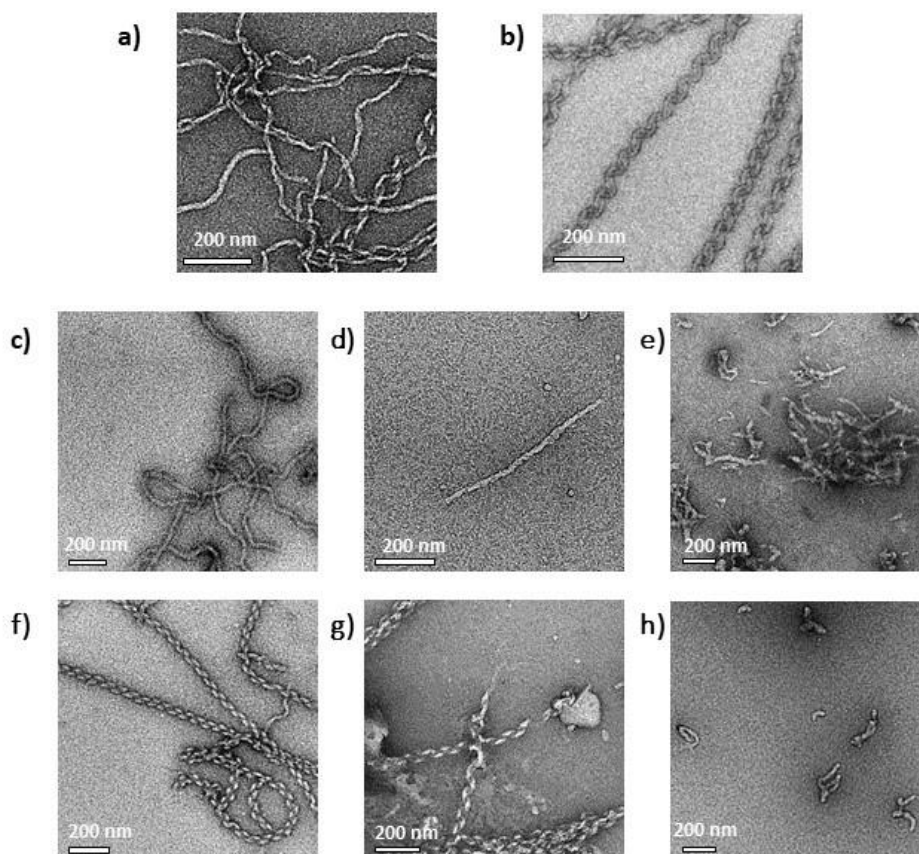


Figure 5.8. Images TEM des nanofibres de gemini 16-2-16 (*L*)-tartrate obtenues en absence de POM a) après 6h de vieillissement, b) après 24h de vieillissement ; et Images TEM des nanofibres après l'ajout des différents pourcentages de POM avec : c) 0.1% mol POM, d) 1% mol POM, e) 10% mol POM après 6h et f) 0.1% mol POM, g) 1% mol POM, h) 10% mol POM après 24h (contrastant: acétate d'uranyle).

Après 24h de vieillissement, nous observons une évolution des morphologies des nanostructures vers la formation des nanohélices en présence de 0.1 et 1% mol de POM (Figure 5.8.f et g), avec un début de destruction des hélices en présence de 1% de POM (Figure 5.8.g). Ce résultat montre qu'une quantité de 0.1% de POM n'a pas d'effet sur la morphologie des nanostructures formées par auto-assemblage du gemini tartrate dans l'eau. En revanche, à partir d'une certaine quantité de POM (10% mol) (Figure 5.8.h) nous observons plus la formation des hélices, mais des rubans de petites tailles. Dans ce cas, les rubans formés n'ont pas eu le temps d'évoluer vers la formation des hélices, car l'échange des anions tartrates par les anions POM apporte une modification de l'organisation supramoléculaire chirale du système. Les résultats obtenus sont en accord avec l'aspect du gel organique (Figure 5.7), où nous observons une augmentation de la précipitation des hybrides lorsque la concentration du POM augmente.

Afin de visualiser les nanostructures organiques en TEM, il est nécessaire d'ajouter un agent de contraste tel que l'acétate d'uranyle. En effet, sans cet agent de contraste, les nanostructures organiques ne sont pas observées, à cause de leur faible pouvoir de diffusion d'électron (Figure 5.9a).

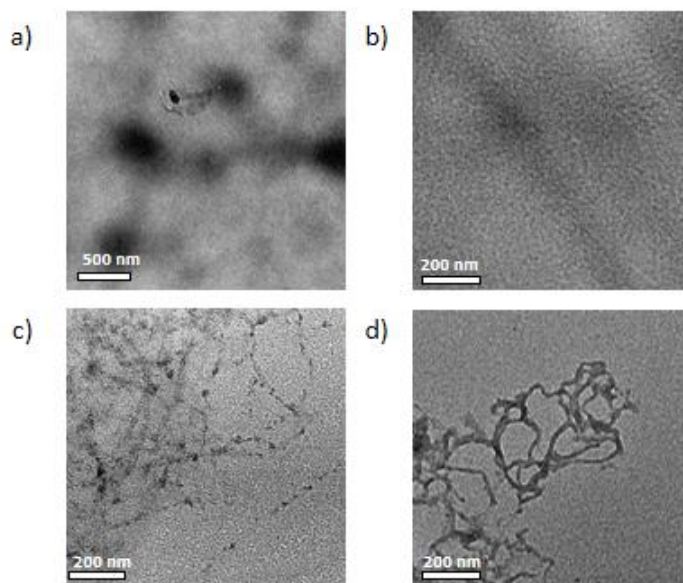


Figure 5.9. Images TEM des nanorubans organiques après 6h, effectuées sans agent contrastant : a) sans POM ; b) avec 0.1% mol de POM ; c) avec 1% mol de POM ; et d) avec 10% mol de POM.

Le trianion phosphotungstate utilisé dans cette étude contient 12 atomes de tungstène (métal lourd) dans sa structure. Ce POM est connu dans la littérature pour son utilisation comme agent de contraste pour la coloration négative de différentes structures non détectables en TEM, comme les auto-assemblages de peptides et les cellules bactériennes. [15] Cette propriété est intéressante dans notre cas, car non seulement elle permet de visualiser les NANOPOM en TEM sans besoin d'ajouter un agent contrastant, mais également elle permet de mettre en évidence la présence des unités POM dans la structure des nano-objets formés. Les images de la Figure 5.9 mettent bien en évidence la présence du trianion de Keggin dans la structure des nano-objets organiques. En absence de POM (Figure 5.9.a) ou en présence d'une faible quantité de POM (0.1% mol, Figure 5.9.b), les structures de nanorubans ne sont pas visibles sans ajout d'agent contrastant. En revanche, à partir de 1% mol de POM nous pouvons voir les nanofibres (Figure 5.9.c), avec des zones plus sombres que d'autres qui pourraient correspondre aux agrégats de POM, indiquant que ce polyanion n'est pas dispersé de façon homogène à la surface des rubans.

En présence de 10% de POM les nanofibres sont beaucoup plus visibles, avec une augmentation du contraste (Figure 5.9.d), due à l'augmentation de la quantité de POM dans ces structures. Ces résultats indiquent que les anions POM sont présents dans les structures des nanorubans, et confirment l'échange des anions tartrates par les anions POM, et la formation d'une interaction électrostatique entre les anions phosphotungstates et les cations gemini 16-2-16.

4.1.3. Etude des propriétés chiroptiques des NANOPOMs

Après avoir mis en évidence la présence des unités POM dans la structure des nanorubans formés par auto-assemblage du gemini tartrate dans l'eau, une étude des propriétés chiroptiques des hybrides NANOPOM a été effectuée par dichroïsme circulaire. Ainsi, les spectres CD des gels en présence de 0.1%, 1% et 10% mol du sel de sodium $\text{Na}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ont été mesurés.

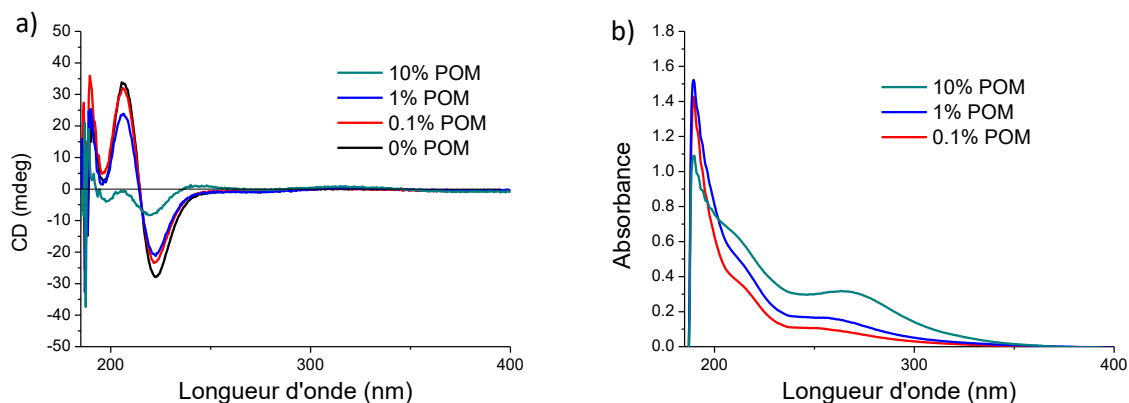


Figure 5.10. a) Spectres CD et b) spectres UV-vis des nanorubans (*L*) organiques avec respectivement 0.1%, 1% et 10% mol de POM.

Les résultats obtenus avec les nanorubans (*L*), présentés dans la Figure 5.10, montrent qu'avec 0.1% de POM, nous obtenons un spectre CD identique au spectre des nanorubans obtenu en absence de POM, mais avec une légère diminution de l'intensité du signal (Figure 5.10.a). Avec 1% mol de POM, l'intensité des bandes du CD à 206 et 222 nm diminue encore plus, et avec 10% de POM, nous observons un changement au niveau de l'allure du spectre, avec la disparition du pic positif à 206 nm et l'apparition d'une faible bande négative à 198 nm. De plus, il y a un léger décalage de la bande négative de 222 nm vers 219 nm. La diminution de l'intensité du signal CD du gemini tartrate en fonction de la quantité de POM met en évidence la substitution des anions tartrate chiraux par les anions POM achiraux, avec une perte progressive de la chiralité supramoléculaire lorsque la quantité de POM augmente. Les spectres UV-vis des différents échantillons sont présentés dans la Figure 5.10.b. Pour chaque cas étudié, nous observons une bande d'absorption entre 250 et 300 nm, caractéristique du transfert de charge $\text{O} \rightarrow \text{W}$ du POM [16]. L'intensité de cette bande augmente avec l'augmentation de la quantité de POM dans la structure des nano-objets. Ce résultat est en accord avec ceux obtenus par TEM et CD. Pour les hybrides NANOPOM étudiés avec 0.1, 1 et 10% de POM, aucune bande CD caractéristique du POM n'a été observée dans la région d'absorption du POM (Figure 5.10).

L'échange entre $\text{Na}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ et les anions tartrates aboutit à la formation de (*L*)-tartrate de sodium dans le milieu, ayant un spectre CD différent de celui des nanostructures chirales

présentes dans le milieu, sa présence peut expliquer les modifications observées au niveau des spectres CD des hybrides NANOPOM. Pour valider cette hypothèse, nous avons simulé le signal CD attendu en présence de différents pourcentages de tartrate à l'état moléculaire. Nous avons utilisé les deux spectres CD du gemini 16-2-16 (*L*)-tartrate à 60°C avant la formation du gel et à 20°C après la formation des nanostructures chirales. Les résultats obtenus pour différents pourcentages de 16-2-16 (*L*)-tartrate à l'état moléculaire à 60°C sont présentés dans la Figure 5.11. Ces spectres montrent qu'avec l'augmentation de la quantité de tartrate à l'état moléculaire l'intensité du signal CD diminue et les spectres changent de forme allant de la forme caractéristique des structures chirales à la forme caractéristique de l'état moléculaire. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus lors de l'ajout du POM aux nanorubans organiques.

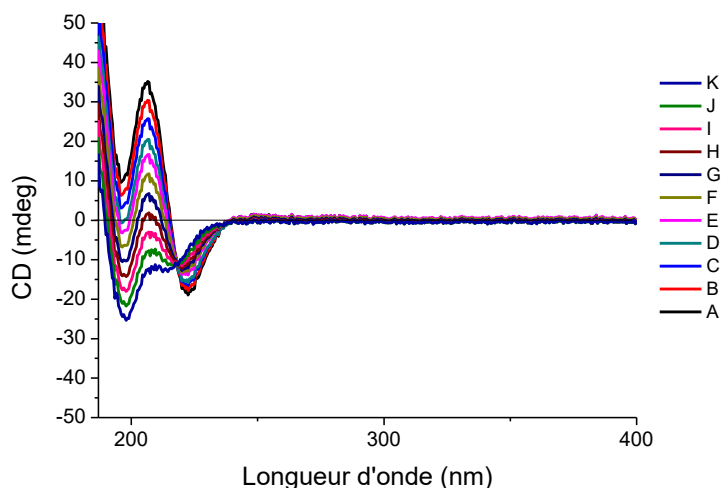


Figure 5.11. Spectres CD simulés de mélanges contenant différents pourcentages de gemini 16-2-16 (*L*)-tartrate à l'état moléculaire et sous forme de nanostructures chirales avec A : 100% de nanostructures chirales, B : 90% de nanostructures chirales et 10% de gemini tartrate à l'état moléculaire, C : 80% de nanostructures chirales et 20% de gemini tartrate à l'état moléculaire, D : 70% de nanostructures chirales et 30% de gemini tartrate à l'état moléculaire, E : 60% de nanostructures chirales et 40% de gemini tartrate à l'état moléculaire, F : 50% de nanostructures chirales et 50% de gemini tartrate à l'état moléculaire, G : 40% de nanostructures chirales et 60% de gemini tartrate à l'état moléculaire, H : 30% de nanostructures chirales et 70% de gemini tartrate à l'état moléculaire, I : 20% de nanostructures chirales et 80% de gemini tartrate à l'état moléculaire, J : 10% de nanostructures chirales et 90% de gemini tartrate à l'état moléculaire, K : 100% de gemini tartrate à l'état moléculaire.

En se basant sur les résultats de CD et sur les images TEM, nous pouvons conclure qu'une très faible quantité de POM n'affecte pas la formation des nanostructures, ni l'évolution des nanorubans vers les hélices. En revanche, à partir d'une certaine quantité de POM l'auto-assemblage chiral supramoléculaire est perturbé et cela conduit à des changements au niveau du spectre CD. Il est à noter que des expériences similaires effectuées avec l'énantiomère (*D*) conduisent à des résultats identiques, mais avec une inversion du signe des bandes CD, comme

le montre la Figure 5.12. Ceci met en évidence l'énantiopureté de ces nanostructures organiques à base de POM.

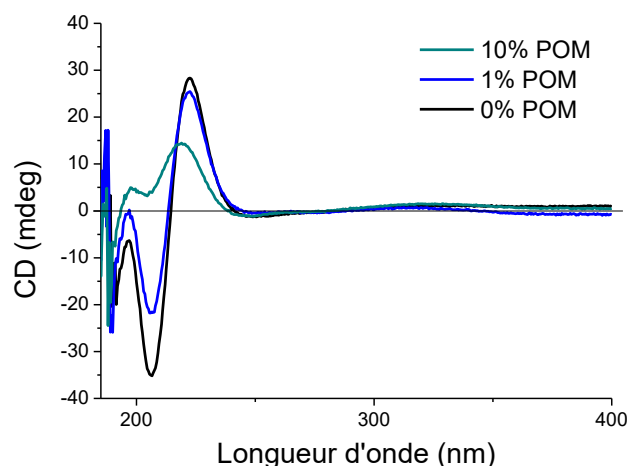


Figure 5.12. Spectres CD des nanorubans organiques (*D*) avec respectivement 0.1%, 1% et 10% mol de POM.

4.2. Nanostructures organiques à base de POM préparées par ajout de POM lors de la formation du gel organique

Les hybrides organiques NANOPOM préparés par ajout de POM après la formation du gel organique ne montrent pas un transfert de chiralité des nanostructures organiques vers les clusters de POM. C'est pourquoi, nous avons envisagé d'introduire le POM lors de la formation des nanostructures organiques, afin de bénéficier d'une meilleure incorporation du POM lors des processus d'auto-assemblages. Cette approche consiste à dissoudre le POM et le gemini tartrate 16-2-16 dans l'eau et de laisser se former le gel par auto-assemblage d'amphiphile gemini tartrate en présence du POM. Pour effectuer ces études, deux types de POM ont été choisis comme modèles, le POM tri-anion $\text{Na}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ qui sera appelé « **POM1** » dans la suite de cette partie, et le POM octa-anion $\text{K}_8[\text{Ti}_2(\text{OH})_2\text{As}_2\text{W}_{19}\text{O}_{67}(\text{H}_2\text{O})]$ qui sera appelé « **POM2** ». Etant donné les différences structurales entre ces deux espèces POM, nous allons évaluer l'impact de la structure du POM sur la formation et l'évolution des assemblages supramoléculaires, et les propriétés des nano-objets obtenus. Comme pour les études précédentes, différentes quantités de chaque POM ont été dissoutes dans une solution aqueuse de gemini 16-2-16 (*L*)- ou (*D*)-tartrate. Les échantillons ont été analysés par les techniques utilisées dans les chapitres précédents.

4.2.1. Nanostructures organiques à base du gemini 16-2-16 tartrate et de $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ (POM1)

Plusieurs concentrations de POM (0.1%, 1%, 3%, 5%, 7% et 10% mol) ont été utilisées pour effectuer cette étude. Les tubes présentés dans la Figure 5.13 montrent l'aspect du milieu réactionnel après le mélange du POM avec le gemini 16-2-16 tartrate dans l'eau. Les résultats obtenus montrent une évolution de l'aspect du mélange en fonction de la concentration en POM.

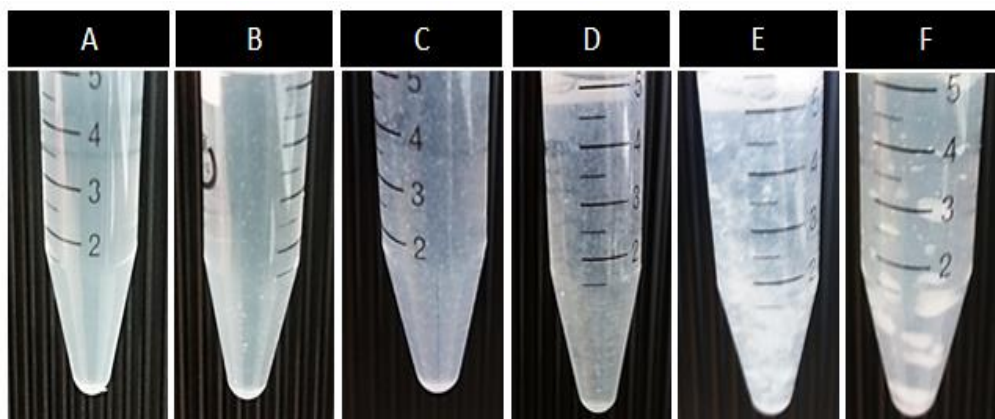


Figure 5.13. Photos des mélanges du gemini 16-2-16 (*L*)-tartrate avec les différents pourcentages de $\text{Na}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, 0.1% mol tube A, 1% mol tube B, 3% mol tube C, 5% mol tube D, 7% mol tube E et 10% mol tube F.

Avec 0.1% mol de **POM1**, nous obtenons une solution limpide (Figure 5.13.A). Une augmentation de la concentration de POM montre un début de précipitation due à la formation de complexes gemini/POM insolubles dans l'eau, par échange des anions tartrates chiraux par les anions POM. A de faibles concentrations en POM, l'ensemble du système reste soluble dans l'eau, et la précipitation commence à partir de 1% de POM. La formation du précipité augmente avec l'augmentation de la quantité de POM (Figure 5.13.F), avec un aspect d'agrégation pour 7 à 10% de POM. Afin de mettre en évidence l'effet du **POM1** sur la formation, la stabilité et les propriétés des nano-objets obtenus par auto-assemblage du gemini 16-2-16 dans l'eau en présence de POM, les gels préparés à différentes conditions ont été analysés par les techniques adéquates.

4.2.1.1. Etude de la morphologie des nanostructures en fonction de la quantité de POM1

Afin de suivre l'évolution du gel formé par auto-assemblage du gemini 16-2-16 (*L*)- ou (*D*)-tartrate en présence de $\text{Na}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, les mélanges POM gemini tartrate préparés à 60°C sont refroidis à 20°C pour favoriser la formation du gel, à des vieillissements de 6h et 24h. Ces gels sont étudiés par TEM, et les résultats sont présentés dans la Figure 5.14 pour un vieillissement de 6 h et la Figure 5.15 pour un vieillissement de 24h à 20°C.

Généralement, les gemini 16-2-16 (*L*)- et (*D*)-tartrate forment majoritairement des rubans dans l'eau après 6h de vieillissement, et des hélices après 24 h de vieillissement (voir Figure 5.4). La même cinétique de formation des nanostructures est observée en présence d'une faible quantité de **POM1** (0.1% et 1% mol), ajoutée après la formation du gel (approche 1). L'ajout de 0.1% de **POM1** lors de la formation du gel dans l'eau (approche 2) montre des résultats différents. En effet, contrairement à l'approche 1, après 6h de vieillissement à 20°C le gemini 16-2-16 tartrate s'auto-assemble dans l'eau en présence de POM, pour donner un mélange de nanorubans et de nanohélices (Figure 5.14).

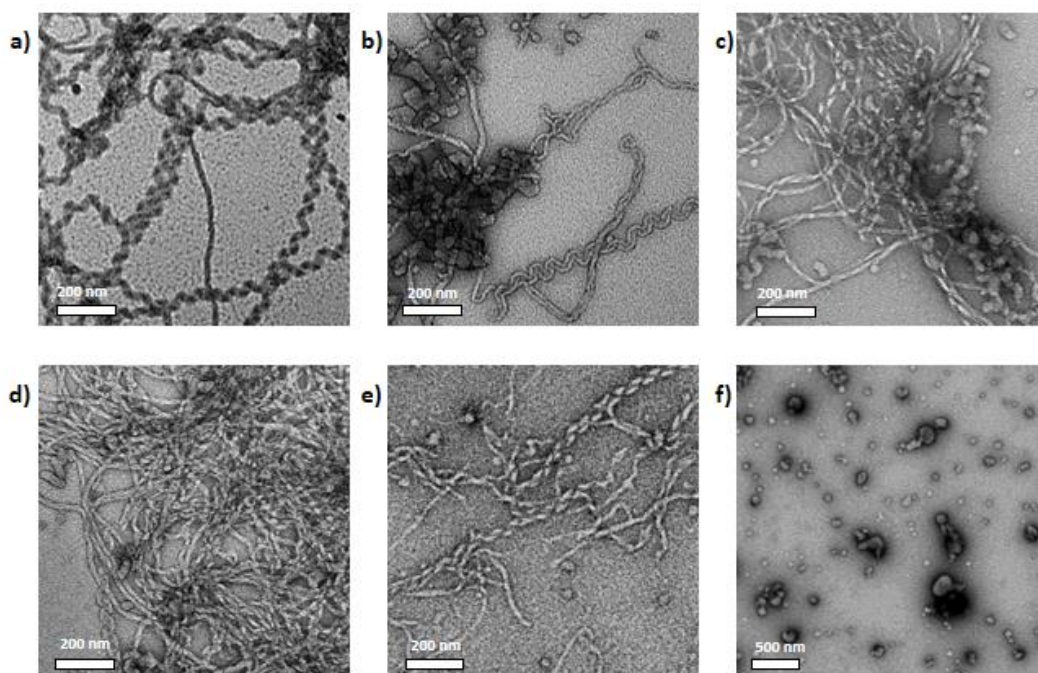


Figure 5.14. Images TEM des mélanges gemini 16-2-16 (*L*)-tartrate **POM1** après 6h de vieillissement à 20°C a) 0.1% mol de POM, b) 1% mol de POM, c) 3% mol de POM, d) 5% mol de POM, e) 7% mol POM, f) 10% mol POM. (Agent de contraste: acétate d'uranyle)

Ce résultat indique une accélération de la formation des nanostructures en présence du **POM1**. Les images TEM des échantillons contenant 1%, 3% et 5 % mol de **POM1** montrent également un mélange de nanorubans et de nanohélices après 6h de vieillissement. A partir de 1% mol de **POM1**, nous notons également la formation de structures sphériques. (Figure 5.14.b-e). A 10% mol de **POM1**, nous observons uniquement des structures sphériques, aucune nanofibre chirale n'étant visible par TEM (Figure 5.14f). Les images TEM montrent qu'en dépassant 5% mol de **POM1**, l'auto-assemblage des gemini en nanostructures chirales devient difficile à cause de la quantité de tartrate échangée par le POM. Dans ce cas, nous commençons à perdre l'organisation supramoléculaire chirale des amphiphiles qui préfèrent s'organiser en nanostructures sphériques dont le diamètre varie entre 20 et 170 nm. Ces structures sont similaires à celles observées pour les complexes amphiphiles/POM de Keggin [7] ou bien aux

nanostructures sphériques formées par l'auto-assemblage des POM avec des peptides.[11] Ce résultat est probablement dû à la perturbation de l'organisation chirale des anions tartrates lorsque la quantité d'anions POM achiraux devient importante comme déjà décrit précédemment pour l'approche 1. En revanche, lorsque l'approche 1 est utilisée pour la préparation des hybrides NANOPOM, aucune nanostructure sphérique n'est observée en TEM, même en présence d'une grande quantité de POM. Nous observons plutôt une décomposition des nanofibres. Cette différence dans l'évolution de l'organisation supramoléculaire des nano-objets est liée à la méthode utilisée pour introduire le POM dans la structure des nano-objets (NANOPOM). En effet, dans l'approche 1, le POM est associé à la nanostructure après la formation du gel par le gemini tartrate. Ceci conduit à l'échange des ions tartrate des nanofibres chirales par le trianion de Keggin, alors qu'avec l'approche 2, le POM s'auto-assemble avec le gemini tartrate dans l'eau pour former les nanostructures de morphologies hélicoïdale ou sphériques en fonction de la quantité de POM.

Après 24h de vieillissement (Figure 5.15) nous observons une évolution des nanorubans vers la formation d'une majorité de nanohélices, pour des concentrations en POM de 0.1%, 1% et 3% mol (Figure 5.15 a, b, c). Par contre, avec 5% et 7% mol de POM, nous observons un mélange de nanorubans et de nanohélices avec des structures sphériques (Figure 5.15 d, e).

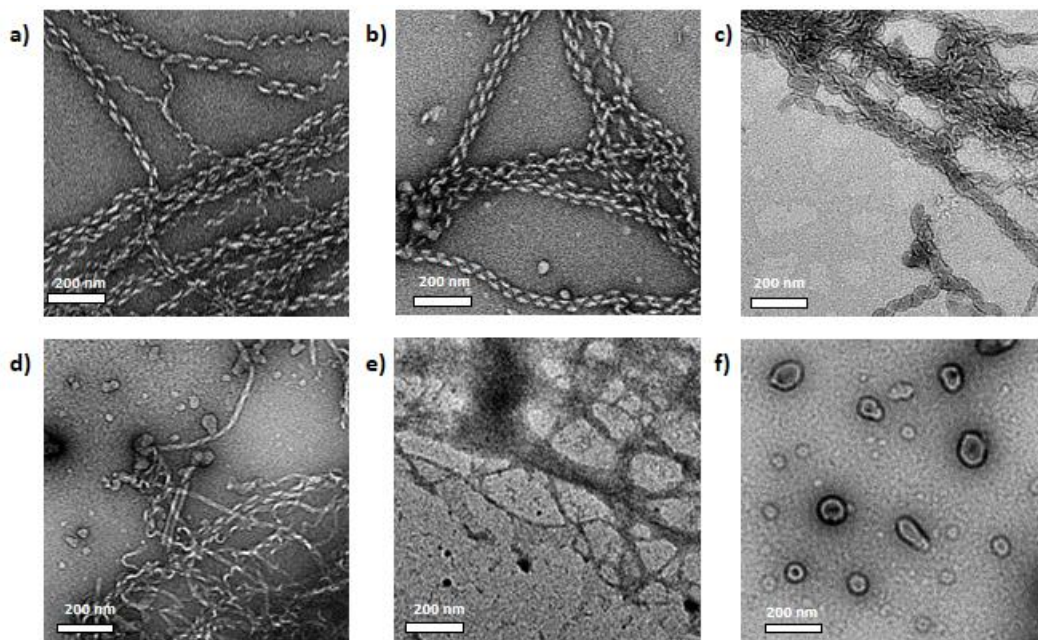


Figure 5.15. Images TEM des mélanges gemini 16-2-16 (*L*) tartrate et **POM1** après 24h de vieillissement à 20°C a) 0.1% mol de POM, b) 1% mol de POM, c) 3% mol de POM, d) 5% mol de POM, e) 7% mol de POM, f) 10% mol de POM. (Agent de contraste: acétate d'uranyle)

Les nanostructures sphériques observées avec 10% de **POM1** après 6 h de vieillissement sont toujours présentes, mais avec une distribution en taille de 30 à 90 nm (Figure 5. 15. F).

Une étude statistique de l'évolution de la taille des nanostructures sphériques dans le temps est indiquée dans la figure 5.16.

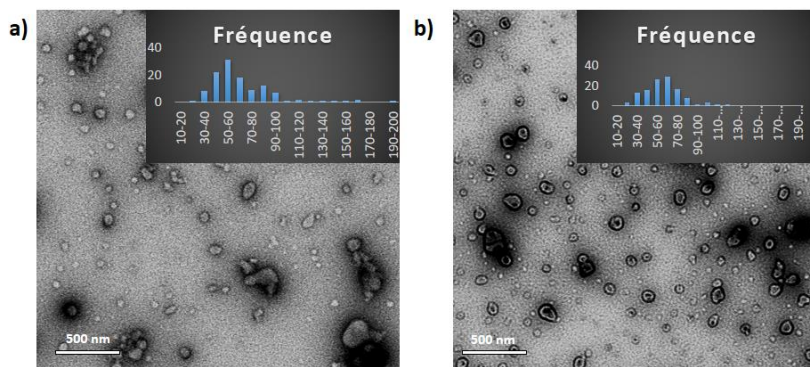


Figure 5.16. Images TEM du système 16-2-16 (*L*)-tartrate en présence de 10% mol de **POM1** avec la fréquence de la distribution des tailles des nanostructures sphériques a) après 6h et b) après 24h.

Afin de mettre en évidence la présence des unités POM dans les structures des nanofibres, les gels formés dans les conditions cités précédemment ont été analysés par TEM en absence de l'agent de contraste acétate d'uranyle.

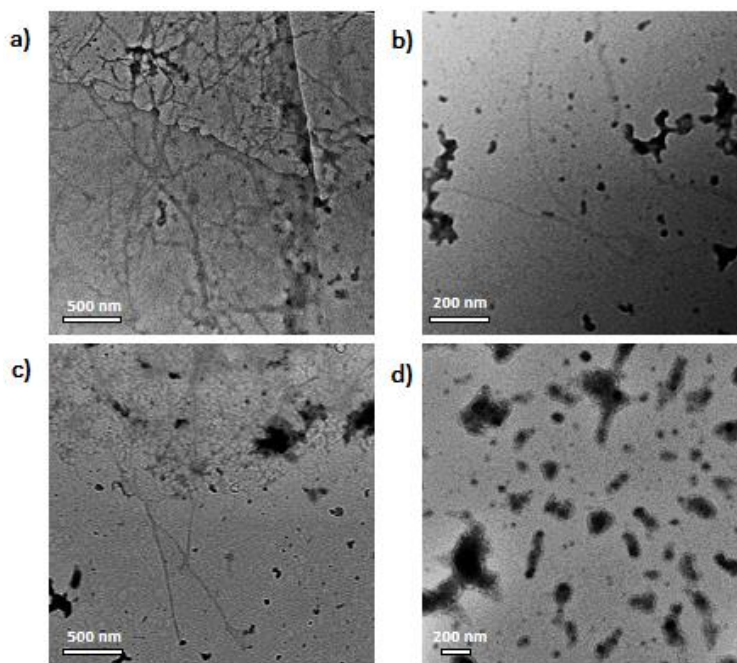


Figure 5.17. Images TEM des nanostructures formées à partir du mélange gemini 16-2-16 (*L*)-tartrate et du **POM1** en absence de l'acétate d'uranyle, a) 1% mol de **POM1**, b) 3% mol de **POM1**, c) 7% mol de **POM1** et d) 10% mol de **POM1**.

Les images présentées dans la Figure 5.17 indiquent la présence de zones sombres qui correspondent au tri-anion phosphotungstate dans les structures des auto-assemblages à base de 1%, 3%, 7% et 10% mol de **POM1**. Cependant, nous remarquons également la présence de zones noires sous forme d'agrégats et de structures sphériques, notamment pour les

concentrations en POM de 3% à 10% mol. Contrairement aux images TEM obtenues pour les hybrides NANOPOM préparés selon l'approche 1, en ajoutant le POM lors de l'auto-assemblage de gemini nous arrivons à obtenir une meilleure répartition des POM à travers les nanofibres, les agrégats et les nanostructures sphériques.

Un des résultats remarquables de cette étude est l'accélération de la cinétique de formation des nanofibres en présence du POM $\text{Na}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$. En effet, contrairement aux auto-assemblages sans le POM, les nanohélices sont obtenues plus rapidement en présence du **POM1**. Afin de confirmer ce résultat, le gemini 16-2-16 tartrate a été dissous dans l'eau dans les conditions de formation de gel et analysé en fonction du temps (3h, 6h, 15h et 24 h) avec ou sans POM.

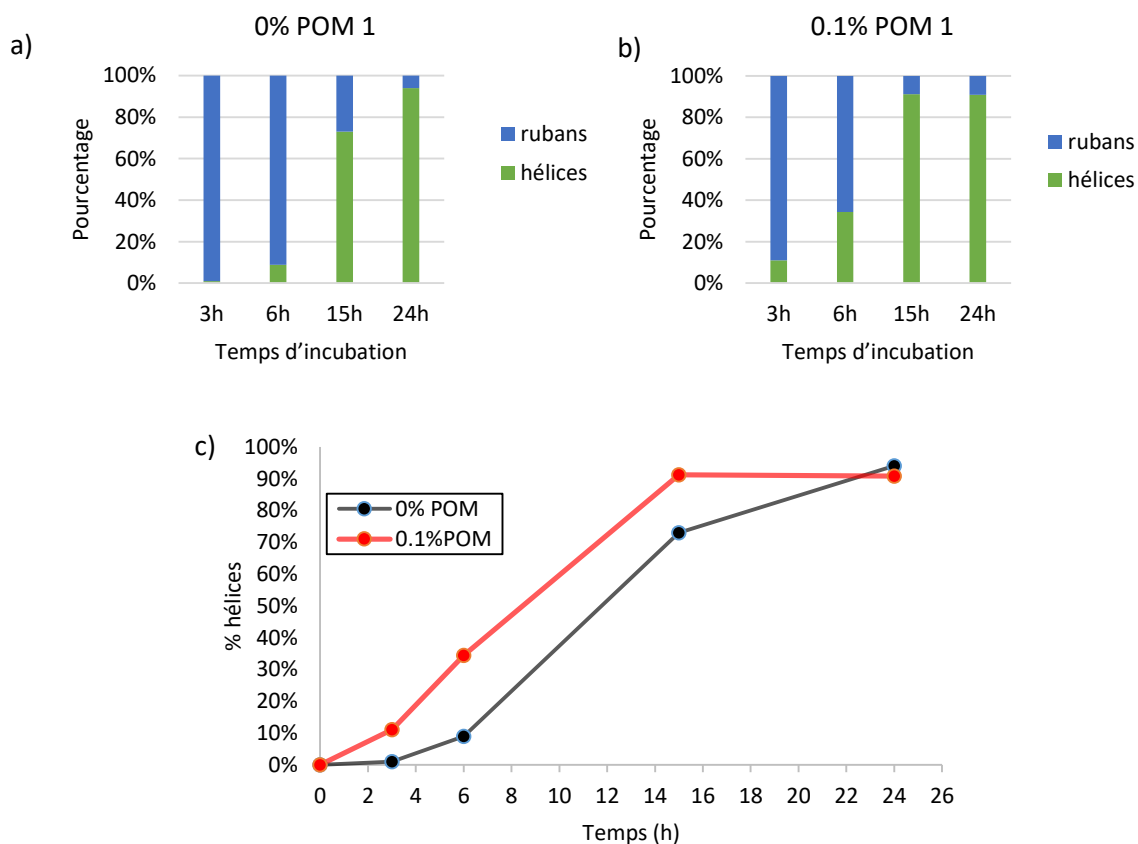


Figure 5.18. a) Histogramme des % de nanorubans et de nanohélices formés à partir du gemini 16-2-16 (L)-tartrate en absence de POM en fonctions du temps. b) Histogramme des % de nanorubans et de nanohélices formés à partir du gemini 16-2-16 (L)-tartrate en fonctions du temps en présence de 0.1% mol de **POM1**. c) Courbes cinétiques de la formation des nanohélices à partir de gemini 16-2-16 (L)-tartrate en absence et en présence de 0.1% mol de **POM1**.

Les pourcentages de nanorubans et de nanohélices ont été évalués après chaque période de vieillissement. Les résultats présentés dans la Figure 5.18 montrent qu'en présence de 0.1% mol de **POM1**, nous observons déjà environ 11% d'hélices après seulement 3h d'incubation. Ce pourcentage augmente avec le temps pour atteindre 34% d'hélices après 6h alors que 8% seulement d'hélices sont observées après 6h d'incubation en absence de POM. Après 15h en

présence de 0.1% mol de **POM1**, nous atteignons 91% d'hélices, et cette quantité ne varie plus significativement jusqu'à 24h d'incubation (Figure 5.18.b et c). En revanche, en absence de POM, seulement 73% d'hélices sont observées après 15h, mais cette valeur atteint 94% après 24h d'incubation (Figure 5.18.a et c). Ces résultats montrent clairement que la présence du POM accélère la formation des nanostructures hélicoïdales. Il existe plusieurs exemples dans la littérature qui mettent en évidence l'effet du POM dans la formation de structures hélicoïdales. [8, 10, 11] Kimizuka et al. ont montré que l'utilisation d'un POM de type Keggin en présence d'amphiphiles cationiques chiraux à base du L-glutamate aide à l'auto-assemblage des bicouches d'amphiphiles dans le chloroforme car le POM va jouer le rôle de pont reliant les bicouches et renforçant leur organisation. [8] Récemment, un autre système à base de POM et de peptides a été étudié par Li et al, pour la formation de structures hélicoïdales. Ils ont associé une variété de peptides formés par l'alternance d'acide aminé hydrophile et hydrophobe, avec plusieurs types de POM. Ils ont montré que la présence de POM aide à la formation des nanostructures hélicoïdales grâce à des interactions électrostatiques et des liaisons hydrogène qui se forment entre le POM et les peptides. [11] Nous pouvons penser que dans le cas décrit dans ce chapitre, la présence des unités POM favorise la formation des bicouches de gemini tartrate à travers des liaisons simples, renforçant ainsi leur organisation supramoléculaire, et augmentant la vitesse de formation des nanostructures.

Il est à noter que la présence de POM n'affecte pas la taille des nano-objets (rubans et hélices). Le diamètre obtenu pour les nanorubans en présence de POM est de 22.9 ± 2.1 nm, et le diamètre obtenu pour les nanohélices en présence de POM est de 36.1 ± 2 nm pour les nanohélices, avec un pas d'hélice de 66.5 ± 2.5 nm.

4.2.1.2. Etude des propriétés optiques des nanostructures préparées avec le POM1

Trois types de structures hybrides organiques NANOPOM ont été formés à partir du gemini 16-2-16 (*L*)- ou (*D*)-tartrate et du POM $\text{Na}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$. En fonction du pourcentage molaire du POM nous obtenons des nanorubans, des nanohélices et des nanostructures sphériques, avec plus ou moins une large majorité de structures spécifiques selon le pourcentage de POM et la durée d'incubation. Afin de mettre en évidence l'induction de chiralité sur le POM à travers ces structures, ces échantillons ont été analysés par CD après 6h d'incubation. Les résultats obtenus pour les systèmes gemini 16-2-16 (*L*)-tartrate sont présentés dans la Figure 5.19.

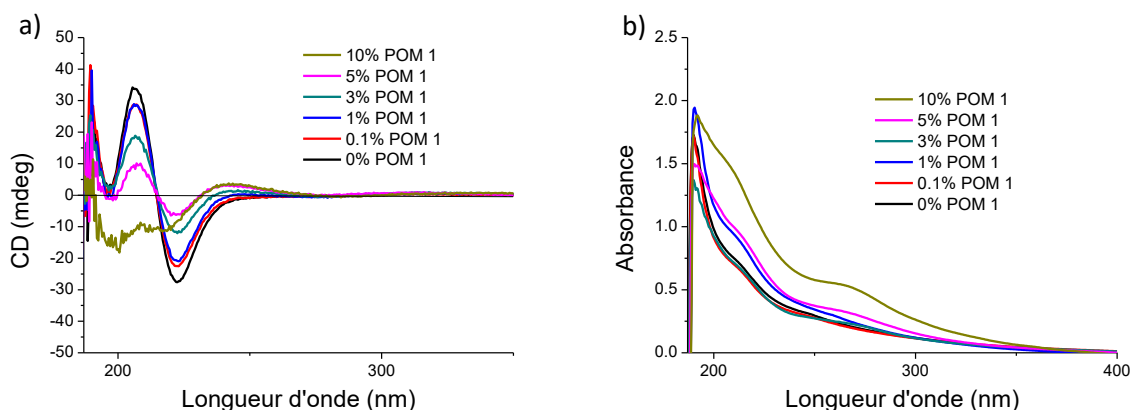


Figure 5.19. a) Spectres CD et b) spectres UV-Vis du gemini 16-2-16 (*L*)-tartrate en présence de différents pourcentages molaires de $\text{Na}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (**POM1**) après 6h d'incubation à 20°C.

En absence du POM, le spectre CD du gemini (*L*)-tartrate obtenu après 6h d'incubation à 20°C est celui attendu pour les nanostructures chirales (nanorubans et nanohélices) avec une bande positive à 206 nm et une bande négative à 222 nm. [14] En présence du **POM1**, nous notons une diminution de l'intensité du signal, comme dans le cas précédemment étudié pour l'approche 1. Cette diminution du signal de CD est proportionnelle à la quantité de POM utilisée. A partir de 1% de POM, on n'observe l'apparition d'une nouvelle bande à 248 nm, dont l'intensité augmente avec l'augmentation du pourcentage molaire de **POM1**. L'apparition de cette faible bande serait le résultat de l'incorporation du POM dans l'arrangement chiral des nanostructures. A partir de 10% de **POM1**, nous observons une modification de la forme du spectre CD du tartrate, avec la disparition de la bande positive à 206 nm et l'apparition d'une bande négative à 198 nm, ainsi qu'un léger déplacement de la bande à 222 nm vers 217 nm. Ce spectre CD ressemble à celui de l'amphiphile gemini 16-2-16 (*L*)-tartrate avant la formation des nanostructures chirales par auto-assemblage (Figure 5.6). Ce résultat serait en accord avec l'échange d'anions tartrate par le trianion $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, qui conduirait à une augmentation de la concentration de tartrate de sodium dans le milieu, empêchant la formation des nanofibres chirales. La diminution de l'intensité du signal CD du tartrate dans l'arrangement supramoléculaire et l'apparition du signal CD du tartrate de sodium lorsque la quantité de POM augmente est en adéquation avec celui des spectres simulés avec différents pourcentages de tartrate moléculaire et de tartrate organisé dans les nanofibres chirales (Figure 5.11). Ainsi, dans notre système le signal CD mesuré regroupe à la fois le signal du tartrate moléculaire et du tartrate organisé dans les nanostructures chirales. En utilisant cette approche de couplage de POM avec les nanostructures organiques, nous pouvons observer le signal CD correspondant au **POM1**, et donc une induction de chiralité vers le POM. En revanche, nous observons la diminution de la chiralité supramoléculaire des nanostructures lors de l'ajout de grandes quantités de POM, due à la substitution d'un grand nombre d'anions tartrate par les anions

POM, qui conduisent à la formation d'autres nano-objets hybrides à base de POM, de morphologie différente. Par exemple, avec 10% de **POM1**, nous n'observons que des nano-objets sphériques qui ne présentent plus de chiralité supramoléculaire. Le signal CD observé dans ce cas correspond à la chiralité induite au **POM1** par l'anion tartrate dans cette nouvelle structure sphérique. Il est à noter que des résultats similaires sont obtenus avec le gemini 16-2-16 (*D*)-tartrate dans les mêmes conditions, mais avec des spectres CD de signes opposés, comme présentés dans la Figure 5.20, mettant en évidence l'énantiopureté des NANOPOM préparés.

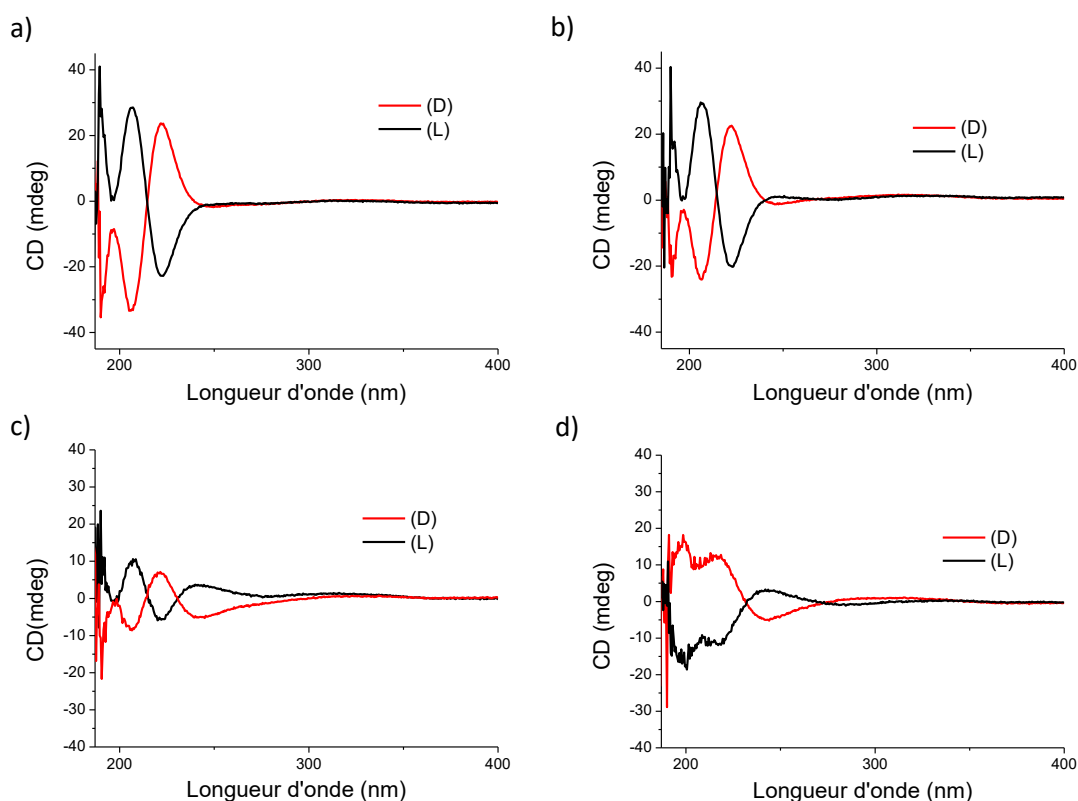


Figure 5.20. Spectres CD des gemini 16-2-16 (*L*)- et (*D*)-tartrate après 6h d'incubation à 20°C en présence de a) 0.1% mol de **POM1**, b) 1% mol de **POM1**, c) 5% mol de **POM1**, d) 10% mol de **POM1**.

Contrairement à la méthode qui consiste à ajouter le POM dans un gel déjà préparé, cette approche qui consiste à dissoudre le POM et le gemini 16-2-16 tartrate avant la formation du gel, paraît plus intéressante pour l'induction de chiralité vers le POM. Dans ce cas, nous observons le signal CD du POM, mettant en évidence l'induction de chiralité sur le **POM1**. Cette approche nous permet de préparer des nanostructures organiques à base de POM qui expriment une chiralité transférée à partir du système organique chiral.

4.2.2. Nanostructures organiques à base du gemini 16-2-16 tartrate et de ($K_8[Ti_2(OH)_2As_2W_{19}O_{67}(H_2O)]$) (**POM2**)

Dans le but d'explorer l'effet de la nature du POM sur les propriétés des auto-assemblages chiraux, un autre POM le dititanium 19-tungstodiarsenate (**POM2**) a été également étudié. Ce POM « sandwich » ($K_8[Ti_2(OH)_2As_2W_{19}O_{67}(H_2O)]$) a été préparé par le Professeur Kortz à Breme en Allemagne [17]. Il est formé de deux parties ($B-\alpha-As^{III}W_9O_{33}$) de type Keggin, liées par un fragment octaédrique $\{WO_5(H_2O)\}$ et deux groupes pyramide à base carré $\{TiO_4(OH)\}$ (Figure 5.21).

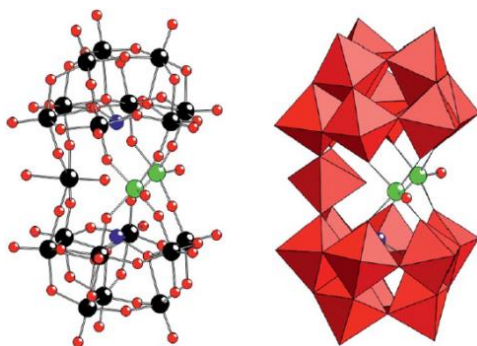


Figure 5.21. Représentation « Ball-and-stick » du **POM2** ($[Ti_2(OH)_2As_2W_{19}O_{67}(H_2O)]^{8-}$). Couleur : W (noire), As (bleu), Ti (vert), O (rouge).

Nous nous sommes intéressés à ce POM pour pouvoir le comparer avec le POM tri-anion $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$. En effet, ce POM est octa chargé, sa composition atomique et sa taille sont différentes du POM tri-anion de Keggin. Par ailleurs, il a été montré que cette espèce dititanium était plus active que le phosphotungstate de type Keggin dans des réactions d'oxydation d'alcènes et d'alcools. [17]

Dans les mêmes conditions que pour le tri-anion de Keggin (**POM1**), le **POM2** a été associé au gemini 16-2-16 tartrate à différentes concentrations, et les nanostructures obtenues ont été étudiées par TEM et CD. Etant donné que la première approche qui consiste à ajouter le POM à un gel organique déjà formé n'a pas donné de résultat convaincant avec le **POM1**, nous nous sommes intéressés qu'à la deuxième méthode, qui consiste à dissoudre le POM et l'amphiphile avant la formation du gel. Dans ce cas, le POM est introduit dans les nanostructures pendant l'organisation supramoléculaire de l'amphiphile. En effet, avec cette approche, nous avons pu voir une induction de chiralité des nanostructures chirales vers le **POM1**.

Différentes concentrations (0.1%, 1%, 3%, 5%, et 10% mol) du polyanion ($[Ti_2(OH)_2As_2W_{19}O_{67}(H_2O)]^{8-}$) ont été mélangées avec le gemini 16-2-16 tartrate, et les différents échantillons ont été analysés. Les images présentées dans la Figure 5.22 montrent une évolution du milieu aqueux en fonction de la quantité de **POM2**. Comme dans le cas du

POM1, on observe une précipitation lorsque la concentration de POM augmente dans mais avec moins d'agrégats formés (Figure 5.22).

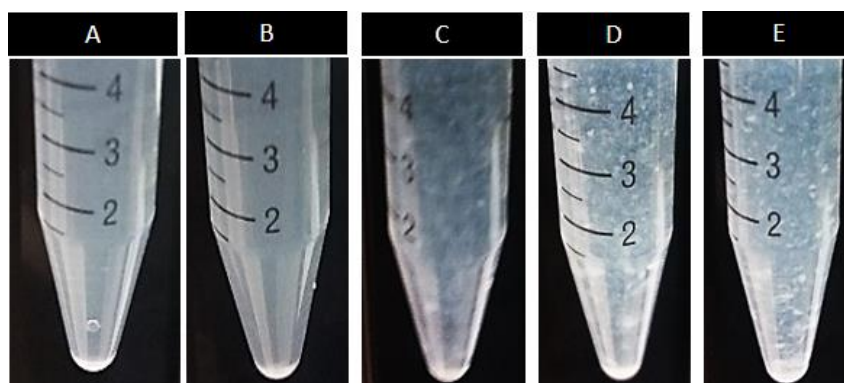


Figure 5.22. Photos des mélanges du gemini 16-2-16 (*L*)-tartrate avec différents pourcentages molaires de $K_8[Ti_2(OH)_2As_2W_{19}O_{67}(H_2O)]$, (tube A : 0.1%, tube B : 1%, tube C : 3%, tube D : 5%, tube E : 10%).

4.2.2.1. Etude de la morphologie des nanostructures formées à différentes concentrations du POM2

Afin d'étudier l'influence du POM sur l'auto-assemblage du gemini 16-2-16 (*L*)- ou (*D*)-tartrate, les échantillons préparés en présence de différents pourcentages molaires de **POM2** ont été suivis par TEM après 6h et 24h d'incubation.

La Figure 5.23 montre l'évolution des nanostructures obtenues par auto-assemblage en fonction des pourcentages molaires de **POM2**, après 6h d'incubation à 20°C.

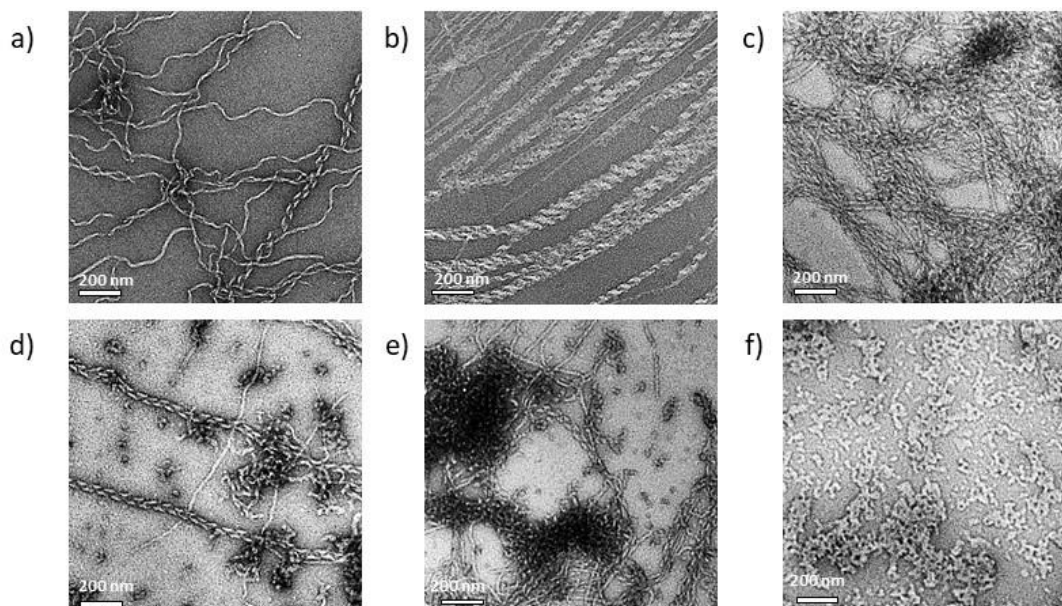


Figure 5.23. Images TEM des mélanges gemini 16-2-16 (*L*)-tartrate et **POM2** après 6h d'incubation à 20°C en présence de a) 0% de **POM2**, b) 0.1% mol de **POM2**, c) 1% mol de **POM2**, d) 3% mol de **POM2**, e) 5% mol de **POM2**, f) 10% mol de **POM2**.

En absence de POM, nous observons majoritairement des nanorubans avec quelques nanohélices (Figure 5.23.a). L'ajout de 0.1% mol de **POM2** conduit à une augmentation du taux des nanohélices évaluée à 44% (Figure 5.23.b). Avec 1% de POM, un mélange de nanohélices et de nanorubans est également observé. A partir de 3% mol de POM, nous avons moins de structures hélicoïdales, et plus de rubans de courte taille mais également des structures de forme sphérique et non définie (Figure 5.23.d,e). Ce résultat comme dans le cas du **POM1**, serait dû à l'échange d'anion entre le POM et le tartrate, qui conduit à une organisation supramoléculaire différente lorsque la quantité de POM augmente, et empêchant l'évolution chirale des auto-assemblages de l'amphiphile. En présence de 10% de **POM2**, nous n'observons que des rubans de courte taille et des agrégats de structure non défini (Figure 5.23.f).

Xin et al. ont étudié l'association d'un amphiphile gemini à base d'imidazole sous forme de liquide ionique avec le POM de Preyssler ($K_{12.5}Na_{1.5}[NaP_5W_{30}O_{110}] \cdot 15H_2O$), et ont obtenu des nanostructures 3D suite à des interactions ioniques et des liaisons d'hydrogène entre le POM et l'amphiphile. [18] Les images TEM et SEM de ces nanostructures montrent qu'ils sont sous forme d'agrégats plus ou moins similaires aux agrégats obtenus avec notre système en présence de 10% de $K_8[Ti_2(OH)_2As_2W_{19}O_{67}(H_2O)]$.

Les images TEM de gels obtenues après 24h d'incubation à différentes concentrations de **POM2** et de gemini 16-2-16 (*L*)-tartrate dans l'eau sont présentées dans la Figure 5.24.

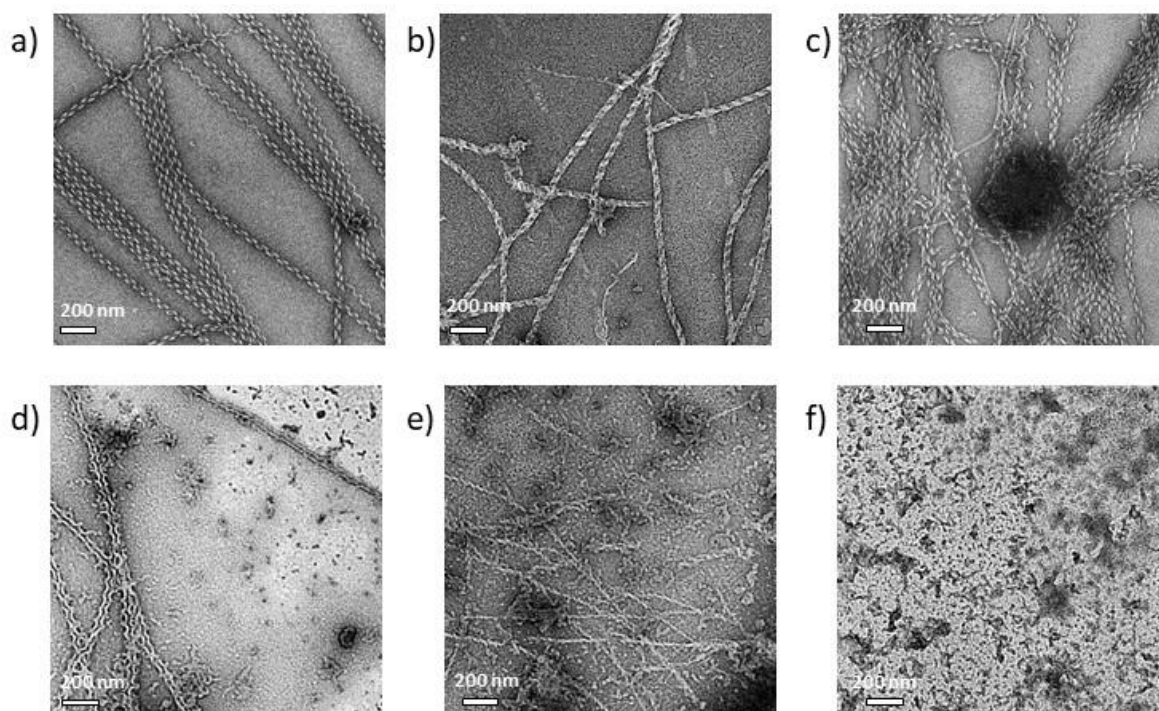


Figure 5.24. Images TEM des mélanges gemini 16-2-16 (*L*)-tartrate et **POM2** après 24h d'incubation à 20°C avec a) 0%**POM2**, b) 0.1% mol de **POM2**, c) 1% mol de **POM2**, d) 3% mol de **POM2**, e) 5% mol de **POM2**, f) 10% mol de **POM2**. (Contrastant : acétate d'uranyle)

Avec 0.1 et 1% mol de POM, on observe majoritairement la formation des hélices. Dans ces conditions, les rubans continuent leur évolution vers la formation des hélices. Avec 3% de POM, on observe des hélices avec quelques structures sphériques, et probablement quelques rubans de courte taille (Figure 5.24.d). Avec 5% de POM, on observe plus de rubans de tailles variables (Figure 5.24.e). A 10% de POM, on observe des structures pas très définies, qui pourraient être des agrégats de rubans de courte taille (Figure 5.24.f). Ces résultats montrent clairement l'effet du POM sur l'organisation supramoléculaire de l'amphiphile dans l'eau. Une certaine quantité de POM n'empêche pas l'organisation supramoléculaire chirale de l'amphiphile, alors qu'à une concentration élevée, la substitution des anions tartrates par les anions POM va défavoriser cette organisation chirale et conduire à des nano-objets de morphologie variable.

Pour mettre en évidence la présence des unités **POM2** dans la structure des nano-objets obtenus, les analyses TEM ont été effectuées sans ajout de l'agent de contraste (l'acétate d'uranyle).

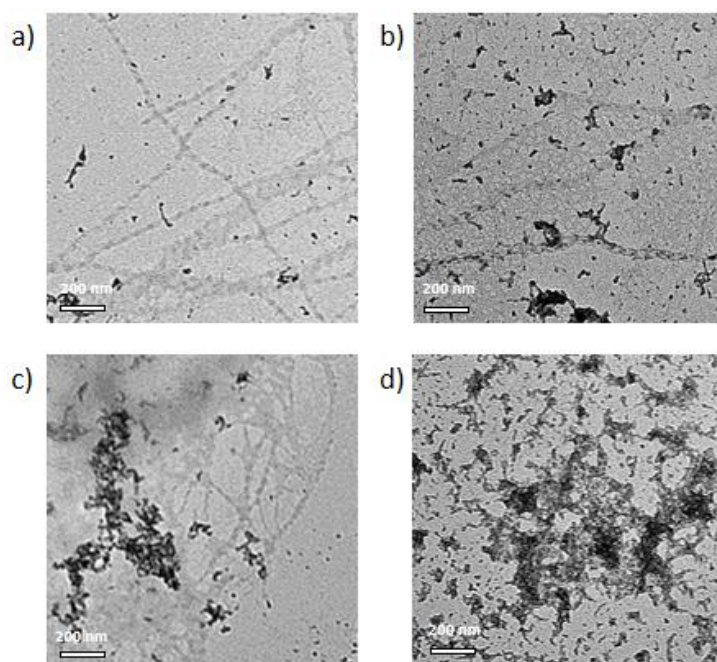


Figure 5.25. Images TEM des gels formés avec le gemini 16-2-16 (*L*)-tartrate et le **POM2** (1%, 3%, 5% et 10% mol) dans l'eau, après 6h d'incubation à 20°C, et sans agent de contraste.

Les images présentées à la Figure 5.25 montrent qu'avec un pourcentage en POM de 1% à 5%, nous observons clairement les structures hélicoïdales, due à la présence du POM, composé de tungstène et de titane, des métaux lourds qui apportent le contraste nécessaire pour la visualisation de ces nano-objets en TEM. Ce résultat met en évidence la présence du **POM2** dans ces organisations supramoléculaires. Les anions **POM2** ayant remplacés quelques anions tartrates, sont fixés par liaisons électrostatiques aux cations gemini, pour donner les hybrides

NANOPOM correspondants (Figure 5.25.a-c). Lorsque le pourcentage du POM est 10%, on observe également les nano-objets obtenus (rubans de courte taille et agrégats de structure non définie), indiquant la présence du POM dans leur structure (Figure 5.25.d).

4.2.2.2. Comparaison des propriétés des NANOPOM préparés par association du gemini 16-2-16 tartrate et $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ (POM1) et $[Ti_2(OH)_2As_2W_{19}O_{67}(H_2O)]^{8-}$ (POM2) dans l'eau

Les études effectuées dans le cas du **POM1** montrent que ce dernier accélère la formation des nano-objets par auto-assemblage des amphiphiles. Cependant, à partir d'une certaine quantité de POM, l'évolution des nanostructures va être stoppée, à cause de la perturbation de l'organisation supramoléculaire du système par le POM, qui va prendre la place des anions tartrates sur l'amphiphile. Une variété de morphologies est obtenue, des rubans, des hélices, des rubans de courte taille et des structures sphériques, en fonction de la quantité de POM. Des résultats semblables sont obtenus avec le **POM2**. Dans les deux cas les hélices obtenues ont respectivement des diamètres de 36.1 ± 2 nm (**POM1**), et 35.7 ± 3 nm (**POM2**), et des pas d'hélicité de 66.5 ± 2.5 avec le **POM1**, et 66.7 ± 3.2 avec le **POM2**. Ces résultats indiquent qu'il n'y a pas d'effet du POM sur la taille des nanostructures obtenues. A 10% de POM on observe des structures sphériques dans le cas du **POM1**, alors que des agrégats de rubans de courte taille et de structures non définie sont obtenus dans le cas du **POM2**. Il y a des différences de structure et de charge entre ces deux POMs, qui pourraient avoir un effet sur l'organisation supramoléculaires des amphiphiles. En effet, il est connu dans la littérature que la charge, la taille et la nature du POM peuvent influencer l'organisation supramoléculaire des amphiphiles par auto-assemblage [7, 11, 19].

Wu et al. ont étudié l'effet de la variation de charge des POMs sur l'auto-assemblage d'une molécule amphiphile dendritique, en présence de quatre POMs ayant une composition chimique et des charges différentes. L'association d'un POM avec 4 ou 5 charges négatives avec l'amphiphile dendritique conduit à des structures sphériques, alors qu'avec un POM ayant plus de 7 charges anioniques, ces structures ne sont plus observées, car le nombre de cations dendritiques autour du POM augmente [19]. Dans notre système, l'augmentation de la quantité de POM conduit au remplacement de la source de chiralité (l'anion tartrate) ce qui défavorise l'auto-assemblage du gemini en nanofibres et conduit à des structures sphériques ou indéfinies selon le type de POM utilisé.

4.2.2.3. Etude des propriétés optiques des nanostructures à base du $K_8[Ti_2(OH)_2As_2W_{19}O_{67}(H_2O)]$

Les hybrides organiques NANOPOM à base de gemini 16-2-16 (*L*)-tartrate et de différentes quantités de **POM2** ont été étudiés par CD afin d'évaluer l'induction de chiralité sur le POM $K_8[Ti_2(OH)_2As_2W_{19}O_{67}(H_2O)]$. Le spectre UV-Vis du **POM2** dans l'eau montre deux bandes d'absorption à 194 nm et 260 nm. Nous observons les mêmes bandes pour les spectres UV des mélanges gemini 16-2-16 (*L*)-tartrate **POM2**, avec une augmentation des bandes d'absorption, notamment celle à 260 nm lorsque la quantité de POM augmente dans le milieu réactionnel (Figure 5.26.b).

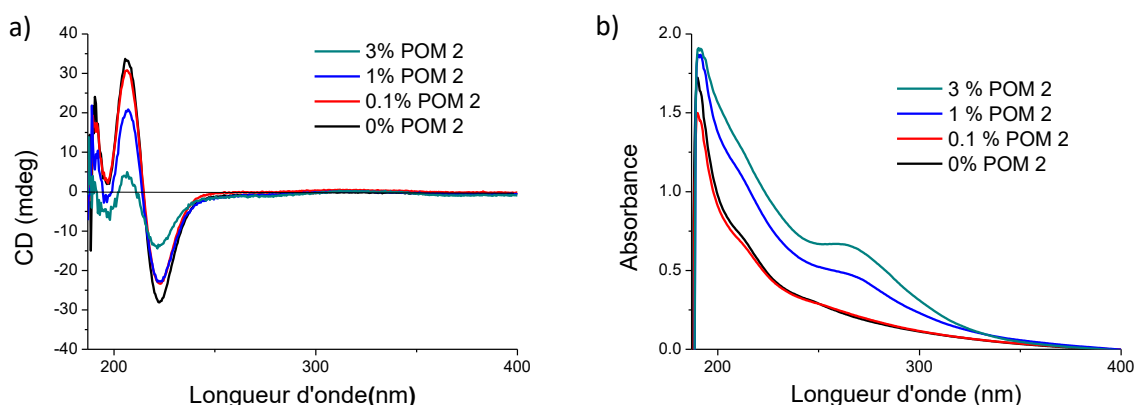


Figure 5.26. Spectre a) CD b) UV des mélanges gemini 16-2-16 (*L*)-tartrate **POM2**.

Pour les spectres CD on observe, comme dans le cas du **POM1**, une diminution des deux bandes positive et négative à 206 et 222 nm, caractéristiques de l'auto-assemblage chiral du gemini tartrate dans l'eau, lorsque le pourcentage de POM augmente (Figure 5.26.a). Cette évolution du signal CD en fonction de la quantité de POM met en évidence l'échange des anions tartrates par les anions POMs, et une interaction électrostatique entre le POM et l'amphiphile gemini. La présence du POM dans cette organisation supramoléculaire serait à l'origine des modifications observées lors de l'évolution des assemblages supramoléculaires. Contrairement au **POM1**, nous n'observons pas une induction de chiralité significative des nanostructures chirales vers le **POM2**. En effet, le signal CD correspondant au **POM2** n'est pas visible sur les spectres des hybrides NANOPOM. Il est à noter que, les résultats obtenus avec le gemini 16-2-16 (*L*)-tartrate sont également obtenus avec son énantiomère gemini 16-2-16 (*D*)-tartrate dans les mêmes conditions, mais avec des spectres de forme et signe opposés comme indiqué sur la Figure 5.27. Ces spectres CD sont images l'un de l'autre à travers un miroir.

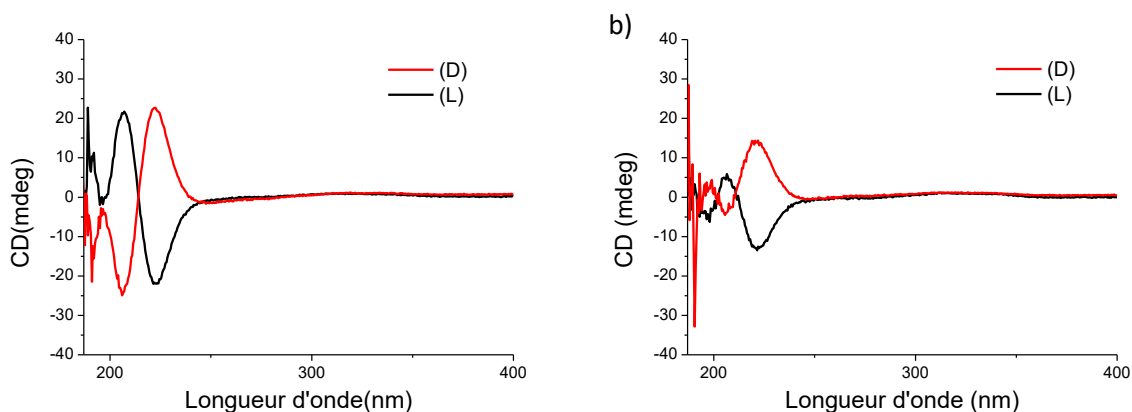


Figure 5.27. Spectres CD des gemini 16-2-16 (*L*)- et (*D*)-tartrate après 6h d'incubation à 20°C en présence de **POM2** : a) 1% mol de **POM2** et b) 3% mol de **POM2**.

La différence de charge et de taille entre le **POM1** $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ et le **POM2** $[\text{Ti}_2(\text{OH})_2\text{As}_2\text{W}_{19}\text{O}_{67}(\text{H}_2\text{O})]^{-8}$ pourrait expliquer l'absence d'induction de chiralité dans le cas du **POM2**. En effet, la substitution des tartrates par ce polyanion pourrait conduire à une perturbation plus rapide de la structure chirale et donc de la perte de chiralité. Dans le cas du **POM1**, 3 espèces tartrates sont remplacées par 2 espèces POM, ce qui conduit à des arrangements supramoléculaires contenant des anions tartrates à proximité des anions POM, le même cation gemini pourrait donc avoir des anions POM et des anions tartrates et cela peut aider au transfert de chiralité vers les POM. Dans le cas du **POM2**, un polyanion peut remplacer 4 espèces tartrates. Par ailleurs, si le **POM2** est associé à un gemini la probabilité que ce dernier soit associé en même temps à des anions tartrates est faible, pour de raisons électroniques et stériques, ce cas est défavorable au transfert de chiralité. Tous ces facteurs, ainsi que la faible quantité de POM utilisée peuvent réduire considérablement les chances d'une induction asymétrique vers le POM. Ces résultats montrent que le **POM1** (petit anion) serait le plus adapté pour la recherche d'une induction de chiralité à partir d'une organisation supramoléculaire chirale.

5. Evaluation des systèmes catalytiques à base de POM1

Les NANOPOM à base du POM trianionique $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ (**POM1**) ont été testés en catalyse d'oxydation des sulfures dans l'eau. Nous avons choisi d'utiliser les conditions dans lesquelles le gemini 16-2-16 tartrate est mélangé à 1% mol de **POM1**, car c'est dans ces conditions que nous commençons à observer une induction de chiralité vers le POM, et les images TEM montrent bien la présence de nanorubans et nanohélices.

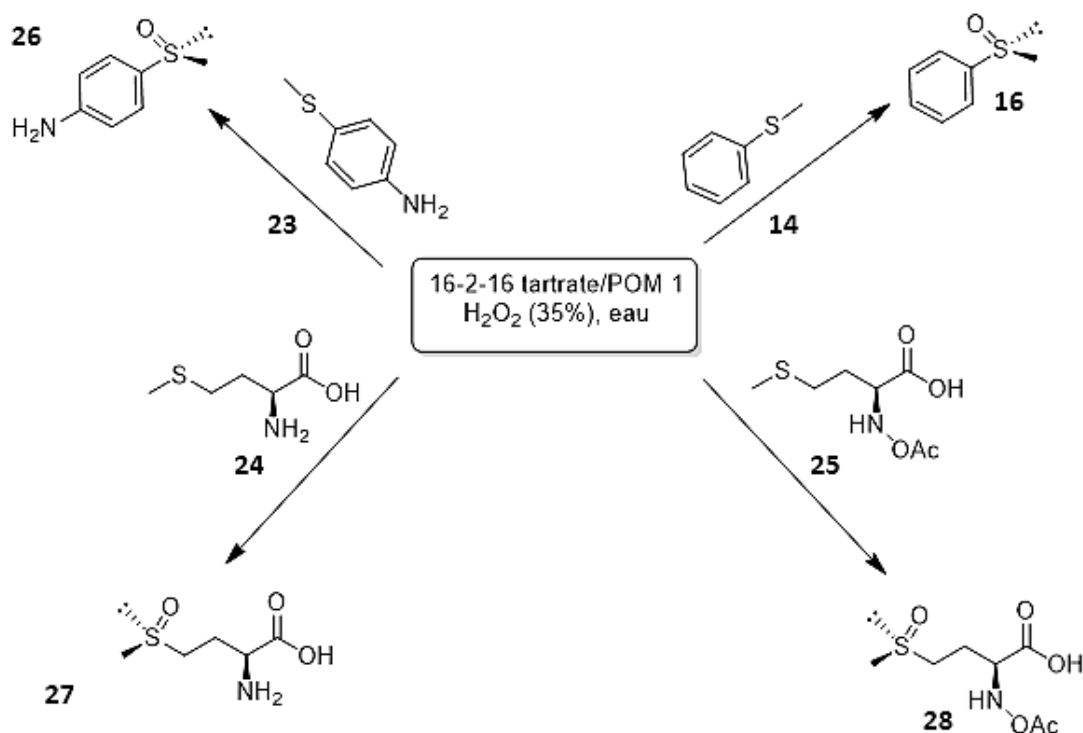


Schéma 5.1. Oxydation catalytique des sulfures (oxydant : H_2O_2 ; catalyseur : hybrides organiques NANOPOM à base de 16-2-16 (*L*)- ou (*D*)-tartrate et **POM1**).

Quatre substrats ont été testés pour ces expériences catalytiques, le thioanisole **14**, le 4-méthylethylaniline **23**, la *L*-méthionine **24** et le N-acétyl-*L*-méthionine **25**. Ces molécules sont oxydées par le peroxyde d'hydrogène (35%) dans l'eau, en présence des hybrides organiques NANOPOM chiraux. (Schéma 5.1) Les conditions de réaction sont les suivantes : 0.1% mol de catalyseur par rapport aux sulfures, composé d'un mélange de 10 mM de gemini 16-2-16 (*L*)- ou (*D*)-tartrate et 0.1 mM de **POM1** dans 1ml d'eau milli-Q, incubation du milieu réactionnel pendant 24h à 20°C, puis ajout du substrat correspondant et enfin de l'oxydant.

5.1. Oxydation des substrats apolaires

Cette réaction est effectuée dans les conditions décrites précédemment. La cinétique de la réaction est suivie par RMN ^1H suite à la disparition du signal (CH_3S) du substrat et l'apparition du signal correspondant au CH_3SO .

Le thioanisole **14** est généralement oxydé à température ambiante pour donner le sulfoxyde correspondant, et les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 5.1.

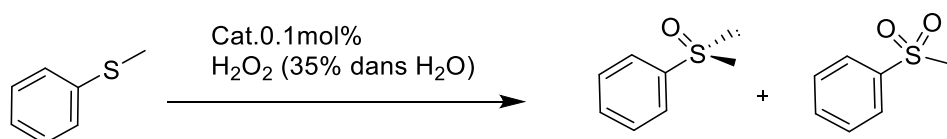


Schéma 5.2. Oxydation du thioanisole par les hybrides NANOPOM.

Le système catalytique 16-2-16 (*L*)-tartrate/**POM1** oxyde sélectivement le thioanisole **14** en sulfoxyde **16** avec une conversion de 84% après 5h (Tableau 5.1, entrée 2). Un résultat similaire est obtenu avec l'énantiomère (*D*)-tartrate (Tableau 5.1, entrée 3). En absence de POM (Tableau 5.1, entrée 1) la réaction est très lente, avec 15% de sulfoxyde formé après 5h. Malgré la sélectivité pour la formation du sulfoxyde, aucune énantiosélectivité significative n'a été observée dans les conditions de réaction utilisées. La faible solubilité des substrats dans l'eau peut être à l'origine de la faible réactivité de ces systèmes catalytiques dans ces conditions, mais elle évite la peroxydation, étant donné que le substrat et le catalyseur sont dans des milieux différents.

Tableau 5.1. Oxydation du thioanisole à 25°C avec H₂O₂.^[a]

Entrée	Catalyseur	Temps [h]	Sulfoxydes [%] ^b	Sulfones [%] ^b
1	16-2-16 (<i>L</i>)-tartrate	5	15	0
2	16-2-16 (<i>L</i>)-tartrate/POM1	5	84	0
3	16-2-16 (<i>D</i>)-tartrate/POM1	5	81	0

[a] POM 1 équivalent, substrat 1000 équivalents, H₂O₂ 1100 équivalents, eau : 1ml. [b] la conversion est déterminée par comparaison de l'intensité relative des signaux.

Afin d'évaluer l'effet de la température sur la réaction d'oxydation avec ce système catalytique, le thioanisole a été oxydé à 4°C dans les mêmes conditions. En effet, il est connu que la baisse de température peut être favorable à l'énantiosélectivité [20]. Comme indiqué sur le tableau 5.2 la baisse de température ralentie la cinétique d'oxydation du thioanisole avec les systèmes catalytiques 16-2-16 (*L*)- et (*D*)-tartrate/POM1 (Tableau 5.2 entrées 1 et 2). Après 24h de réaction, entre 20 et 33% de sulfoxyde **16** sont obtenu, sans aucune trace de sulfone. Plus intéressant des excès énantiomérique (*ee*) entre 4.5 et 6.6% sont obtenus avec l'énantiomère (*L*), et 1% seulement pour l'énantiomère (*D*) (Tableau 5.2). Dans le cas du 4-méthyle thioaniline, la réaction est plus rapide, avec une conversion de 31% en sulfoxyde **26** après 2h, et 61% après 4h. Cependant, aucune énantiosélectivité significative n'est observée avec ce substrat. La présence du groupe amine pourrait expliquer cette différence de réactivité entre le thioanisole et la 4-méthyle thioaniline. En effet, le substrat **23** peut interagir avec le POM par liaisons faibles et possède une solubilité dans l'eau supérieure à celle du thioanisole. Ces facteurs sont favorables à la cinétique de réaction, mais apparemment pas pour l'énantiosélectivité.

Tableau 5.2. Oxydation des sulfures à 4°C dans l'eau avec H₂O₂.^[a]

Entrée	Substrat	Catalyseur	Temps [h]	Sulfoxydes [%] ^[b]	ee [%] ^[c]
1	Thioanisole	16-2-16 (L)-tartrate/POM1	24	33	4.5
			48	97	6.6
2	Thioanisole	16-2-16 (D)-tartrate/POM1	24	20	1
3	4-méthyle thioaniline	16-2-16 (L)-tartrate/POM1	2	31	-
			4	61	-

[a] POM 1 équivalent, substrat 1000 équivalents, H₂O₂ 1100 équivalents, eau : 1ml. [b] la conversion est déterminée par comparaison de l'intensité relative des signaux. [c] ee déterminé par HPLC chirale.

Malgré les excès énantiomériques très modestes, ces résultats préliminaires montrent que des systèmes supramoléculaires à base de POM et des nanostructures organiques chirales peuvent oxyder les sulfures avec une énantiosélectivité. Le **POM1** introduit dans des nanohélices organiques permet d'oxyder le thioanisole avec une énantiosélectivité de 7%. Ce résultat permet d'envisager de construire des systèmes beaucoup plus sélectifs. Contrairement aux systèmes à base de supports de silice inorganiques, les systèmes hybrides préparés à partir de nanostructures organiques et du **POM1** oxydent le thioanisole avec une énantiosélectivité.

• Etude de la stabilité des hybrides NANOPOM dans le milieu catalytique

Il est bien connu que les systèmes auto-assemblés organiques sont sensibles à leur environnement, contrairement aux systèmes inorganiques stabilisés par la silice. Pour évaluer la stabilité des hybrides NANOPOM pendant la réaction catalytique, le système 16-2-16 (L)-tartrate/POM1 a été étudié par TEM tout au long de la réaction d'oxydation du thioanisole et du 4-méthyle thioaniline, respectivement.

Tout d'abord, les structures hélicoïdales gemini 16-2-16 (L)-tartrate, en absence de POM, ont été étudiées dans la réaction d'oxydation du thioanisole dans l'eau à température ambiante.

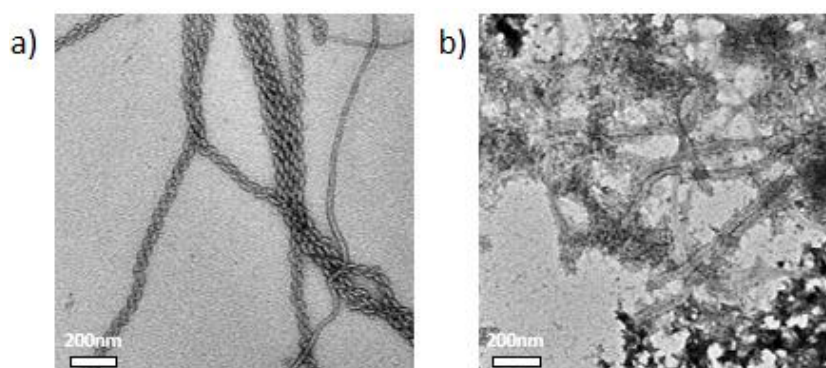


Figure 5.28. Images TEM des nanohélices et nanorubans formés à partir du gemini 16-2-16 (L)-tartrate (C=10 mM) dans l'eau a) avant la réaction d'oxydation du thioanisole, b) après 6h d'oxydation du thioanisole à 25°C.

Les images TEM des hybrides avant la réaction (Figure 5.28.a) et après 6h de réaction (Figure 5.28.b) montrent que ces structures évoluent vers la formation de nanotubes.

En présence du POM (système 16-2-16 (*L*)-tartrate/POM1) et dans les mêmes conditions, nous observons également l'évolution des nanohélices (Figure 5.29.a) vers la formation des nanotubes, mais avec plus de dégradation (Figure 5.29.b). Lorsque la réaction est effectuée à 4°C, nous notons une évolution similaire des nanohélices vers les nanotubes, mais avec moins de structures dégradées (Figure 5.29.c). Dans le cas de l'oxydation du 4-méthyle thioaniline **23**, après 4h de réaction, nous observons une évolution des nanohélices vers la formation de nanostructures sphériques (Figure 5.29.d). Dans ce cas, le substrat aminé peut se comporter comme ligand et entrer en compétition avec les cations amphiphiles, ce qui désorganiserait l'auto-assemblage supramoléculaire des gemini tartrates. Ces résultats mettent en évidence la très grande sensibilité des nanostructures organiques, d'où l'intérêt de les stabiliser par des polymères de silice par exemple, si on veut les utiliser en catalyse. La faible énantiosélectivité observée dans ce cas pourrait s'expliquer par la désorganisation du système catalytique qui perd ainsi ses propriétés chirales dans ce milieu réactionnel. En effet, on observe clairement la formation des nanotubes ou de nanostructures sphériques achirales, tout au long de la réaction catalytique. Il est intéressant de noter que ce milieu réactionnel accélère la transformation des hélices en nanotube, car il faut normalement 5 jours pour observer les nanotubes dans un processus d'auto-assemblage de gemini 16-2-16 (*L*)- ou (*D*)-tartrate dans l'eau.

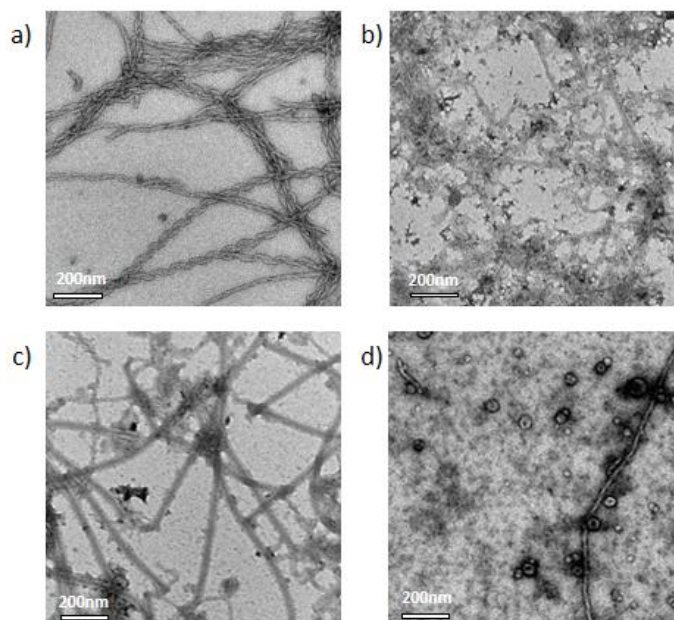


Figure 5.29. Images TEM des nanostructures du système catalytique 16-2-16 (*L*)-tartrate/POM1 dans l'eau a) avant la réaction catalytique b) après 6h de réaction d'oxydation du thioanisole à 25°C, c) 48h après la réaction à 4°C ; et d) 4h après l'oxydation du 4-méthyle thioaniline à 4°C.

5.2. Oxydation des substrats polaires, solubles dans l'eau

Nous nous sommes ensuite intéressés à l'oxydation de deux substrats solubles dans l'eau, la *L*-méthionine **24** et le N-acétyl-*L*-méthionine **25**, en utilisant le système catalytique 16-2-16 (*L*)-tartrate/POM1 dans les mêmes conditions. Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau 5.3.

Tableau 5.3. Oxydation de la *L*-méthionine et N-acétyl-*L*-méthionine dans l'eau avec H₂O₂.^[a]

Entrée	Substrat	Catalyseur	Température °C	Temps [min]	Sulfoxydes [%] ^b	<i>ed</i> [%] ^c
1	<i>L</i> -méthionine	-	25	30	63	8
2	<i>L</i> -méthionine	16-2-16 (<i>L</i>) tartrate	25	30	64	8
3	<i>L</i> -méthionine	16-2-16 (<i>L</i>) tartrate/ POM1	25	30	68	11
4	<i>L</i> -méthionine	16-2-16 (<i>L</i>) tartrate/ POM1	4	30	55	11
5	N-acétyl- <i>L</i> -méthionine	16-2-16 (<i>L</i>) tartrate/ POM1	4	30	56	-

[a] POM 1 équivalent, substrat 1000 équivalents, H₂O₂ 1100 équivalents, eau : 1ml. [b] la conversion est déterminée par comparaison de l'intensité relative des signaux en RMN ¹H.[c] l'excès des diastéréoisomères a été déterminé par RMN ¹H.

L'oxydation de la *L*-méthionine **24** en absence de catalyseur à température ambiante conduit à la formation de 63% de sulfoxyde **27** après 30 min de réaction (Tableau 5.3, entrée 1). En présence de gemini 16-2-16 (*L*)-tartrate, nous obtenons le même résultat qu'en absence de surfactant (Tableau 5.3, entrée 2). En revanche, en présence de POM, (système catalytique 16-2-16 (*L*)-tartrate/POM1), nous notons une légère augmentation de la cinétique de réaction, avec 68% de sulfoxyde obtenu en 30 min (Tableau 5.3, entrée 3). L'oxydation de la *L*-méthionine conduit à la formation d'un mélange de deux diastéréoisomère : la *L*-méthionine-(*R*)-sulfoxyde et la *L*-méthionine-(*S*)-sulfoxyde. Toutes les tentatives pour déterminer l'énantiosélectivité de cette réaction par HPLC n'ont rien données d'exploitable. En effet, toutes les conditions étudiées avec nos colonnes chirales n'ont pas permis de séparer ces composés. Ces études ont donc été effectuées par RMN ¹H, car les diastéréoisomères peuvent être distingués par cette technique en suivant les signaux correspondant au groupe CH₂SO du sulfoxyde.[21] Pour cela, les produits de réaction d'oxydation ont été analysés par RMN ¹H et RMN ¹³C. Le spectre RMN ¹³C (Figure 5.30) montre 4 paires de signaux correspondants aux deux sulfoxydes diastéréoisomères.

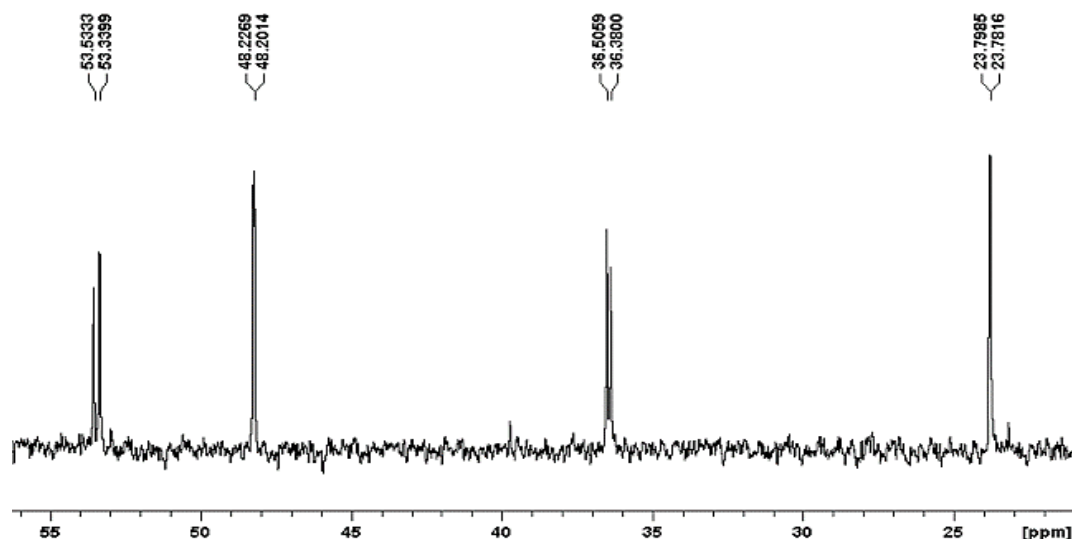


Figure 5.30. Spectre RMN ^{13}C du mélange de diastérisomère *L*-méthionine-(*S*)-sulfoxyde et *L*-méthionine-(*R*)-sulfoxyde (400MHz).

En RMN ^1H (700MHz), le spectre montre la présence de deux triplets à 3.75 et 3.85 ppm qui se chevauchent partiellement, et qui sont attribués aux protons du groupe $-\text{CH}-\text{NH}_2$ des produits. Le dédoublement de ces signaux met bien en évidence la présence de deux diastérisomères. Par ailleurs, un ensemble de trois multiplets attribués aux protons des groupes CH_2SO est également observé entre 2.8 et 3.1 ppm avec un rapport 1:2:1. (Figure 5.31).

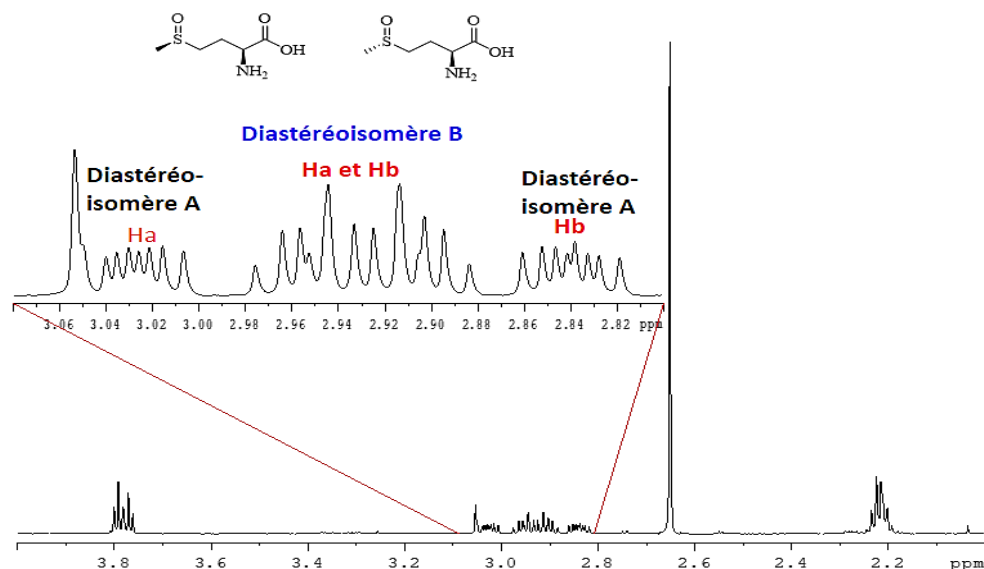


Figure 5.31. Spectre RMN ^1H de l'oxydation de la *L*-méthionine en sulfoxyde correspondant par le système catalytique 16-2-16 (*L*)-tartrate /POM 1 (700MHz).

Des expériences RMN $^1\text{H}-^1\text{H}$ COSY (correlation spectroscopy) et $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ HSQC (Heteronuclear single-quantum correlation spectroscopy) ont également été effectuées pour identifier les couplages entre les protons du CH_2 des sulfoxydes d'une part et le couplage carbones/protons d'autre part. Les spectres présentés à la Figure 5.32 montrent que les deux

multiplets centrés à 2.84 et 3.03 ppm correspondent aux protons Ha et Hb du CH₂ d'un diastéréoisomère nommé **A**, et les deux groupes de signaux centrés à 2.93 ppm correspondent aux deux protons de l'autre diastéréoisomère nommé **B**, (Figure 5.32). L'intégration de ces signaux permet de déterminer la proportion de chacun des diastéréoisomères **A** et **B**. Les résultats obtenus montrent que nous obtenons un maximum d'excès diastéréomérique de 11% avec le système 16-2-16 (*L*)-tartrate/POM1 pour l'oxydation de la *L*-méthionine à température ambiante (Tableau 5.3, entrée 3). Nous observons une diminution de la cinétique de réaction lorsqu'on baisse la température de réaction. En revanche, nous n'observons pas de modification au niveau de l'énantiosélectivité.

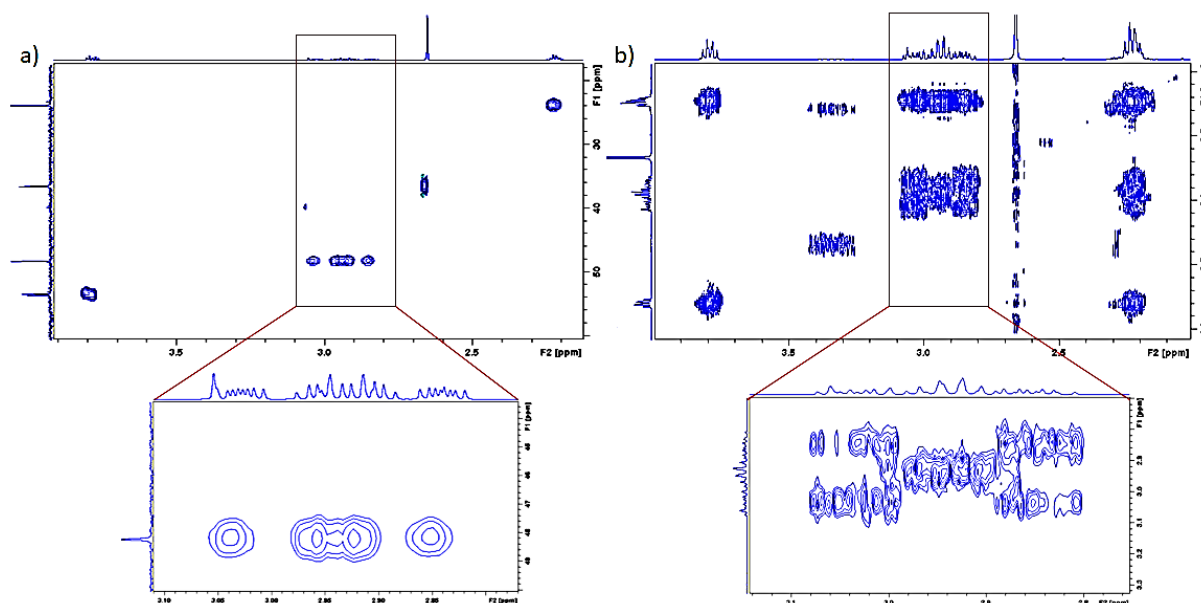


Figure 5.32. Spectres a) ^1H - ^{13}C HSQC et b) ^1H - ^1H COSY du mélange des diastéréoisomères *L*-méthionine sulfoxyde suite à l'oxydation en présence du 16-2-16 (*L*)-tartrate /POM1 en tant que catalyseur (Tableau 5.3).

Il est à noter qu'en absence ou en présence de gel obtenu par auto-assemblage du 16-2-16 (*L*)-tartrate dans l'eau, sans le POM, nous obtenons un excès de diastéréoisomère de 8%. (Tableaux 5.3, entrée 1,2) Ce résultat montre qu'un *ed* est également obtenu dans l'oxydation de la *L*-méthionine sans le catalyseur POM.

Dans le cas de l'oxydation de la *N*-acétyl-*L*-méthionine **25**, nous n'avons pas pu déterminer l'*ed* par RMN ^1H car le spectre obtenu ne distingue pas les deux diastéréoisomères. Les deux multiplets se chevauchent partiellement entre 2.8 et 3 ppm, et donc il est difficile de les intégrer séparément. Ce résultat est confirmé par le spectre HSQC de la Figure 5.33.

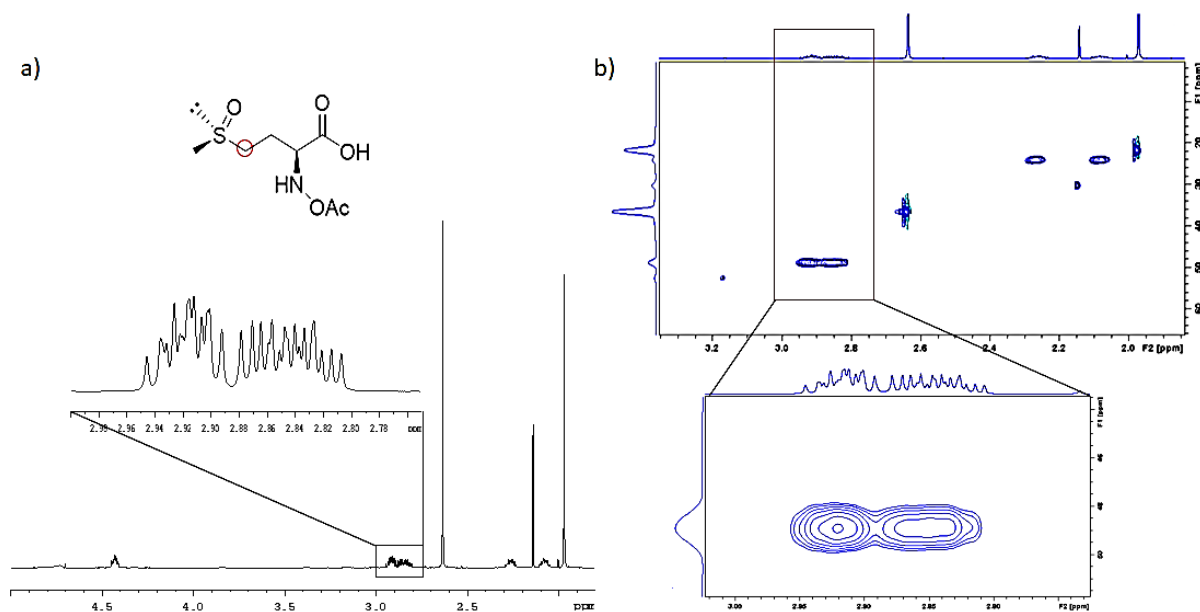


Figure 5.33. Spectres a) RMN ^1H et b) ^1H - ^{13}C HSQC du mélange des diastéréoisomères N-acétyl-*L*-méthionine sulfoxyde après oxydation du sulfure correspondant en présence du système 16-2-16 (*L*)-tartrate/POM1.

- **Etude de la stabilité des hybrides NANOPOM dans le milieu réactionnel.**

Afin de mettre en évidence l'influence de la *L*-méthionine sur les nanostructures, les hybrides NANOPOM ont été analysés par TEM tout au long de la réaction de catalyse. Les images obtenues sont présentées dans la Figure 5.34. Le gemini 16-2-16 (*L*)-tartrate forme un mélange de nanorubans et de nanohélices avant la réaction d'oxydation (Figure 5.34.a). En présence de *L*-méthionine, nous observons des rubans de petites taille due à la décomposition des nanostructures (Figure 5.34.b). Le même comportement est observé lorsque le système catalytique 16-2-16 (*L*)-tartrate/POM1 est utilisé dans la réaction d'oxydation (Figure 5.34.d). Ce résultat indique que la *L*-méthionine a une influence sur la formation et la stabilité des nanostructures, en présence ou en absence du POM. En revanche, l'oxydation de la N-acétyl-*L*-méthionine montre une stabilité des nanostructures tout au long de la réaction. Les images TEM des hybrides NANOPOM obtenus montrent des nanorubans après la réaction d'oxydation (Figure 5.34.e-f) Ce résultat est probablement dû à la protection de la fonction amine par le groupe acétyl, ainsi, l'amine ne perturbe plus l'organisation chirale du catalyseur.

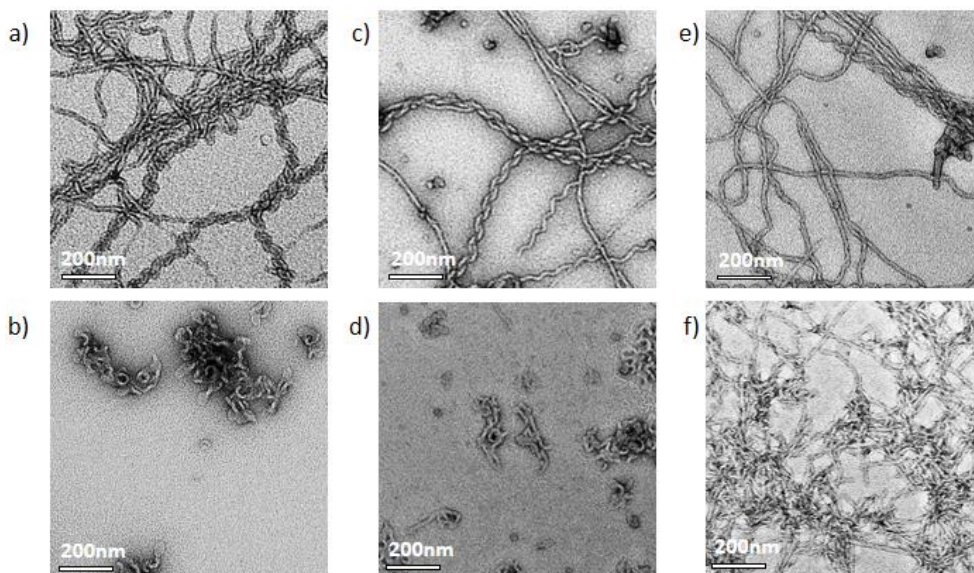


Figure 5.34. Images TEM du a) gel 16-2-16 (*L*)-tartrate avant la catalyse b) gel 16-2-16 (*L*)-tartrate lors de l'oxydation de la *L*-méthionine, c) 16-2-16 (*L*)-tartrate/POM1 avant la catalyse d) 16-2-16 (*L*)-tartrate/POM1 lors de l'oxydation de la *L*-méthionine, e) 16-2-16 (*L*)-tartrate/POM1 avant l'oxydation de N-acétyl-*L*-méthionine, f) 16-2-16 (*L*)-tartrate/POM1 lors de l'oxydation de N-acétyl-*L*-méthionine.

Les études présentées dans cette partie montrent que le système 16-2-16 (*L*)-tartrate/POM1 oxyde la *L*-méthionine avec une énantiosélectivité de 11%, mais ce catalyseur (hybrides organiques NANOPOM) est sensible au milieu réactionnel et notamment à la structure du substrat, et c'est peut-être la raison d'une aussi faible énantiosélectivité.

6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté la préparation de nouveaux systèmes hybride organique NANOPOM hélicoïdaux à partir de gemini 16-2-16 tartrate et de POM. Dans la première partie, nous avons présenté quelques exemples mettant en évidence l'importance du POM dans la formation des auto-assemblages hélicoïdaux.

Ensuite, dans la deuxième partie nous avons présenté l'étude de l'organisation supramoléculaire de gemini 16-2-16 (*L*)- ou (*D*)-tartrate dans l'eau. La morphologie de ces auto-assemblages étant mise en évidence par TEM, et la chiralité confirmée par CD.

La troisième partie du chapitre présente la préparation des hybrides organiques NANOPOM dans l'eau selon deux approches. La première (approche 1) consiste à associer le POM de Keggin ($\text{Na}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) aux nanorubans organiques après la formation de ces derniers et à étudier la stabilité des systèmes formés en fonction du pourcentage de POM. Les échantillons réalisés à différentes concentrations de POM ont été analysés par TEM et par CD. Nous avons prouvé que l'ajout d'une faible quantité de POM n'affecte pas la morphologie des nanorubans et

n'empêche pas l'évolution des nanostructures vers la formation de nanohélices. Par contre, l'ajout d'une grande quantité de POM a une influence sur l'organisation supramoléculaire des surfactants, et commence à les détruire. En outre, nous avons confirmé ces observations par CD et montré que la chiralité supramoléculaire de ces systèmes commence à disparaître au fur et à mesure que la quantité de POM augmente. Aucune chiralité induite n'a été détectée dans la zone d'absorption du POM.

En revanche, la deuxième approche (approche 2) consiste à dissoudre le POM dans l'eau en même temps que le géméini 16-2-16 tartrate, et avant la formation du gel. Deux types de POM ont été utilisés, le trianion $\text{Na}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ et l'octa-anion $\text{K}_8[\text{Ti}_2(\text{OH})_2\text{As}_2\text{W}_{19}\text{O}_{67}(\text{H}_2\text{O})]$. Comme dans le cas précédent, différents types de structures (chirale et achirale) sont obtenues en fonction du pourcentage molaire de POM ajouté. Dans le cas du POM trianion $\text{Na}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, le système 16-2-16 (*L*)- ou (*D*)-tartrate/POM forme des nanohélices et des nanorubans en présence d'une faible quantité de POM. L'augmentation de la concentration en POM conduit à la formation de nanostructures sphériques achirales. Dans le cas de l'octa-anion $\text{K}_8[\text{Ti}_2(\text{OH})_2\text{As}_2\text{W}_{19}\text{O}_{67}(\text{H}_2\text{O})]$, nous observons des résultats similaires à ceux obtenus avec $\text{Na}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ mais avec plus de structures détruites et non définies au lieu des structures sphériques pour des pourcentages de POM élevés. Par ailleurs, nous avons aussi montré que la présence d'un très faible pourcentage de POM accélère la cinétique d'auto-assemblage et conduit plus rapidement à la formation de nanohélices en comparaison au système 16-2-16 (*L*) ou (*D*) tartrate seul. Nous avons aussi montré la présence du POM dans les hybrides NANOPOM, quel que soit le type de ces clusters et la méthode de couplage utilisée. Concernant les propriétés optiques des systèmes préparés par l'approche 2, nous avons montré l'influence du POM sur le spectre CD de l'anion tartrate chirale et confirmé que la chiralité supramoléculaire du système diminue en augmentant la quantité de POM. Cependant, nous avons pu mettre en évidence la chiralité induite au POM uniquement avec le système à base de POM Keggin $\text{Na}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$.

La dernière partie de ce chapitre était consacrée à l'étude des propriétés catalytiques des hybrides organiques NANOPOM préparés selon l'approche 2 à base de POM Keggin. Nous avons montré que ce système est efficace et sélectif pour l'oxydation des sulfures en sulfoxydes correspondant avec une faible énantiosélectivité. Ces hybrides ne sont pas très stables et cela peut être la raison de la faible énantiosélectivité observée.

Il a donc été montré dans ce chapitre que malgré les résultats encourageants au niveau du transfert de chiralité, la faible stabilité des structures organiques est un handicap pour étudier les propriétés de ces systèmes, ou pour les applications potentielles. Nous pouvons donc

Chapitre 5: Nanofibres organiques chirales à base de polyoxométallates (POMs)

envisager de stabiliser ces systèmes à l'aide d'une couche de silice pour les rendre moins sensibles à l'environnement extérieur.

Références:

- [1] a) B. Hasenknopf, K. Micoine, E. Lacôte, S. Thorimbert, M. Malacria, R. Thouvenot, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2008**, 2008, 5001–5013; b) D.-Y. Du, L.-K. Yan, Z.-M. Su, S.-L. Li, Y.-Q. Lan, E.-B. Wang, *Coordination Chemistry Reviews* **2013**, 257, 702–717.
- [2] a) X. Fang, T. M. Anderson, C. L. Hill, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 3540–3544; b) V. Kulikov, N. A. B. Johnson, A. J. Surman, M. Hutin, S. M. Kelly, M. Hezwani, D.-L. Long, G. Meyer, L. Cronin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 1141–1145.
- [3] M. Attoui, E. Pouget, R. Oda, D. Talaga, G. Le Bourdon, T. Buffeteau, S. Nlate, , *Chem. Eur. J.*, **2018**, 24, 11344–11353.
- [4] S. Guha, M. G. Drew, A. Banerjee, *Small*, **2008**, 4, 1993–2005.
- [5] A. Wu, X. Gao, P. Sun, F. Lu, L. Zheng, *Angewandte Chemie International Edition* **2018**, 57, 4025–4029.
- [6] W. Chen, D. Ma, J. Yan, T. Boyd, L. Cronin, D.-L. Long, Y.-F. Song, *ChemPlusChem* **2013**, 78, 1226–1229.
- [7] a) B. Li, W. Li, H. Li, L. Wu, *Accounts of Chemical Research* **2017**, 50, 1391–1399 ; b) S. Zhou, L. Wang, Z. Yuan, M. Chen, G. Zhang, H. Li, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2018**, 2018, 4255–4264 ; c) P. Yin, D. Li, T. Liu, *Chemical Society Reviews* **2012**, 41, 7368.
- [8] a) J. Zhang, W. Li, C. Wu, B. Li, J. Zhang, L. Wu, *Chemistry - A European Journal* **2013**, 19, 8129–8135 ; b) J. Zhang, X. Chen, W. Li, B. Li, L. Wu, *Langmuir* **2017**, 33, 12750–12758.
- [9] a) S. Wang, Z. Sun, C. Zhang, L. Ni, C. Wang, Y. Gao, L. Lv, J. Chang, W. Hao, *Inorganic Chemistry Communications* **2014**, 41, 47–50 ; b) M.-T. Li, J.-Q. Sha, X.-M. Zong, J.-W. Sun, P.-F. Yan, L. Li, X.-N. Yang, *Crystal Growth & Design* **2014**, 14, 2794–2802 ; c) X. Wang, M.-M. Zhang, X.-L. Hao, Y.-H. Wang, Y. Wei, F.-S. Liang, L.-J. Xu, Y.-G. Li, *Crystal Growth & Design* **2013**, 13, 3454–3462 ; d) Y. Zhang, Y. Huang, J. Zhang, L. Zhu, K. Chen, J. Hao, *Journal of Molecular Structure* **2015**, 1097, 145–150.
- [10] T. Noguchi, C. Chikara, K. Kuroiwa, K. Kaneko, N. Kimizuka, *Chemical Communications* **2011**, 47, 6455.
- [11] a) J. Li, X. Li, J. Xu, Y. Wang, L. Wu, Y. Wang, L. Wang, M. Lee, W. Li, *Chemistry - A European Journal* **2016**, 22, 15751–15759.; b) J. Li, X. Li, F. Jiang, X. Li, X. Xie, L. Wu, L. Wang, M. Lee, W. Li, *Chemistry - A European Journal* **2017**, 23, 13510–13517.
- [12] a) A. Brizard, C. Aimé, T. Labrot, I. Huc, D. Berthier, F. Artzner, B. Desbat, R. Oda, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, 129, 3754–3762 ; b) R. Oda, I. Huc, M. Schmutz, S. J. Candau, F. C. MacKintosh, *Nature* **1999**, 399, 566–569.
- [13] Y. Okazaki, J. Cheng, D. Dedovets, G. Kemper, M.-H. Delville, M.-C. Durrieu, H. Ihara, M. Takafuji, E. Pouget, R. Oda, *ACS Nano* **2014**, 8, 6863–6872.
- [14] A. Brizard, D. Berthier, C. Aimé, T. Buffeteau, D. Cavagnat, L. Ducasse, I. Huc, R. Oda, *Chirality* **2009**, 21, E153–E162.
- [15] a) R. C. Claussen, B. M. Rabatic, S. I. Stupp, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, 125, 12680–12681 ; b) J. Jean-Gilles Beaubrun, B. D. Tall, M.-L. Flamer, I. Patel, G.

Gopinath, W. Auguste, C. Jean, M. George, C. Tartera, L. Ewing, et al., *Microbial Pathogenesis* **2017**, 103, 107–113.

[16] a) H. Y. An, E. B. Wang, D. R. Xiao, Y. G. Li, Z. M. Su, L. Xu, *Angew. Chem.Int. Ed.* **2006**, 45, 904-908; b) A Tézé, J. Canny, L. Gurban, R. Thouvenot, G. Hervé, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 1001-1005.

[17] a) F. Hussain, B. S. Bassil, U. Kortz, O. A. Kholdeeva, M. N. Timofeeva, P. de Oliveira, B. Keita, L. Nadjjo, *Chemistry - A European Journal* **2007**, 13, 4733–4742; b) O. A. Kholdeeva, B. G. Donoeva, T. A. Trubitsina, G. Al-Kadamany, U. Kortz, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2009**, 2009, 5134–5141.

[18] P. Sun, S. Zhang, J. Pang, Y. Tan, D. Sun, C. Xia, X. Cheng, X. Xin, *Journal of Molecular Liquids* **2018**, 272, 180–187.

[19] Y. Yang, Y. Wang, H. Li, W. Li, L. Wu, *Chemistry - A European Journal* **2010**, 16, 8062–8071.

[20] P. Pitchen, E. Dunach, M. N. Deshmukh, H. B. Kagan, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 8188-8193.

[21] K. U. Schallreuter, K. Rübsam, N. C. J. Gibbons, D. J. Maitland, B. Chavan, C. Zothner, H. Rokos, J. M. Wood, *Journal of Investigative Dermatology* **2008**, 128, 808–815.

Chapitre 6

**Préparation d'un système micellaire chiral à base de
gemini 12-2-12 tartrate et de POM**

Sommaire

1. Introduction	217
2. Systèmes à base d'amphiphile et de POM	218
2.1. Généralités	218
2.2. POM et tensioactifs	218
2.3. Catalyseur à base d'amphiphile et de POM	221
3. Préparation d'un système micellaire chiral à base de POM et de gemini 12-2-12 tartrate.....	222
3.1. Etude de la concentration micellaire critique du système.....	223
3.2. Etude de l'aspect macroscopique des solutions contenant les gemini 12-2-12 (<i>L</i>)- ou (<i>D</i>)-tartrate et le POM	224
3.3. Etude de la morphologie des nanostructures formées en fonction de la quantité de POM présente dans le système	225
3.4. Etude des propriétés chiroptiques du système à base de gemini 12-2-12 (<i>L</i>)- ou (<i>D</i>)-tartrate et du POM.....	227
4. Tests catalytiques du système micellaire chiral à base de POM	229
5. Conclusion.....	232
Références	234

1. Introduction

L'association des polyoxométallates à des molécules chirales est une stratégie très connue pour la préparation de matériaux chiraux à base de POM. [1] Dans ce contexte, les amphiphiles chiraux ont attiré récemment l'attention des chimistes. [2, 3] Cet intérêt est dû aux propriétés importantes de ces composés, comme par exemple leur capacité à former des auto-assemblages supramoléculaires et des nano-objets (micelles, vésicules, fibres) [3, 4]. Dans cette thèse, nous nous sommes intéressés à une famille particulière d'amphiphiles tensioactifs, les amphiphiles gemini. Ces molécules sont connues pour leur pouvoir à former des micelles dans l'eau à des concentrations très faibles. [5] Dans le chapitre précédent, nous avons présenté les différentes nanostructures formées par l'auto-assemblage supramoléculaire de l'amphiphile gemini 16-2-16 (*L*)- ou (*D*)-tartrate et du POM et leur utilisation en catalyse asymétrique. Ces systèmes ont montré une faible énantiosélectivité dans les réactions d'oxydation de sulfures, ce qui nous a encouragé à étudier d'autre type d'amphiphile gemini en variant le nombre d'atomes de carbone de la chaîne alkyle. Il est connu que, lorsque le nombre de carbones de la chaîne alkyle hydrophobe du gemini diminue, ce dernier ne forme plus de nanofibres chirales mais des micelles solubles dans l'eau. [6] Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à utiliser un gemini avec une chaîne alkyle plus courte, le 12-2-12 (*L*)- ou (*D*)-tartrate, pour préparer un catalyseur micellaire chiral à base de POM et étudier l'effet de cette chiralité sur l'énantioselectivité dans la réaction d'oxydation de sulfures. En effet, la catalyse micellaire a été très étudiée pendant plusieurs décennies. [7] L'importance de ces systèmes réside dans la structure micellaire qui peut induire une accélération ou une amélioration de la sélectivité d'une réaction donnée dans un milieu aqueux, en raison d'une forte concentration locale de réactifs dans la structure. De plus, leur surface hydrophile et leur noyau hydrophobe permettent la solubilisation et le confinement des substrats et des catalyseurs dans un volume restreint. Parmi les catalyseurs à base de micelles, ceux contenant des polyoxométallates sont de plus en plus développés, à cause des propriétés intéressantes du POM en catalyse. [8-11] Cependant, il n'existe que peu d'exemples étudiant des catalyseurs micellaires chiraux à base de POM dans la littérature.

Ce chapitre sera consacré à l'étude de la préparation d'un système micellaire chiral, à partir du gemini 12-2-12 achiral associé au (*L*)- et (*D*)-tartrate chiral et au POM achiral. Nous présenterons la synthèse de l'amphiphile gemini 12-2-2 (*L*)- et (*D*)-tartrate, la fixation du POM dans le système micellaire et la caractérisation du système par plusieurs techniques. Enfin, nous rapporterons l'utilisation de ce système en tant que catalyseur pour l'oxydation des sulfures.

2. Systèmes à base d'amphiphile et de POM

2.1. Généralités

Les tensioactifs sont des molécules ayant une influence sur les tensions surfaciques et interfaciales. Ce sont des molécules amphiphiles qui possèdent une partie hydrophile (généralement, la tête) et une partie hydrophobe (généralement, la queue).

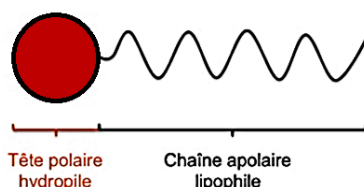


Figure 6.1. Représentation schématique d'un tensioactif.

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 dans la solution aqueuse sous forme de monomères isolés. Les molécules ne peuvent pas interagir entre-elles et leur présence dans la solution n'engendre pas d'augmentation perceptible de l'énergie du système. Lorsque la concentration en tensioactif augmente, l'énergie du système augmente, 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. Lorsque la concentration en tensioactif augmente encore, la surface de la solution arrive à saturation. La concentration atteinte dans cet état est proche de la Concentration Micellaire Critique (CMC, ou CAC pour "agrégation"), correspondant à la concentration pour 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 (micelles, vésicules, ...) dépendent fortement de la forme du tensioactif. [12]

Les molécules amphiphiles tensioactifs sont importantes pour des applications innovantes dans plusieurs domaines de recherche, comme par exemple, la formation de structures supramoléculaires sous forme de fibres [13], les applications dans le domaine biomédical [14], et les applications dans la catalyse. [15]

2.2. POM et tensioactifs

L'association entre les tensioactifs et les polyoxométallates conduit généralement à la formation de différents types de nanostructures. Un large domaine d'application peut être envisagé pour ces structures. [16] La formation d'un système à base d'amphiphiles et de POM

peut se faire de deux manières : soit en fonctionnalisant le POM par des chaînes hydrophobes grâce à des liaisons covalentes entre les deux composantes du système ; [17] soit en formant des hybrides organiques-inorganiques par un couplage électrostatique entre les POM anioniques et les amphiphiles cationiques. [18] Selon la nature du POM et la structure des amphiphiles ces systèmes s'auto-assemblent sous plusieurs formes comme les micelles, les vésicules, les fibres et les tubes. Dans cette partie, nous nous concentrerons sur les hybrides formés par couplage électrostatique.

Un exemple de ces hybrides est le système préparé par Wu et al. [18c] Ce système est basé sur l'utilisation d'une molécule amphiphile composée de l'oxyde de polyéthylène (PEO) et d'ammonium quaternaire. Cet amphiphile encapsule le POM paramagnétique $K_{13}[Gd(\beta_2-SiW_{11}O_{39})_2] \cdot 27H_2O$ (Gd^{III} -POM) par des interactions électrostatiques pour former un hybride organique-inorganique soluble dans l'eau. La préparation de cet hybride et les structures formées sont présentées dans la Figure 6.2.

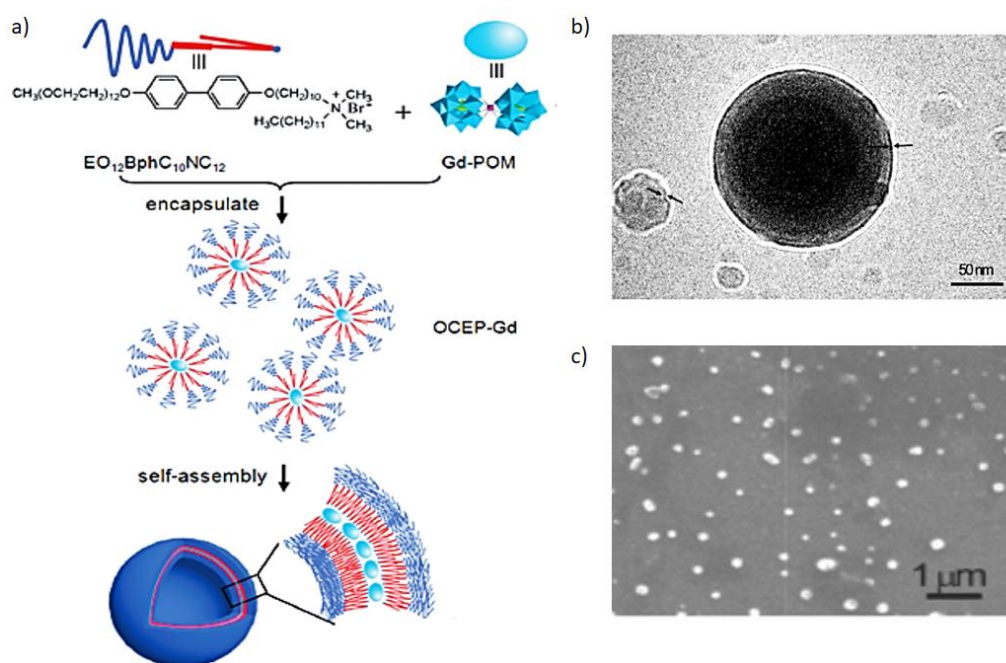


Figure 6.2. a) Schéma représentatif de la préparation des structures hybrides OCEP-Gd, b) Image Cryo-TEM et c) Image SEM des structures OCEP-Gd dans l'eau. [18c]

Wu et al. ont aussi étudié l'influence de la nature de l'amphiphile et du solvant sur les auto-assemblages formés à partir du POM et des tensioactifs. [19] Ils ont préparé une série d'amphiphiles encapsulant des POM modifiés par des ligands organiques (SEOPs). Ces complexes s'auto-assemblent en agrégats ordonnés avec deux différentes morphologies dans un mélange de solvants organiques (dichlorométhane et méthanol). Les POM utilisés sont de type Anderson $[MnMo_6O_{18}\{(OCH_2)_3CNH_2\}_2]^{3-}$, $[MnMo_6O_{18}\{(OCH_2)_3CNHCOC_5H_4N\}_2]^{3-}$.

Dans cette étude, ils ont montré que la chaîne alkyle joue un rôle important dans la formation de différentes morphologies. Dans le cas des amphiphiles avec une courte chaîne alkyle, les complexes SEOPs ne peuvent pas s'auto-assembler sous forme de rubans mais ils forment plutôt des agrégats de forme aléatoire. (Figure 6.3)

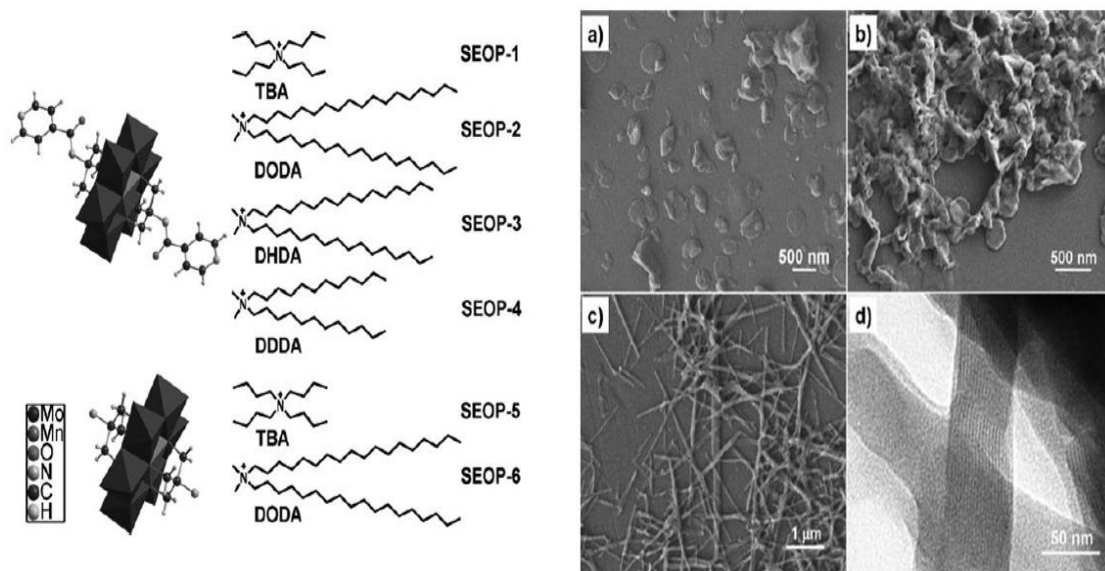


Figure 6.3. A gauche : Structures chimiques des POMs de type Anderson modifiés par des ligands organiques et les tensioactifs utilisés pour la préparation des complexes SEOPs, A droite : Images SEM des agrégats obtenus dans un mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ (2:1) a) SEOP-3, b) SEOP-4, et c) SEOP-6. d) Image TEM des agrégats SEOP-6. [19]

Dans un autre exemple, Wang et al. ont préparé un système formé par un échange d'ion entre l'amphiphile et le POM $\text{H}_5\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}$ pour donner l'hybride $[\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3]_5\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}$. [20] Cet hybride s'auto-assemble dans l'eau sous forme de micelles, comme montré dans la Figure 6.4.

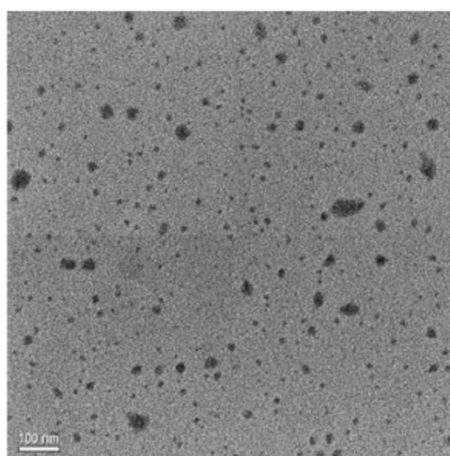


Figure 6.4. Image TEM des micelles formées suite à l'auto-assemblage des hybrides $[\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3]_5\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}$ dans l'eau. [20]

2.3. Catalyseur à base d'amphiphile et de POM

Les POM présentent des propriétés catalytiques importantes que ce soit dans la catalyse acide ou dans la catalyse d'oxydation. L'association de ces polyanions à des amphiphiles conduit à la formation d'hybrides organique-inorganique qui combinent les propriétés des amphiphiles avec les propriétés du POM. Généralement, ces amphiphiles s'auto-assemblent dans différents solvants pour donner différents types de nanostructures. Une des propriétés importantes de ces structures dans le domaine de la catalyse, est la possibilité de piéger les substrats organiques (grâce à la présence des chaînes hydrophobes) et les agents oxydants dans un volume restreint, afin d'augmenter les interactions entre les substrats et le centre catalytique. [15] Dans ce contexte, les chercheurs ont montré que les structures micellaires à base de POM et d'amphiphiles sont des catalyseurs efficaces pour plusieurs types de réactions.

En 2010, Wang et al. ont préparé des catalyseurs micellaires à base de POM pour l'oxydation aérobie du phénol, (Figure 6.5) de formule $[(C_nH_{2n+1})N(CH_3)_3]_{3+x}PV_xMo_{12-x}O_{40}$ ($x = 1, 2, 3$ et $n = 8, 12, 14, 16, 18$). [21] Parmi les différents hybrides préparés, le $(C_{16}TA)_6PV_3Mo_9O_{40}$ ($C_{16}TA = C_{16}H_{33}N(CH_3)_3$) a montré la meilleure activité catalytique avec la dégradation de 95.3% de phénol. Ce catalyseur est recyclable et stable dans les conditions de réaction utilisées.

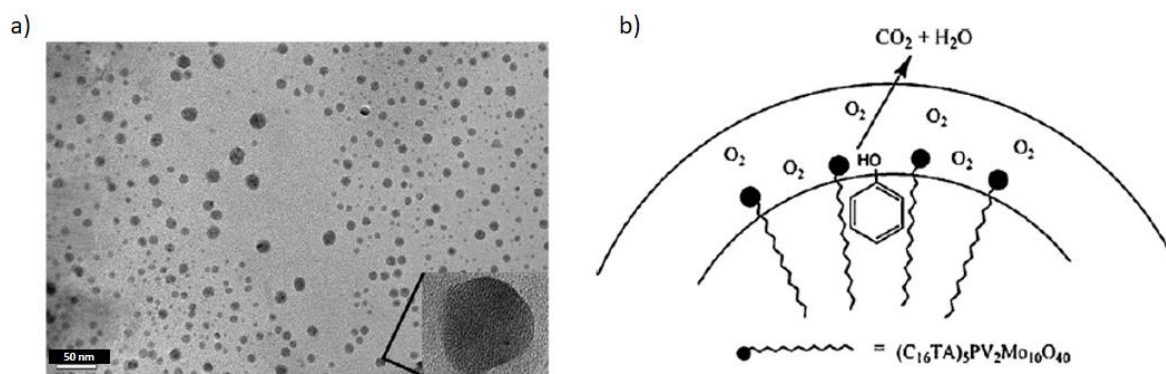


Figure 6.5. a) Image cryo-TEM du catalyseur micellaire $(C_{16}TA)_5PV_2Mo_{10}O_{40}$ et b) Représentation schématique de l'orientation des réactifs dans le catalyseur micellaire à base de POM et l'oxydation du phénol par O_2 . [21]

Ce groupe de recherche a préparé également un autre catalyseur micellaire à base de POM pour l'oxydation aérobie du thiocyanate, à température ambiante. Cet hybride est de formule $[C_{16}H_{33}N(CH_3)_3]_7[PW_{10}Ti_2O_{38}(O_2)_2]$. Ils ont montré que ce système est un système efficace pour la dégradation de thiocyanate. De plus, il est recyclable et peut être utilisé 5 fois consécutives. [10a] Un autre exemple de catalyseur micellaire à base de POM est le $(C_{16}TA)H_4TiPW_{11}O_{40}$ ($C_{16}TA$ =cetyltriméthyle ammonium) qui est utilisé comme catalyseur

acide pour l'estérification des acides gras. Ce système a montré une efficacité et une stabilité au cours de la réaction catalytique. [9a]

En 2015, Nlate et al. ont préparé un nouveau système catalytique micellaire à base d'amphiphile gemini et du POM. Ce système, présenté sur la Figure 6.6, consiste à immobiliser les substrats ((*L*)-N-acétyl-méthioninate) et le catalyseur polyoxotungstate ($[PW_{12}O_{40}]^{3-}$) à la surface des micelles par des interactions électrostatiques pour améliorer l'efficacité de la réaction d'oxydation dans l'eau. Cette étude a montré que la concentration locale élevée des différents réactifs piégés à la surface des micelles améliore la cinétique de la réaction. [11] De plus, ils ont montré que ce système catalytique peut être recyclé et utilisé deux fois sans aucun changement au niveau de l'activité catalytique.

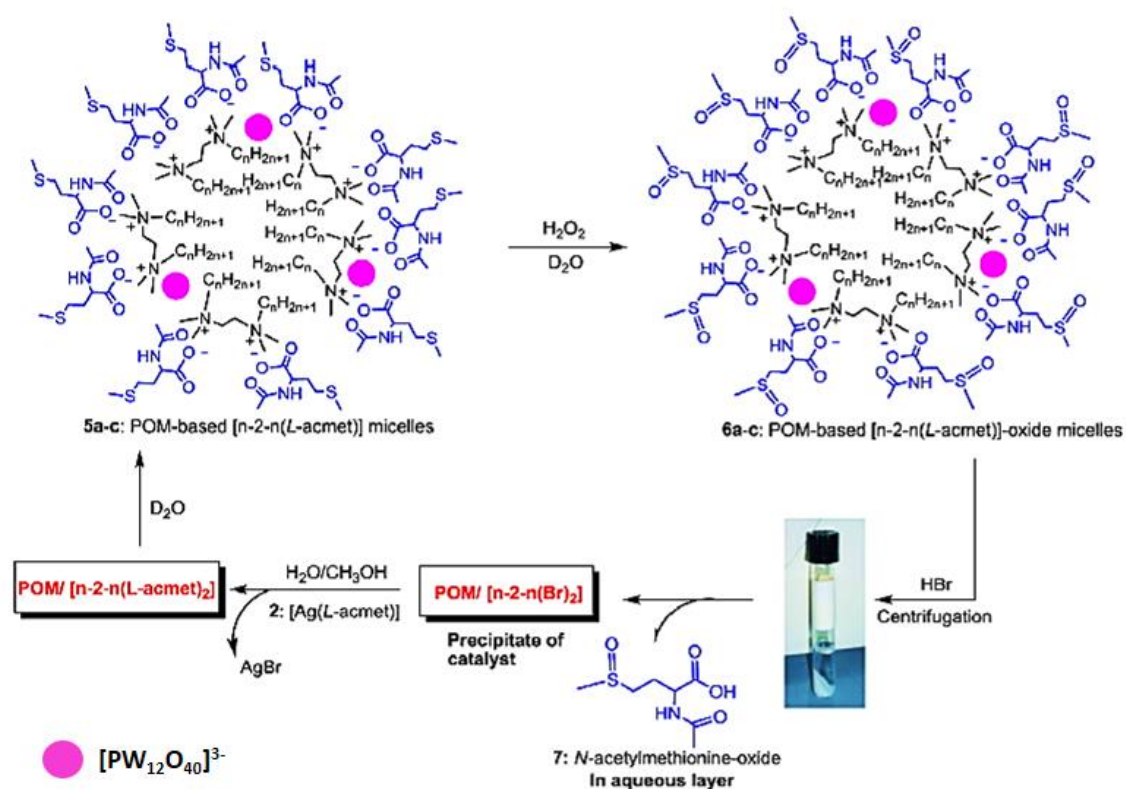


Figure 6.6. Oxydation catalytique du (*L*)-N-acétyl-méthioninate immobilisé sur les micelles avec le POM, récupération du catalyseur et recyclage. [11]

3. Préparation d'un système micellaire chiral à base de POM et de gemini 12-2-12 tartrate

Comme nous l'avons décrit dans le paragraphe précédent, Nlate et al. ont préparé un système catalytique micellaire basé sur le gemini (n-2-n) (*L*)-N-acétyl-méthioninate et le phosphotungstate de sodium. [11] En se basant sur cette étude, nous avons préparé des hybrides chiraux à base de gemini (*L*) ou (*D*)-tartrate et du phosphotungstate de sodium dans le but de

Chapitre 6: Préparation d'un système micellaire chiral à base de gemini 12-2-12 tartrate et de POM

former un nouveau catalyseur micellaire chiral pour l'oxydation des sulfures. Le Schéma 6.1 montre la stratégie utilisée pour la préparation des micelles à base du 12-2-12 (*L*)-tartrate et du POM.

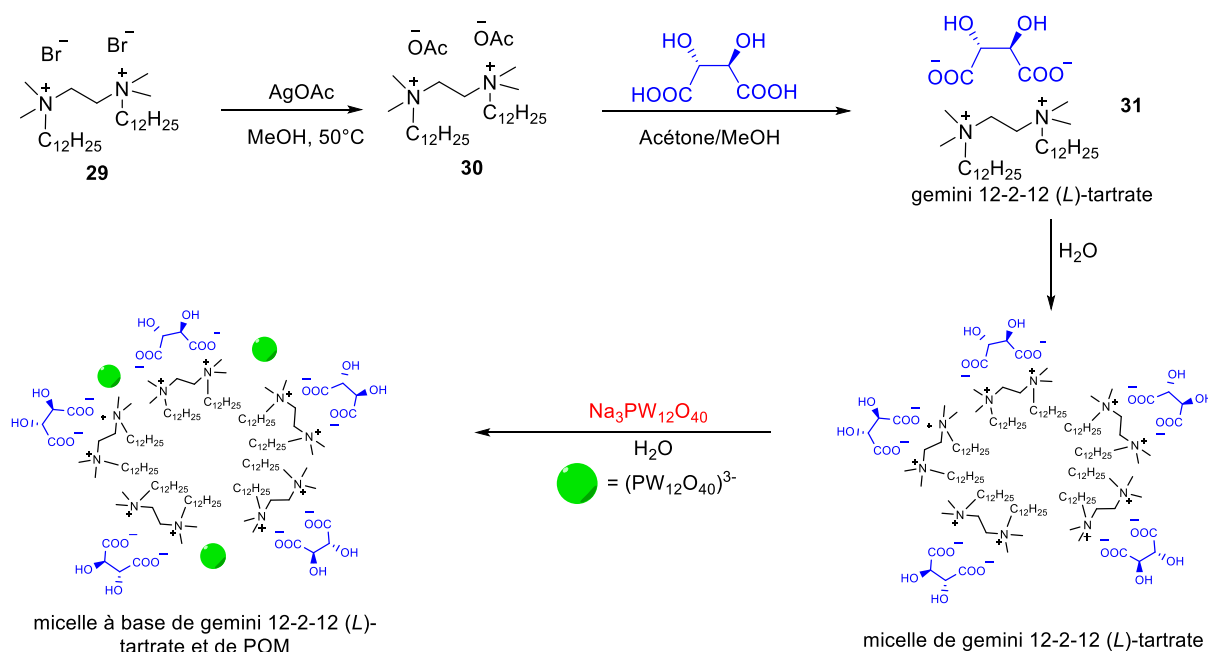


Schéma 6.1. Représentation schématique de la préparation des micelles chirales contenant du POM.

Pour la synthèse de l'amphiphile gemini 12-2-12 (*L*)-tartrate, nous partons de l'amphiphile 12-2-12 bromure **29** qui réagit avec l'acétate d'argent pour former le gemini 12-2-12 acétate **30**. L'acide (*L*)-tartrique est ensuite ajouté et nous obtenons l'amphiphile gemini 12-2-12 (*L*)-tartrate **31** par échange d'anions. Ces amphiphiles s'auto-assemblent dans l'eau sous forme de micelles. Enfin, le phosphotungstate de sodium est ajouté pour donner des micelles contenant du POM et du gemini tartrate.

Le POM peut se fixer à la surface des micelles grâce à des interactions électrostatiques entre l'anion phosphotungstate et l'amphiphile gemini cationique. Cependant, cela conduit au remplacement de certains anions tartrates chiraux par les POM achiraux.

3.1. Etude de la concentration micellaire critique du système

Les amphiphiles peuvent former des micelles dans l'eau lorsque leur concentration dépasse la concentration micellaire critique (CMC). Afin de déterminer cette concentration pour le système composé du gemini 12-2-12 tartrate et du POM, nous avons étudié la conductivité de la solution en fonction de la concentration du gemini 12-2-12 (*L*)-tartrate-POM présente dans le milieu. La CMC peut être déterminée à partir de l'intersection des deux droites correspondant

aux tangentes de la courbe de conductimétrie, obtenues pour les concentrations inférieures et supérieures à la CMC. Comme le montre la Figure 6.7, l'intersection entre les deux tangentes à la courbe de conductimétrie de la solution (12-2-12 (*L*)-tartrate + 0.5 mol% POM) correspond à la concentration 0.64 mM en gemini 12-2-12 (*L*)-tartrate avec un rapport molaire entre le gemini 12-2-12 tartrate **31** et le POM de 200:1. Cette valeur de CMC est inférieure à celle observée dans le cas de l'amphiphile 12-2-12 tartrate **31** seul (CMC = 1 mM). Ces valeurs confirment que pour ce rapport POM-surfactant, le gemini 12-2-12 tartrate forme des micelles dans l'eau et que les interactions électrostatiques entre le POM et les amphiphiles gemini favorisent la neutralisation partielle de ces derniers, entraînant la diminution de la CMC du 12-2-12 tartrate **31**. Aucune précipitation d'hybride POM-surfactant n'a été observée dans les conditions utilisées.

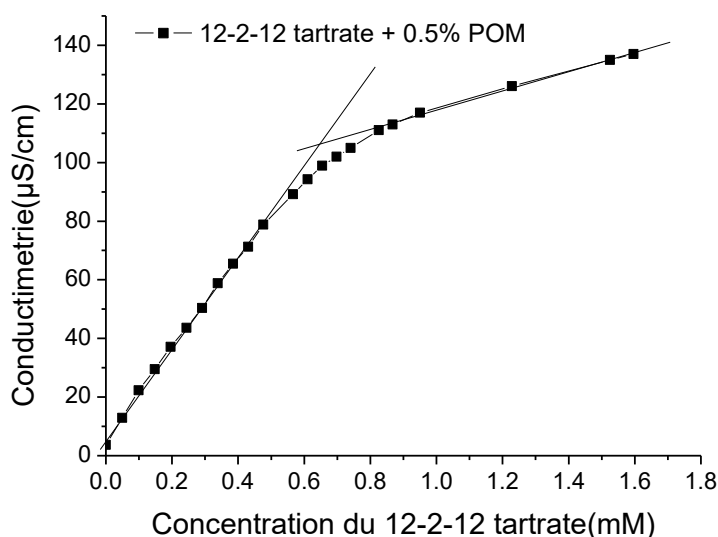


Figure 6.7. Courbe de la conductimétrie de la solution (12-2-12 (*L*)-tartrate et 0.5 mol% POM) en fonction de la concentration du gemini 12-2-12 tartrate **31**.

3.2. Etude de l'aspect macroscopique des solutions contenant les gemini 12-2-12 (*L*) ou (*D*)-tartrate et le POM

Dans le chapitre précédent nous avons montré que le phosphotungstate de sodium peut réagir avec les molécules gemini 16-2-16 tartrate et conduire à la formation d'un précipité blanc non soluble dans l'eau, due au remplacement total des tartrates du gemini par le POM. Alors afin de suivre le comportement du gemini 12-2-12 tartrate vis-à-vis du POM, plusieurs solutions ont été préparées avec 2×10^{-5} mol de gemini 12-2-12 (*L*)-tartrate (10 mM) et différents pourcentage molaire de POM ($\text{Na}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$). La Figure 6.8 montre les photos des différents échantillons préparés. En absence de POM, la solution est limpide (Figure 6.8.A). L'ajout de

0.5% mol de POM n'affecte pas l'aspect de la solution. Lorsque la quantité de POM ajouté dépasse 1% mol, un précipité blanc commence à apparaître et sa quantité augmente avec l'augmentation du pourcentage de POM présent dans la solution. Ce comportement est similaire à celui observé dans le cas du gemini 16-2-16 (*L*)-tartrate dans le chapitre précédent (Figure 5.9), indiquant que le POM remplace les tartrates des gemini et forme un complexe non soluble dans l'eau avec ces amphiphiles.

En se basant sur ces résultats, nous remarquons que lorsque le pourcentage de POM est faible (0.5% mol), les anions phosphotungstates présents dans le milieu ne remplacent qu'une faible quantité de tartrates et ne forment pas de complexes non solubles dans l'eau. A cette concentration, le système contient à la fois l'amphiphile gemini 12-2-12, l'anion chiral (*L*)-tartrate et le POM.

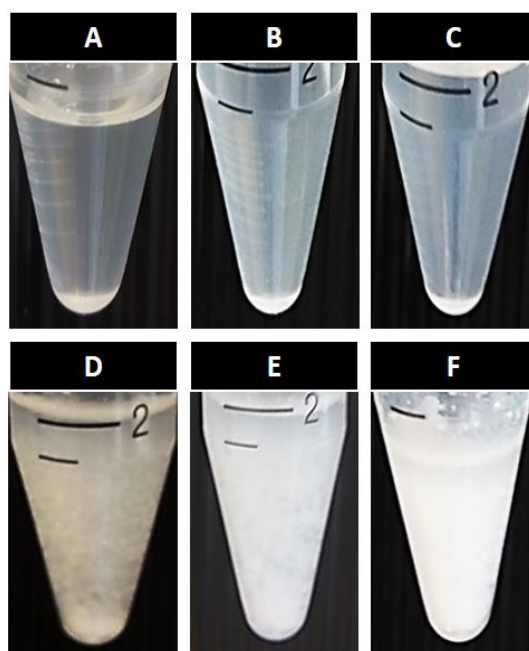


Figure 6.8. Photos des mélanges du gemini 12-2-12 (*L*)-tartrate avec les différents pourcentages de $\text{Na}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$: A) 0% mol, B) 0.5% mol, C) 1% mol, D) 2.5% mol, E) 5% mol et F) 10% mol.

3.3. Etude de la morphologie des structures formées en fonction de la quantité de POM présente dans le système

Après la préparation de plusieurs mélanges de gemini 12-2-12 (*L*)-tartrate en présence de différents pourcentages de POM, les précipités sont séparés des mélanges par centrifugation. Les surnageants obtenus sont ensuite caractérisés par TEM pour étudier la morphologie des nanostructures présentes dans le milieu. Les résultats obtenus pour les différents pourcentages

molaires de POM sont présentés dans la Figure 6.9. Il est à noter que les différents échantillons sont observés sans agent de contraste.

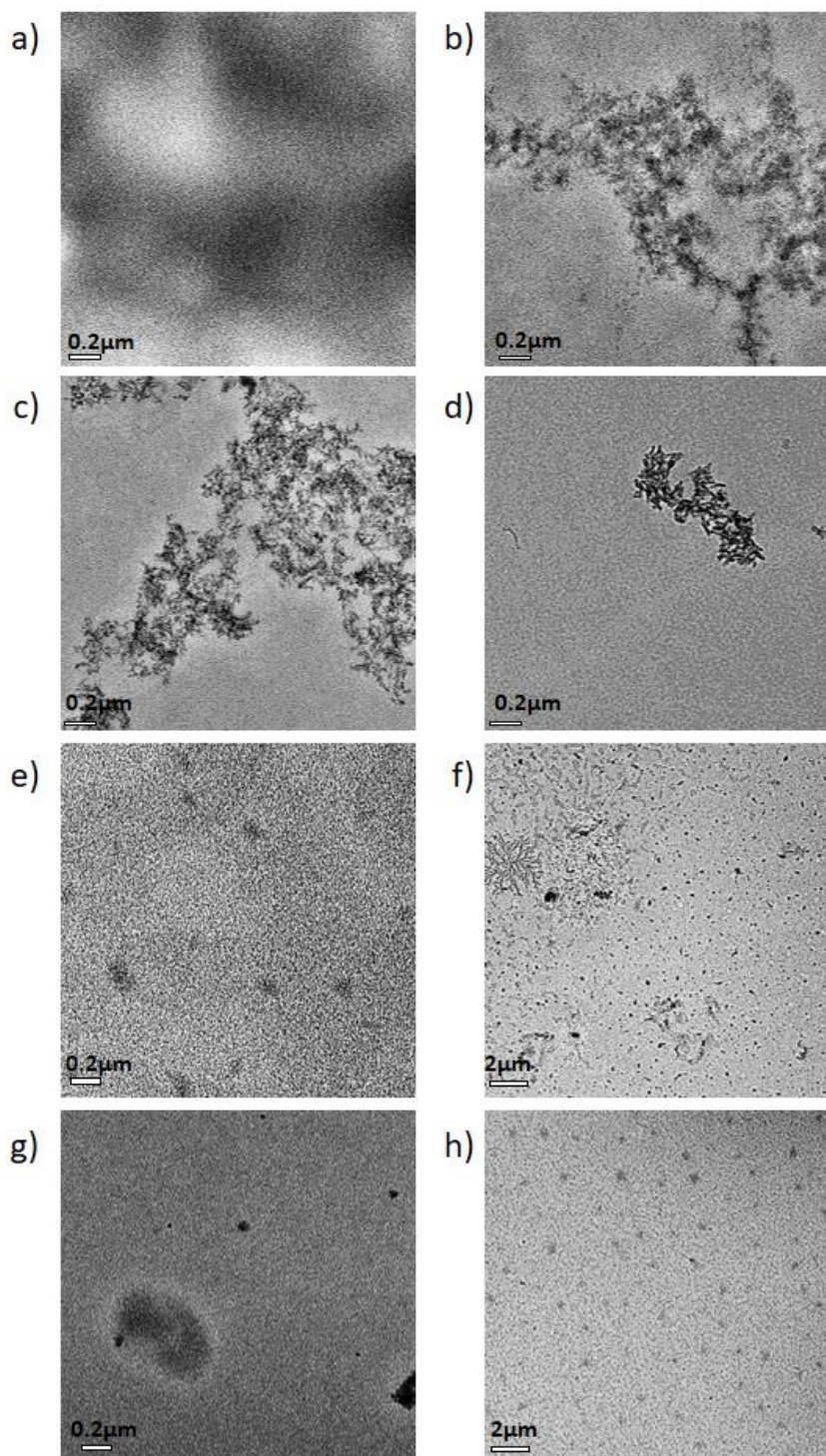


Figure 6.9. Images TEM (sans agent de contraste) de la solution 12-2-12 (*L*)-tartrate a) en absence de POM, b) en présence de 0.5% mol de POM, c) en présence de 1% mol de POM, d) en présence de 2.5% mol de POM, e et f) en présence de 5% mol de POM, g et h) en présence de 10% mol de POM.

En absence de POM, l'image TEM de la solution 12-2-12 (*L*)-tartrate est floue (Figure 6.9.a) : aucune structure définie ne peut être observée, et cela est dû au faible pouvoir de diffusion des électrons par l'amphiphile gemini 12-2-12 (*L*)-tartrate. La présence du phosphotungstate de sodium dans le milieu va permettre d'identifier les structures formées car le POM contient l'élément tungstène qui est un métal lourd. (Figure 6.9.b, c, d, e, f, g, h) Les images TEM des solutions préparées à partir de 0.5% mol, 1% mol et 2.5% mol montrent la présence d'agrégats de formes indéfinies dans ces solutions (Figure 6.9.b, c, d). Lorsque le pourcentage de POM augmente à 5% mol et 10% mol (Figure 6.9.e, f, g, h), nous remarquons la disparition de ces agrégats et la formation de structures sphériques avec un diamètre qui varie entre 97 et 193 nm pour l'échantillon contenant 5% mol de POM et entre 323 et 645 nm pour l'échantillon contenant 10% mol de POM. La présence de POM dans la solution induit la formation de nanostructures sphériques composées du gemini 12-2-12 (*L*)-tartrate et de POM.

3.4. Etude des propriétés chiroptiques du système à base de gemini 12-2-12 (*L*)- ou (*D*)-tartrate et du POM

Lorsque la concentration du gemini 12-2-12 (*L*)- ou (*D*)-tartrate ((*L*)-**31** ou (*D*)-**31**) est supérieure à la concentration micellaire critique, ces amphiphiles s'auto-assemblent dans l'eau sous forme de micelles. Le spectre CD de ces solutions micellaires est similaire à celui observé dans le cas du gemini 16-2-16 (*L*)- ou (*D*)-tartrate à l'état de micelles (spectre CD présenté dans le chapitre précédent). Dans le cas de l'amphiphile (*L*)-**31**, deux bandes négatives sont observées à 198 et 215 nm (Figure 6.10). La bande à 215 nm est associée à la transition $n-\pi^*$ des groupements carboxylates. [22] L'énantiomère (*D*)-**31** montre la même forme de spectre mais avec un signe opposé (deux bandes positives).

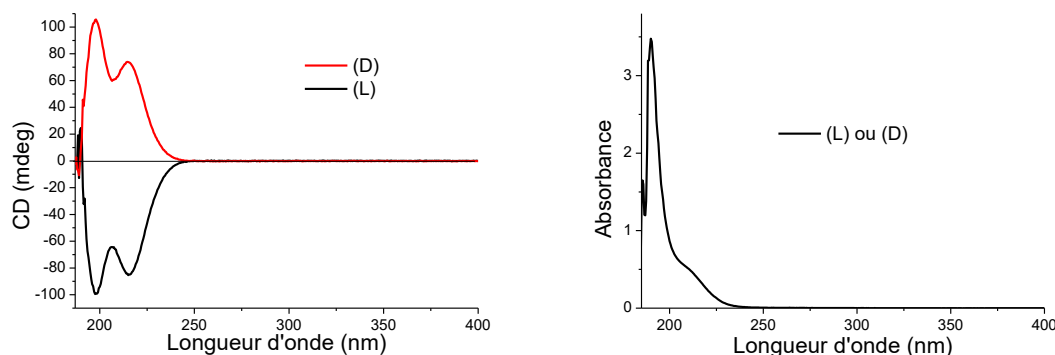


Figure 6.10. Spectre CD et UV-Vis de l'amphiphile gemini 12-2-12 (*L*)- et (*D*)-tartrate dans l'eau.

L'ajout du POM dans le système micellaire provoque des changements dans le milieu, suite à l'interaction qui se forme entre le POM anionique et l'amphiphile gemini cationique. Dans les paragraphes précédents nous avons montré que l'augmentation de la quantité du POM a des conséquences sur le système, comme par exemple la formation de précipité (Figure 6.8) et le changement au niveau des structures observées par TEM (Figure 6.9). Dans cette partie, nous allons étudier les propriétés chiroptiques du système en fonction des différents pourcentages molaires de POM dans le milieu. Les différents mélanges de gemini 12-2-12 (*L*)- ou (*D*)-tartrate et de POM sont centrifugés et leur surnageant est caractérisé par CD. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 6.11. Une diminution de l'intensité des deux bandes associées aux tartrates (à 198 nm et 215 nm) est observée lorsque le pourcentage du POM augmente dans le système. Corrélativement, une nouvelle bande à 244 nm apparaît. Cet effet Cotton est associé à la bande du POM observée dans le spectre UV-Vis entre 230 et 270 nm (Figure 6.11). L'augmentation de la quantité du POM jusqu'à 2.5% mol conduit à l'augmentation de cette bande CD à 244 nm. Cependant, lorsque le pourcentage du POM présent dans le milieu est supérieur à 2.5% mol, la bande CD à 244 nm diminue et disparaît totalement lorsque le pourcentage atteint 10% mol. La présence de cette bande révèle une induction de chiralité du gemini 12-2-12 (*L*)- ou (*D*)-tartrate chiral vers le POM achiral. L'évolution de l'intensité de cette bande avec la concentration en POM montre que deux effets contradictoires opèrent. Le premier correspond à l'augmentation de la chiralité transmise au POM avec l'augmentation de sa concentration, jusqu'à une concentration de 2.5 % mol. Le deuxième effet correspond à la diminution de la chiralité du système lorsque la quantité du POM est supérieure à 2.5% mol. Cela est dû au remplacement des anions tartrates chiraux par le POM achiral, diminuant la chiralité du système micellaire gemini 12-2-12 (*L*)- ou (*D*)-tartrate/POM.

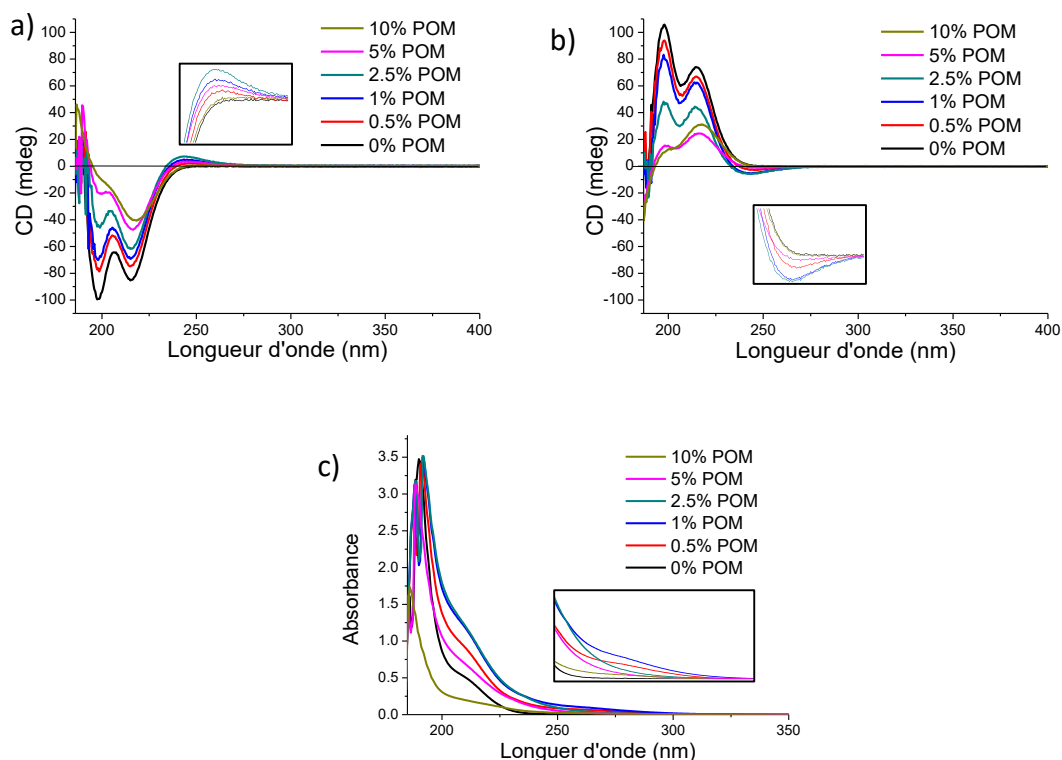


Figure 6.11. a) Spectre CD du gemini 12-2-12 (*L*)-tartrate en présence de différents pourcentages molaires de POM dans l'eau, b) Spectre CD du gemini 12-2-12 (*D*)-tartrate en présence de différents pourcentages molaires de POM dans l'eau, c) Spectre UV-Vis du gemini 12-2-12 (*L*)- ou (*D*)-tartrate en présence de différents pourcentages molaires de POM dans l'eau.

4. Tests catalytiques du système micellaire chiral à base de POM

Nous avons montré dans la partie précédente que le gemini 12-2-12 (*L*)- ou (*D*)-tartrate peut transférer la chiralité au POM (à condition que la quantité de ce dernier ne soit pas trop élevée), conduisant à la formation d'un système micellaire chiral à partir du gemini tartrate et du POM. Dans cette partie, nous allons étudier ce système chiral en catalyse asymétrique. Nous avons choisi d'utiliser le mélange contenant 0.5% mol de POM en tant que catalyseur, car aucun précipité n'est formé dans ces conditions expérimentales, alors que nous observons une induction de chiralité de l'amphiphile gemini tartrate sur le POM. Ce catalyseur est testé dans l'oxydation de trois substrats différents dans l'eau (le thioanisole **14**, le 4-méthyle thioaniline **23** et la *L*-méthionine **24**) en présence du peroxyde d'hydrogène en tant qu'oxydant. (Schéma 6.2)

Chapitre 6: Préparation d'un système micellaire chiral à base de gemini 12-2-12 tartrate et de POM

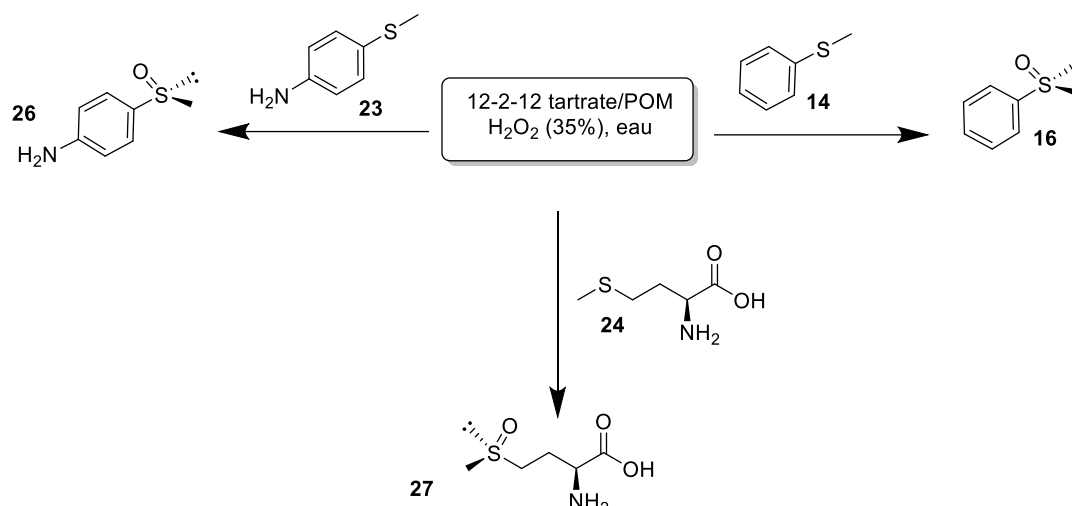


Schéma 6.2. Oxydation catalytique des sulfures (oxydant : H₂O₂, catalyseur : micelle à base de 12-2-12 (*L*)- ou (*D*)-tartrate et du POM).

Les réactions d'oxydation ont été effectuées à 4 °C avec 0.1 équivalent de catalyseur (par rapport au substrat) et en présence de 1.1 équivalent de H₂O₂ (35%). La cinétique de la réaction a été suivie par RMN ¹H à partir de la disparition du signal (CH₃S) du substrat et de l'apparition des signaux correspondant au produit. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 6.1.

Tableau 6.1. Oxydation des sulfures à 4°C dans l'eau avec H₂O₂. ^[a]

Entrée	Substrat	Catalyseur	Temps [h]	sulfoxyde [%] ^b	ee [%] ^c
1	14	12-2-12 (<i>L</i>)-tartrate/POM	24	22	<1
			48	57	1.2
2	14	12-2-12 (<i>D</i>)-tartrate/POM	24	25	<1
			48	31	<1
3	23	12-2-12 (<i>L</i>)-tartrate/POM	2	48	1
4	24	-	1	42	8.2
5	24	12-2-12 (<i>L</i>)-tartrate	1	43	8.6 ^d
6	24	12-2-12 (<i>L</i>)-tartrate/POM	1	40	8.6 ^d

[a] POM 1 équivalent, substrat 1000 équivalents, H₂O₂ 1100 équivalents, eau : 1 ml. [b] la conversion est déterminée par comparaison de l'intensité relative des signaux en RMN ¹H. [c] ee déterminé par HPLC chirale. [d] l'excès des diastéréoisomères a été déterminé par RMN ¹H.

Le système catalytique micellaire 12-2-12 (*L*)-tartrate/POM, oxyde sélectivement le thioanisole **14** en sulfoxyde **16** correspondant, avec une conversion de 22% après 24h (entrée 1). Le même comportement a été remarqué lors de l'utilisation de l'énantiomère (*D*)-tartrate dans le système avec un pourcentage de sulfoxyde de 25% après 24h (entrée 2). Ces résultats sont similaires à ceux obtenus lors de l'utilisation du système 16-2-16 (*L*)- ou (*D*)-tartrate pour l'oxydation de ce substrat (Chapitre 5, Tableau 5.1). En effet, le thioanisole est faiblement

soluble dans l'eau et cela conduit au ralentissement de la réaction. De plus, la quantité de catalyseur dans le milieu est très faible. Dans le cas des deux systèmes 12-2-12 (*L*)- et (*D*)-tartrate/POM, aucune énantioselectivité significative n'est observée durant la réaction (entrées 1 et 2).

Après la réaction, nous avons essayé de séparer le catalyseur du mélange en ajoutant du chloroforme pour récupérer les substrats et produits. La solution aqueuse restante est ensuite analysée par CD. Les résultats obtenus montrent la disparition de la bande à 244 nm associée au POM, et un changement sur l'allure des bandes associées au tartrate (Figure 6.12). Ces modifications montrent que cette méthode de récupération n'est pas adaptée à ce type de catalyseur, ce dernier étant détruit durant le processus de recyclage.

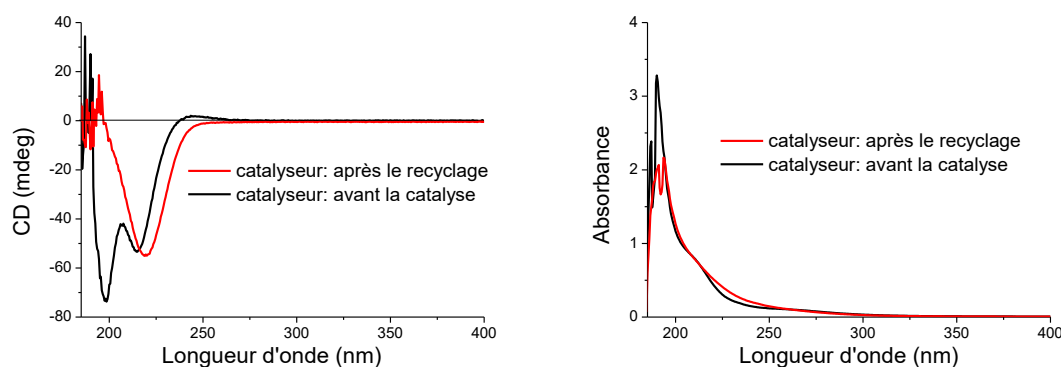


Figure 6.12. Spectre CD et UV-Vis du système micellaire 12-2-12 (*L*)-tartrate/POM avant la catalyse et après le recyclage.

Ce catalyseur micellaire a été aussi testé sur le 4-méthyle thioaniline **23**. Les résultats présentés dans le Tableau 6.1 (entrée 3) montrent une augmentation de la cinétique de la réaction par rapport au thioanisole. Une conversion de 48% est observée après 2h de réaction. Cette augmentation est due à la présence du groupe amine dans la structure du sulfure, qui peut interagir avec le POM par liaison électrostatique ou liaison d'hydrogène, et donc avoir un meilleur accès vers le catalyseur. Cependant, comme dans le cas du thioanisole, aucun *ee* n'est observé.

Le troisième substrat oxydé en présence de ce système catalytique est la *L*-méthionine **24**. Cette molécule est soluble dans l'eau, ce qui améliore la vitesse de la réaction. Après 1h, nous remarquons qu'en présence ou non de POM, nous obtenons presque le même pourcentage de sulfoxyde (43% et 40%) (Tableau 6.1, entrées 4 et 5). Ce produit est un mélange de deux diastérisomères, la *L*-méthionine-(*R*)-sulfoxyde (**R**)-**27** et la *L*-méthionine-(*S*)-sulfoxyde (**S**)-**27**. Le pourcentage de chacun de ces deux diastérisomères dans le milieu a été déterminé par RMN ^1H (Figure 6.13).

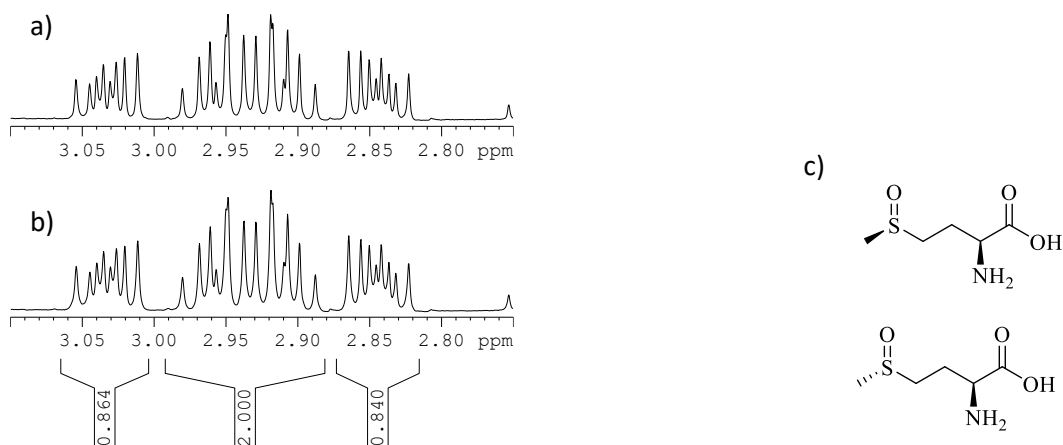


Figure 6.13. Spectres RMN ^1H des diastéréoisomères *L*-méthionine-(*R*)-sulfoxyde et *L*-méthionine-(*S*)-sulfoxyde après la réaction d'oxydation a) en absence du POM, b) en présence de catalyseur 12-2-12-(*L*)-tartrate/POM, c) structure des deux diastéréoisomères.

En effet, comme nous l'avons montré dans le chapitre précédent, l'ensemble des trois multiplets entre 2.8 et 3.1 ppm, correspondent aux protons CH_2SO des deux composés chiraux avec un rapport 1:2:1. Les multiplets centrés à 2.84 et 3.03 ppm correspondent aux protons (H_a et H_b) présents sur le même carbone d'un diastéréoisomère, nommé A. Le multiplet à 2.93 ppm correspond à deux protons de l'autre diastéréoisomère, nommé B. L'intégration de ces multiplets permet de déterminer le rapport entre les deux sulfoxydes chiraux et de calculer l'excès des diastéréoisomères A et B. Nous remarquons que dans les deux cas (présence ou non du POM) l'excès des diastéréoisomères est de 8.6% (Tableau 6.1, entrées 5 et 6). Il est à noter qu'en absence totale de catalyseur, l'oxydation de la *L*-méthionine conduit également à un mélange de diastéréoisomères avec un excès énantiomérique de 8.2% (Tableau 6.1, entrée 4). La présence du catalyseur micellaire chiral n'a donc aucun effet sur la diastéréosélectivité de la réaction. L'excès diastéréomérique observé est certainement dû à la présence du centre chiral dans la *L*-méthionine, ce qui favorise la formation d'un diastéréoisomère plutôt que l'autre.

5. Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre la préparation d'un nouveau système micellaire chiral à base de POM. Ce système est formé à partir du gemini 12-2-12 (*L*)- ou (*D*)-tartrate et du $\text{Na}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$.

Dans la première partie, nous avons présenté quelques exemples de systèmes formés d'amphiphiles et de POM. Nous avons montré l'importance de certains systèmes micellaires dans le domaine de la catalyse. Nous avons ensuite présenté le catalyseur micellaire préparé dans notre groupe de recherche à partir de gemini N-acéthyle-*L*-méthioninate et de POM. Le

Chapitre 6: Préparation d'un système micellaire chiral à base de gemini 12-2-12 tartrate et de POM

but de notre travail était de préparer un système similaire mais chiral pour qu'il soit utilisé dans les réactions d'oxydation asymétrique.

La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à la préparation et à la caractérisation de ce système micellaire chiral à base de POM. Sachant que les POM sont des polyanions, ils peuvent remplacer quelques anions tartrates et se fixer sur les micelles par interactions électrostatiques avec le gemini 12-2-12 cationique. Nous avons étudié l'aspect des solutions gemini 12-2-12 (*L*)- ou (*D*)-tartrate en présence de plusieurs pourcentages molaires de POM, les nanostructures formées dans le mélange, et enfin les propriétés chiroptiques de ces systèmes. Nous avons montré que l'aspect de la solution (formation de précipité) et les nanostructures présentes dans le milieu changent avec l'augmentation de la concentration de POM. Nous avons aussi prouvé l'induction de chiralité du gemini 12-2-12 (*L*)- ou (*D*)-tartrate au POM. Cette induction de chiralité dépend de la concentration du POM dans le milieu. Nous avons montré que l'induction de chiralité est proportionnelle à la concentration du POM au-dessous d'une certaine concentration (2.5% mol). Lorsque la concentration du POM dépasse cette valeur, la quantité de tartrate chiral remplacé par le POM augmente, diminuant la source de chiralité dans le système micellaire et provoquant ainsi la diminution de la chiralité induite sur le POM.

Dans la troisième partie, nous avons présenté les tests catalytiques du système micellaire chiral formé à partir de gemini 12-2-12 (*L*)- ou (*D*)-tartrate et de 0.5% mol de POM. Les résultats obtenus après l'oxydation des différents sulfures montrent que ce système est sélectif en faveur de la formation de sulfoxyde. Cependant, aucune énantiosélectivité n'est observée dans les conditions expérimentales utilisées. Sachant que le système contenant 0.5% de POM, a la plus faible chiralité parmi les systèmes étudiés, il sera intéressant d'essayer les systèmes préparés avec 1% ou 2.5% mol de POM et présentant une meilleure chiralité induite au POM dans l'oxydation des sulfures.

Références:

- [1] a) B. Hasenknopf, K. Micoine, E. Lacôte, S. Thorimbert, M. Malacria, R. Thouvenot, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2008**, 2008, 5001–5013; b) D.-Y. Du, L.-K. Yan, Z.-M. Su, S.-L. Li, Y.-Q. Lan, E.-B. Wang, *Coordination Chemistry Reviews* **2013**, 257, 702–717.
- [2] a) J. Li, S. Hu, S. Luo, J.-P. Cheng, *European Journal of Organic Chemistry* **2008**, 2009, 132–140 ; b) T. Noguchi, C. Chikara, K. Kuroiwa, K. Kaneko, N. Kimizuka, *Chemical Communications* **2011**, 47, 6455.
- [3] a) J. Zhang, J. Li, H. Yuan, G. Zhang, B. Li, W. Li, X. Wei, X.-E. Duan, L. Wu, *Chemistry - An Asian Journal* **2016**, 11, 2001–2005 ; b) T. Noguchi, N. Kimizuka, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 599–601.
- [4] a) L. Shi, Y. Wang, B. Li, L. Wu, *Dalton Trans.* **2014**, 43, 9177–9188; b) Y. Wang, H. Li, W. Qi, Y. Yang, Y. Yan, B. Li, L. Wu, *Journal of Materials Chemistry* **2012**, 22, 9181.
- [5] a) F.M. Menger, C. A. Littau. *Journal of the American chemical society* **1991**, 113, 1451–1452 ; b) R. Zana gemini surfactant, Raoul Zana and Jiding Xia (ed), **2004**, surfactant sciences series.
- [6] R. Oda, S. J. Candau, R. Oda, I. Huc, *Chemical Communications* **1997**, 2105–2106.
- [7] a) M.N. Khan, *Micellar Catalysis*, CRC, Boca Raton, **2006** ; b) S.R.K. Minkler, B.H. Lipshultz, N. Krause, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 7820–7823 ; c) I. Rico-Lattes, E. Perez, S. Franceschi-Messant, A. Lattes, *C. R. Chimie* **2011**, 700–715.
- [8] a) G. Maayan, R. Popovitz-Biro, R. Neumann, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 4968–4969 ; b) M. Cheng, T. Shi, S. Wang, H. Guan, C. Fan, Z. Wang, *Catal. Commun.* **2011**, 12, 1483–1487.
- [9] a) J. Zhao, H. Guan, W. Shi, M. Cheng, Z. Wang, S. Li, *Catal. Commun.* **2012**, 20, 103–106; b) M. Wei, X. Chen, H. Wang, H. Li, Y. Wang, X. Wang, M. Huo, *Chemosphere* **2013**, 30, 318–322.
- [10] a) C. Sun, C. Zhang, A. Li, C. Jiang, X. Wang, M. Huo, *Catalysis Communications* **2011**, 12, 384–387 ; b) H. Li, X. Yu, H. Zheng, Y. Li, X. Wang, M. Huo, *RSC Adv.* **2014**, 4, 7266–7274 ; c) S. Zhao, C. Sun, L. Wang, X. Xu, X. Wang, *Dalton Transactions* **2010**, 39, 5087 ; d) C. Jiang, J. Wang, S. Wang, H. Yu Guan, X. Wang, M. Huo, *Applied Catalysis B: Environmental* **2011**, 106, 343–349.
- [11] L. Schue, P.-M. Jean-Baptiste, Y. Du, H. Jintoku, H. Ihara, R. Oda, S. Nlate, *Catalysis Communications* **2015**, 59, 65–68.
- [12] J. N. Israelachvili, D. J. Mitchell, B. W. Ninham, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **1976**, 72, 1525–1568.
- [13] M. Amela-Cortes, V. Roullier, C. Wolpert, S. Neubauer, H. Kessler, O. Bedel, S. Mignani, V. Marchi-Artzner, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 1246–1248.
- [14] A. Sorrenti, O. Illa, R. M. Ortuño, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 8200.

- [15] A. Nisar, J. Zhuang, X. Wang, *Advanced Materials* **2011**, 23, 1130–1135.
- [16] C. L. Hill, *Chem. Rev.* **1998**, 98.
- [17] a) W.-K. Miao, A. Yi, Y.-K. Yan, L.-J. Ren, D. Chen, C.-H. Wang, W. Wang, *Polymer Chemistry* **2015**, 6, 7418–7426 ; b) Y.-K. Han, Z.-J. Zhang, Y.-L. Wang, N. Xia, B. Liu, Y. Xiao, L.-X. Jin, P. Zheng, W. Wang, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2011**, 212, 81–87; c) 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., *Chemistry - A European Journal* **2012**, 18, 8157–8162 ; d) J. Zhang, Y.-F. Song, L. Cronin, T. Liu, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, 130, 14408–14409.
- [18] a) L. Zhang, H. Li, L. Wu, *Soft Matter* **2014**, 10, 6791–6797 ; b) P. He, B. Xu, H. Liu, S. He, F. Saleem, X. Wang, *Scientific Reports* **2013**, 3, DOI 10.1038/srep01833 ; c) Y. Wang, S. Zhou, D. Kong, H. Yang, W. Chai, U. Kortz, L. Wu, **2012**, 9.
- [19] H. Wang, Y. Yan, B. Li, L. Bi, L. Wu, *Chemistry - A European Journal* **2011**, 17, 4273–4282.
- [20] H. Wang, X. Chen, L. Zhao, X. Wang, L. Wang, *Catalysis Surveys from Asia* **2015**, 19, 123–128.
- [21] S. Zhao, X. Wang, M. Huo, *Applied Catalysis B: Environmental* **2010**, 97, 127–134.
- [22] A. Brizard, D. Berthier, C. Aimé, T. Buffeteau, D. Cavagnat, L. Ducasse, I. Huc, R. Oda, *Chirality* **2009**, 21, E153–E162.

Conclusion générale

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans le cadre de cette thèse, nous avons étudié la préparation de nouveaux nanomatériaux chiraux hélicoïdaux à base de polyoxométallates (POMs). Deux stratégies principales ont été utilisées pour la synthèse de ces hybrides NANOPOM. La première consiste à fixer les clusters POM sur des nanohélices et des nanorubans de silice, et la deuxième consiste à fixer le POM sur des nanorubans et des nanohélices organiques, préparés par auto-assemblage d'amphiphile gemini 16-2-16 (*L*)- ou (*D*)-tartrate et du POM, dans l'eau. Les hybrides NANOPOM formés ont montré une induction de chiralité des supports hélicoïdaux chiraux vers le POM.

La première partie de ce travail a été consacrée à l'immobilisation du POM de Keggin sur les nanofibres de silice, par couplage électrostatique et par adsorption directe. Les hybrides NANOPOM formés ont été caractérisés par plusieurs techniques comme la TEM, la HR-TEM, la STEM, l'EDX, la DRIFT, le Raman, l'UV-Vis et la RMN ^{31}P afin de mettre en évidence la fixation du POM sur les nanohélices et les nanorubans de silice. Nous avons ensuite montré par CD que l'organisation des POM sur les nanohélices et les nanorubans de silice conduit à une induction de chiralité vers les clusters POM. Le CD a permis également de mettre en évidence l'énantiopureté des hybrides NANOPOM formés. Les hélices NANOPOM, préparées par adsorption directe, ont montré une meilleure induction de chiralité par rapport à celles préparées par greffage électrostatique, probablement due à la proximité du POM de la source chirale, ainsi qu'à la force des liaisons entre le POM achiral et les nanostructures de silice chirales. Nous avons également utilisé les hybrides NANOPOM énantipurs comme catalyseurs hétérogènes recyclables dans les réactions d'oxydation de sulfures. Cependant, aucune énantiosélectivité n'a été observée dans les conditions expérimentales utilisées.

Un autre type de POM a été fixé sur les nanofibres de silice, le peroxophosphotungstate de Venturello. Comme dans le cas du POM de Keggin, deux approches ont été utilisées pour la préparation de ces matériaux hybrides : le couplage électrostatique et l'adsorption directe. Nous avons montré, en se basant sur les spectres RMN ^{31}P , qu'il y avait plusieurs espèces POM sur les nanofibres de silice, contrairement à ce qui a été obtenu avec le POM de Keggin. Ce résultat est probablement dû à l'instabilité du POM de Venturello dans les conditions utilisées. Nous avons montré également que la quantité de peroxophosphotungstate de Venturello fixée sur les nanohélices de silice est plus faible que celle obtenue dans le cas du POM de Keggin. Les hybrides NANOPOM à base de peroxophosphotungstates, préparés par couplage électrostatique ou par adsorption directe du POM, ont montré qu'il y avait une chiralité induite vers le POM. Cependant, l'ICD pour ces hybrides est plus faible que l'ICD de leurs homologues à base de POM de Keggin. Ce résultat peut être certainement relié à la faible quantité de POM et à l'organisation des peroxophosphotungstates sur les nanofibres de silice. En ce qui concerne

Conclusion générale

l'activité catalytique des hybrides NANOPOM à base de peroxophosphotungstates, nous avons montré qu'ils sont plus actifs que leurs homologues à base du POM de Keggin, mais moins sélectifs. Aucun excès énantiomérique (*ee*) n'a été observé dans les conditions expérimentales utilisées.

Malgré la présence d'un signal CD caractéristique du POM pour les nanofibres de silice à bases de POM de Keggin et de Venturello, aucun *ee* n'a été observé dans les réactions testées. Ce manque d'énantiosélectivité est peut-être dû à la petite taille des molécules de substrats, qui ne sont pas sensibles à l'environnement chiral créé par les NANOPOMs. Il faudrait éventuellement utiliser des molécules de plus grandes tailles, telles que des peptides, pour confirmer cette hypothèse.

La deuxième stratégie étudiée pour la préparation des hybrides hélicoïdaux chiraux à base de POM consistait à fixer le POM sur des nanorubans et des nanohélices organiques obtenus par auto-assemblage du gemini 16-2-16 (*L*)- ou (*D*)-tartrate. Deux méthodes ont été envisagées à cette fin. La première consiste à fixer le POM de Keggin sur les nanorubans organiques déjà formés. La caractérisation des hybrides NANOPOM par TEM et CD a montré que l'augmentation de la quantité de POM dans le milieu réactionnel conduit à la perturbation des auto-assemblages organiques chiraux. Aucun transfert de chiralité vers les POM n'a été observé dans ce cas. Pour améliorer ces résultats, une deuxième méthode de préparation des nanofibres organiques à base de POM a été étudiée. Cette méthode consiste à ajouter le POM de Keggin à la solution de gemini 16-2-16 tartrate avant la formation des systèmes supramoléculaires hélicoïdaux. Nous avons montré qu'en utilisant cette méthode nous arrivons à observer une meilleure distribution du POM de Keggin dans la structure des nanofibres organiques. De plus, un signal CD induit dans la zone d'absorption du POM a été observé. Enfin, en présence d'une faible quantité de POM nous arrivons à accélérer la cinétique d'auto-assemblage du gemini 16-2-16 tartrate en nanohélices. Un autre type de POM a été étudié en utilisant cette méthode, le ($K_8[Ti_2(OH)_2As_2W_{19}O_{67}(H_2O)]$). Avec ce POM octa-anionique, aucun transfert de chiralité n'a été observé. Ceci pourrait être le résultat du remplacement d'un grand nombre d'anions tartrates en comparaison au POM trianion $Na_3PW_{12}O_{40}$. Les hybrides NANOPOM formés par auto-assemblage du gemini 16-2-16 tartrate et de $Na_3PW_{12}O_{40}$ ont été utilisés comme catalyseurs pour l'oxydation de sulfures prochiraux. Les résultats obtenus ont montré une sélectivité pour la formation du sulfoxyde, avec un excès énantiomérique allant de 1 à 11%, selon le substrat étudié. Cependant, ces nanofibres organiques chirales ne sont pas stables et leurs morphologies et propriétés varient en fonction du sulfure utilisé.

Conclusion générale

En se basant sur ces résultats nous avons utilisé d'autres types de gemini tartrate pour la préparation d'hybrides organiques chiraux à base de POM. L'utilisation du gemini 12-2-12 tartrate conduit à la formation d'un système micellaire chiral à base de POM. Nous avons montré la possibilité d'induire la chiralité du tartrate vers les POM en utilisant ce système. Cependant, aucune énantiosélectivité n'a été observée dans les réactions d'oxydation de sulfures prochiraux dans l'eau.

Sachant que les hybrides de silice sont stables et recyclables dans les conditions de catalyse et que les hybrides organiques hélicoïdaux NANOPOM ont montré des résultats encourageants en termes d'énantiosélectivité, nous pouvons envisager de combiner les deux stratégies utilisées dans cette thèse pour stabiliser ces hybrides organiques NANOPOM par une couche de silice. Deux nouvelles approches peuvent être envisagées: la première consisterait à polymériser un précurseur de silice sur les hybrides organiques NANOPOM formés; la deuxième approche consisterait à remplacer les anions tartrates des nanohélices de silice, contenant toujours la partie organique de gemini tartrate, par les unités POM qui seraient dans ce cas fixées à l'intérieur des nanohélices de silice par interactions électrostatiques avec les cations gemini.

Partie expérimentale

Sommaire

Materials	247
Equipment	247
Nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR)	247
UV/Vis spectroscopy.....	247
DRIFT spectroscopy.....	248
Raman spectroscopy.....	248
Transmission electron microscopy (TEM)	248
HR-TEM measurements.....	248
Elemental energy dispersive X-ray analysis (EDX)	249
Electronic Circular dichroism spectroscopy.....	249
Experimental protocol	249
Chapter 3	249
Chapter 4	253
Chapter 5	254
Chapter 6	255
Reference.....	258

❖ Materials

Reagent-grade solvents and all chemicals were used as received. Commercial reagents and solvent used in this thesis are from different companies: Sigma-Aldrich, Alfa Aesar, VWR, Acros. Organic oxidation products were identified by correlation to authentic samples.

❖ Equipment

➤ Nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR)

Liquid and solid NMR spectra were recorded at 25 °C on the following spectrometers:

For liquid NMR:

- Bruker Avance 300 FT spectrometer (^1H : 300.17 MHz)
- Bruker Avance III HD Nanobay- 400MHz (^1H : 400.13 MHz, ^{13}C : 100.6 MHz, ^1H - ^1H Cosy)
- Bruker Avance NEO-700 MHz (^1H : 700.15 MHz, ^{13}C : 176.05 MHz, ^1H - ^{13}C HSQC)

Chemical shifts were expressed in parts per million (ppm) and are calibrated with the signals of deuterated solvents, ^1H NMR spectra recorded at 700MHz with a recycling delay of 20s were referenced to TSP (Trimethylsilylpropanoic acid).

For solid NMR:

Solid ^{31}P NMR spectra were recorded on an Avance III NMR spectrometer (Bruker Biospin) with a vertical 11.74T wide bore magnet operating at 202.47 MHz for ^{31}P observation by means of a CP-MAS 4-mm H/X probe. ^{31}P chemical shifts are reported relative to the external reference of ammonium dihydrogen phosphate (ADP) whose phosphorus group was set at 0 ppm. Samples were packed in 4mm ZrO_2 CP-MAS rotors. Data processing was performed with Bruker TOPSPIN 3.5 software. All NMR experiments were recorded at 298K at the spinning speed of 11kHz, by means of a single pulse sequence with the following parameters : 15° flip angle, sweep width of 59.5kHz, a recycling delay of 2s, number of scans were adapted depending on the signal to noise ratio (between 4700 and 88800 scans). Phosphotungstic acid hydrate ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$): NMR experiment was recorded with a recycling delay of 100s, number of scans was 4.

➤ UV/Vis spectroscopy

The UV/Vis spectra were recorded with a Cary 300 UV/Vis spectrometer between 190 and 400 nm, with 1.0 nm data interval and 300 nm/min scan rate. Quartz cuvette with optical path length 1 cm was used for the measurements.

➤ **DRIFT spectroscopy**

The DRIFT spectra were recorded with a Nicolet 6700 FTIR spectrometer using a DRIFT accessory (Harrick Praying Mantis™). Each spectrum was obtained at a resolution of 4 cm⁻¹ by coadding 200 scans in a dry-air atmosphere. The sample (0.5 mg) was mixed with 50 mg of calcinated (550°C) KBr. The pure KBr was used as background. The spectral intensities were converted into Kubelka-Munk units.

➤ **Raman spectroscopy**

Raman spectra were recorded with a LabRam HR800 confocal spectrometer (HORIBA), using for excitation 514.5 nm radiation from an argon ion laser and equipped with an air-cooled CCD detector (ANDOR) cooled to -85°C. The laser power at the samples was 10 mW and the spectra were accumulated 4 times during 900 s. The spectral resolution given by the entrance slit of 100 mm and the 600 lines mm⁻¹ grating was 6.8 cm⁻¹. A DuoScan device composed of two mirrors was activated in order to prevent any sample degradation. Using this device, the excitation beam scan a 10 x 10 mm sized area with a 50x objective (NA 0.75) in the confocal regime. The Raman spectra were recorded between 200 and 1600 cm⁻¹.

➤ **Transmission electron microscopy (TEM)**

TEM measurements were performed at room temperature on a Philips EM 120 electron microscope operating at 120 kV, and the images were collected by 2k x 2k Gatan ssCCD camera. Drops of diluted dispersion of the hybrids were deposited on a carbon-coated 200/400-mesh copper grids. Hydrophilic grids were prepared for the observation of samples dispersed in water by treating the carbon-coated copper grids in BioForce Nanosciences UV/Ozone ProCleaner 220 for 20 min. For the sample preparation, 5 mL of silica suspension were drop-casted onto the grid and blotted after 1 min. Samples were dried in air. The organic nanostructures were observed using the negative staining method; for the preparation of grids, 5 µL of organic suspension were drop-casted onto the grid and blotted after 1 minute, then the same procedure was repeated with uranyl acetate stain. Samples were dried in air.

➤ **HR-TEM measurements**

The clusters of POM grafted on the silica nanostructures was observed by a JEOL 2200FS high resolution transmission electron microscope operating at 200 kV and several images was taken using the STEM mode with probe size: spot 1.5 nm.

➤ Elemental energy dispersive X-ray analysis (EDX)

EDX (Energy Dispersive X-ray Spectrometry) and element mapping were performed on the JEOL 2200FS using STEM mode. The EDS was used to estimate the quantity of POM grafted on the silica nanohelices and nanoribbons. The atomic percentage of the tungsten W (L) and silicon Si (K), in the different samples was estimated by EDS. For each sample several areas of the sample were studied and the average of percentage of tungsten and silicon was calculated. $\%H_3PW_{12}O_{40} = \% W/12$; $\%Silica = \% Si$. $\% [PW_4O_{24}]^{3-} = \% W/4$; $\%Silica = \% Si$. To obtain the % of POM in weight, the molar percentage of POM cluster was multiplied by its molar mass.

➤ Electronic Circular dichroism spectroscopy

Electronic circular dichroism (ECD) measurements were performed on a Jasco J-815 CD spectrometer.

For the silica NANOPOM hybrids the scan rate was 20 nm/min and 50 scans were applied to each sample. The concentration of hybrids applied for these experiment was 0.2 mg/mL or 0.4mg/mL. CD experiments were carried out in Milli-Q water and in acetonitrile with a quartz cuvette (1 cm path length) at 25°C and with stirring. The baseline corrections of the ECD spectra were performed by subtracting the two opposite-enantiomers ECD spectra and divided by two in case of silica nanohelices **8 (L)** and **8 (D)** and APTES functionalized silica nanohelices **9 (L)** and **9 (D)**. This baseline procedure removes the experimental artefacts coming from the ECD spectrometer. For the NANOPOM hybrids **10 (L)** and **10 (D)**, **20 (L)** and **20 (D)**, and **21 (L)** and **21 (D)** the ECD spectra were subtracted from the ECD spectra of the APTES functionalized silica nanofibers.

For the 16-2-16 (L) and (D)-tartrate, 12-2-12 (L) and (D)-tartrate and organic NANOPOM hybrids the scan rate was 50nm/min and 3 to 6 scans were applied to each sample. CD experiments were carried out in Milli-Q water with quartz cuvettes (1 cm and 1 mm path length) at 25°C or 60°C depending on the sample.

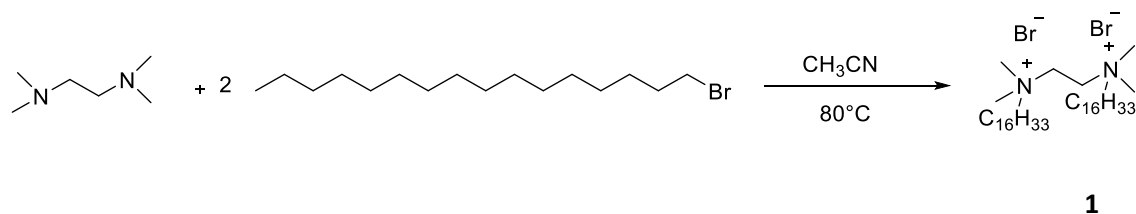
❖ Experimental protocol

➤ Chapter 3

▪ Preparation of 16-2-16 gemini Tartrate (3)

The 16-2-16 tartrate surfactant was synthesized according to the procedure developed in the group. [1]

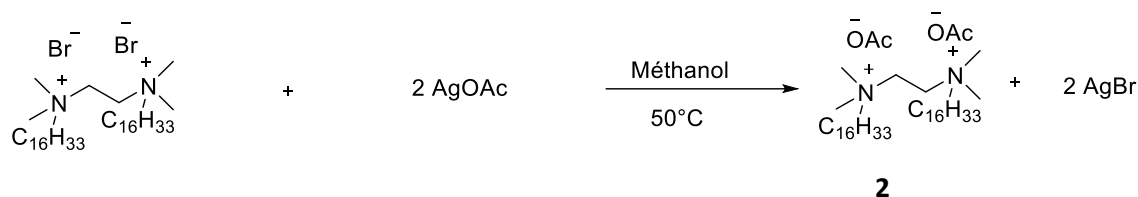
First, **Gemini Bromide 16-2-16 Br** was synthesized according to the procedure developed by R. Zana et al., [2-3] by alkylation of tetramethylethylenediamine (TMEDA) with 1-bromohexadecane in acetonitrile. The TMEDA (16.7 mmol) and the bromohexadecane (3 equiv) were dissolved in acetonitrile (100 ml). The reaction was carried out for 48 hours under the reflux at 80 °C with continuous intensive stirring. Then reaction mixture was cooled down to the room temperature and stored in a fridge. White precipitate was formed. The product was filtered and then purified by crystallization in a mixture of methanol and acetonitrile, first the powder was dissolved in a small quantity of methanol at 50 °C then the acetonitrile was added to precipitate the Gemini Bromide. The solution was let to cool down to room temperature and stored in fridge. The product was filtered, rinsed with acetonitrile and dried under vacuum. Absence of start material and monoalkylated by-product was proved by NMR analysis.



16-2-16 Br (1): Yield 54%; ^1H NMR (300MHz, MeOD, 25°C, δ ppm, TMS): δ = 4.01 (s, 4H), 3.44-3.51 (m, 4H), 3.25 (s, 12H), 1.82-1.85 (m, 4H), 1.29-1.42 (m, 52H), 0.87-0.92 (t, 6H).

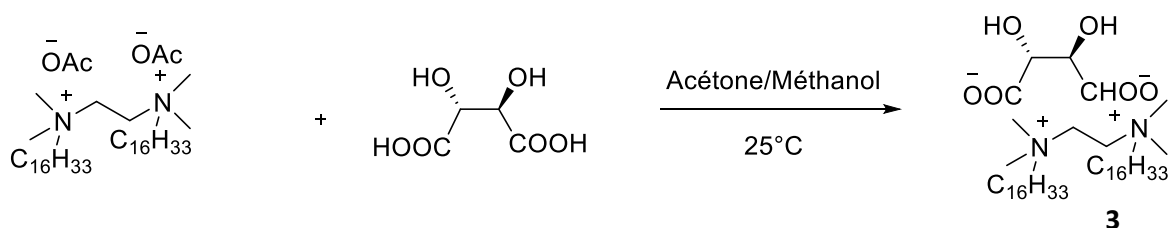
Then 16-2-16 acetate (Ac) was synthesized from 16-2-16 Br by ion exchange reaction with silver acetate as previously reported. [4] The 16-2-16 Br (2.75mmol) was dissolved in 100 ml methanol after that the silver acetate (3 equiv) was added and the flask was covered with aluminium foil. The reaction mixture was stirred at 50°C for 24 hours. The suspension was filtered on celite to remove formed precipitate of silver bromide and unreacted silver acetate, and the filtrate was evaporated. Then the product was dissolve in 1.5 ml of a mixture chloroform/methanol (9:1) and precipitate by addition of 100 ml of acetone. Fine white powder of Gemini acetate was obtained and filtered; the product was rinsed with acetone and dried under vacuum.

Partie expérimentale



16-2-16 Ac (2): Yield 85%; ^1H NMR (300MHz, MeOD, 25°C, δ ppm, TMS): 3.9 (s, 4H), 3.38-3.44 (m, 4H), 3.21 (s, 12H), 1.89 (s, 6H), 1.83-1.87 (m, 4H), 1.28-1.43 (m, 52H), 0.87-0.92 (t, 6H).

After that, the acetate was replaced with tartrate by mixing the solution of 16-2-16 acetate (2.4 mmol) with the solution of 2 equiv of corresponding tartaric acid (both in 50 mL of MeOH/acetone (1:9) mixture). As tartaric acid solution was added drop wise to the solution of 16-2-16 Ac under stirring, a white precipitate of 16-2-16 tartrate was formed. It was filtered and washed with several portions of acetone. The excess of tartaric acid was washed away with cold water (1°C) in the following way: the powder of Gemini tartrate was dispersed in 50 ml of Milli-Q water precooled to 1°C. Suspension was sonicated for 5 min and centrifuged for 10 min at 4000 rpm (3076 g) and 4°C. Supernatant was replaced with another portion of cold Milli-Q water and procedure was repeated for 5 times. In the same way powder was washed 3 times with acetone and dried under the vacuum. *L*- and *D*- Gemini tartrates were synthesized in a similar way.



16-2-16 Tartrate (3): Yield 76%; ^1H NMR (300MHz, MeOD, 25°C, δ ppm, TMS): 4.3 (s, 2H), 3.92 (s, 4H), 3.39-3.44 (m, 4H), 3.2 (s, 12H), 1.78-1.82 (m, 4H), 1.27-1.42 (m, 52H), 0.87-0.92 (t, 6H).

▪ Preparation of organic nanoribbons (4) and nanohelices (5)

To obtain the organic gel (*L*) and (*D*), at the concentration of 1mM, 3.6 mg of 16-2-16 (*L*)- or (*D*)-tartrate powder were dissolved into 5ml of Milli-Q water. The solution is heated up to 60°C (above the Krafft temperature which is 43°C for 16-2-16 tartrate) for 20 min to obtain a

complete dissolution and incubated at 20°C. The Twisted Ribbons were observed after 1h and helical ribbons were observed after 1 day. The morphology of self-assembly was monitored with Transmission Electron Microscopy (TEM) after a negative staining with 2 wt% uranyl acetate.

▪ **Preparation of silica nanoribbons (7) nanohelices (8)**

After the preparation of organic gels, the later were used as template to prepare silica nanofibers through a sol-gel transcription method. In a typical procedure, 500 µL of tetraethoxysilane (TEOS) were added to the 10 mL of 0.1 mM aqueous solution of *L*- tartaric acid (pH 3.8) and prehydrolyzed at 20°C by stirring on the roller-mixer for 7 h. Paralelly, a solution of 1mM 16-2-16 gemini surfactant with *L*-tartrate counterion is aged between 2 h and 2 days for the formation of twisted ribbons and helical ribbons, respectively equal volume of prehydrolyzed TEOS (5ml of each) in 0.1mM aqueous solution of *L*-tartaric acid and organic gel are mixed (typically 2 mL of each) and stirred at 20°C with a roller-mixer overnight. Once the transcription is completed, the mixture is washed thoroughly with isopropanol in order to eliminate the excess of TEOS and the organic template. Finally, the suspension of silica nanofibers is stored in pure ethanol. The morphology of the later was checked with TEM. Basically, we obtained 5 mg of silica helices or silica twisted ribbons from 1 mM of organic gel.

▪ **Amine-functionalized silica nanohelices (9)**

For electrostatic grafting of POM clusters at the surface of silica nanohelices, the silica nanohelices were functionalized with (3-aminopropyl) triethoxysilane (APTES). [5b] Generally, 20µl of APTES (100 mM) in absolute ethanol was added per 1 mg of silica nanohelices in ethanol. The reaction mixture was sonicated in ultrasonic bath for 5 min and heated for 15 h at 70°C. After completion, the modified silica nanostructure was washed 3 times with absolute ethanol and then 2 times with water. This procedure can be repeated once to improve the coverage of silica surface with amine groups. The quantity of amine groups at the surface of silica nanohelices was estimated as reported in reference [5a].

▪ **Silica NANOPOM hybrids 10(L) and 10 (D) built by electrostatic coupling of POM clusters with amine functionalized silica nanohelices**

Typically, 3 equiv of phosphotungstic acid (vs. APTES) was dissolved in 1 mL ultrapure water (0.01 M). In parallel, 5 mg of modified silica nanostructures was dispersed in 3 mL of ultrapure water and sonicated for 5 min in ultrasonic bath. The two solutions were mixed and

stirred at 20°C with a roller-mixer for 4 h. After completion, the silica NANOPOM helices 10 (*L*) and 10 (*D*) were washed at least 10 times by centrifugation ultrapure water to remove unreacted POM clusters, then freeze-dried for 1 day. The final samples were kept in 20°C before any characterization and measurements.

- **Silica NANOPOM hybrids 11(*L*) and 11(*D*), and 12(*L*) and 12(*D*) built by direct adsorption of POM clusters onto silica nanohelices 8 and nanoribbons 7**

In a typically procedure, 1 mL of phosphotungstic acid solution (10 mM) was added to 5 mg of silica nanofibers dispersed in 3 mL of Milli-Q water. The mixture was stirred at 20°C with a roller for 4 h. The reaction mixture was then washed with Milli-Q water (at least 10 times), in order to remove all free POM clusters, following by the freeze-dried for 1 day. The final samples were kept in 20°C before any characterization and measurements.

- **General procedure for catalytic reactions and catalyst recycling**

The Silica NANOPOM catalyst was dispersed in acetonitrile (1 mL) and the sulfide (500 equiv) was added to the mixture. An aqueous solution of H₂O₂ (35% in water, 550 equiv) was added to the reaction mixture at the appropriate temperature. The latter was stirred and monitored by ¹H NMR spectroscopy. Upon completion of the reaction, the catalyst was separated from the medium by centrifugation and washed with ethanol (3 x 5 mL) and water (3x 5 mL). The recovered catalyst was freeze dried, and then analyzed by UV/ Vis spectroscopy, Raman spectroscopy and TEM before its use in a new catalytic experiment. The enantiomeric excess were determined by chiral HPLC using CHIRALPAK AS-H column and UV detector (254 nm), eluting with hexane/2-propanol (1:1) at a flow of 0.5 mL/min. Retention time: 15(R): 21.4; 15(S): 31.2; 16(R): 22.5; 16(S): 30.9.

➤ Chapter 4

- **Silica NANOPOM hybrids 20(*L*) and 20(*D*) as well as 21(*L*) and 21(*D*) built by electrostatic coupling of POM clusters with amine functionalized silica nanohelices and nanoribbons**

For the preparation of peroxophosphotungstate anion, phosphotungstic acid H₃PW₁₂O₄₀ (10⁻⁵ mol, 28.8 mg) was dissolved in water (0.1 mL), and 587 equiv of hydrogen peroxide 35% (0.5 mL, 5.87 mmol) was added to the mixture. The latter was stirred for 30 min at room temperature, and this mixture was added to a water suspension of 5 mg of amine functionalized silica nanoribbons 19 (*L*) and 19 (*D*) or nanohelices 9(*L*) and 9(*D*). The mixture was stirred at 20°C with a roller-mixer for 4 h. After completion, the corresponding silica NANOPOM helices

20(L) and 20(D) as well as ribbons 21(L) and 21(D) were washed at least 10 times by centrifugation with ultrapure water to remove water soluble unreacted phosphotungstate species, then freeze-dried for 1 day. The final samples were kept in 20°C before any characterization and measurements.

- **Silica NANOPOM hybrids 22(L) and 22(D) built by direct adsorption of POM clusters onto silica nanohelices 8**

In a typically procedure, the peroxophosphotungstate anion was prepared by adding 0.5 mL of hydrogen peroxide 35% (587 equiv) to a solution of phosphotungstic acid $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (10^{-5} mol, 28.8 mg). The mixture was stirred for 30 min at room temperature, and added to a water suspension of 5mg of silica nanohelices 8 (L) and 8(D). After that the silica suspension was stirred at 20°C with a roller-mixer for 4 h. The reaction mixture was then washed with Milli-Q water (at least 10 times), in order to remove all free POM clusters, following by the freeze-dried for 1 day. The final samples were kept in 20°C before any characterization and measurements.

- **General procedure for catalytic reactions**

The Silica NANOPOM catalyst was dispersed in acetonitrile (1 mL) and the sulfide (500 equiv) was added to the mixture. An aqueous solution of H_2O_2 (35% in water, 550 equiv) was added to the reaction mixture at the appropriate temperature. The latter was stirred and monitored by ^1H NMR spectroscopy. Upon completion of the reaction, the catalyst was separated from the medium by centrifugation. The enantiomeric excess were evaluated by chiral HPLC using CHIRALPAK AS-H column and UV detector (254 nm), eluting with hexane/2-propanol (1:1) at a flow of 0.5 mL/min. Retention time: 16(R): 22.5; 16(S): 30.9.

➤ Chapter 5

- **Preparation of organic NANOPOM hybrids in water**

Method 1: fixation of POM on organic nanoribbons 4 (L) and 4 (D)

Typically, to obtain the organic gel (L) and (D), at the concentration of 1mM, 3.6 mg of 16-2-16 (L)- or (D)-tartrate powder were dissolved into 5ml of Milli-Q water. The solution is heated up to 60°C for 20 min to obtain a complete dissolution and incubated at 20°C. After 3h 0.1, 1 and 10 mol% of $\text{Na}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ were added to the organic nanoribbons. The mixture was

stirred at 20°C with a roller-mixer for 3 h. The morphology of self-assembly was monitored with Transmission Electron Microscopy (TEM).

Method 2: fixation of POM on 16-2-16 gemini tartrate 3 before gel formation

In a typically procedure, 3.6 mg of 16-2-16 (*L*)- or (*D*)-tartrate were dissolved into 5ml of water. The solution was heated up to 60°C (above the Krafft temperature which is 43°C for 16-2-16 tartrate) for 20 min to obtain a complete dissolution. Then, several quantities (0.1, 1, 3, 5, 7, 10 mol%) of POM ($\text{Na}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ or $\text{K}_8[\text{Ti}_2(\text{OH})_2\text{As}_2\text{W}_{19}\text{O}_{67}(\text{H}_2\text{O})]$) were added to gemini solution. The mixture was stirred at 20°C with a roller-mixer for 30 min, then incubated at 20°C for several hours. The morphology of self-assembly was monitored with Transmission Electron Microscopy (TEM).

▪ General procedure for catalytic reactions

Organic NANOPOM catalyst was prepared according to the method 2 by using a mixture of 16-2-16 (*L*)- or (*D*)-tartrate (10mM) and $\text{Na}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (0.1mM) incubated at 20°C for 15h. 1000 equiv of sulfide and an aqueous solution of H_2O_2 (35% in water, 1100 equiv) was added to the reaction mixture at the appropriate temperature. The latter was stirred and monitored by ^1H NMR spectroscopy. Upon completion of the reaction, the morphology of the organic NANOPOM catalyst was monitored with Transmission Electron Microscopy. The enantiomeric excess of sulfoxide **16** and **26** were evaluated by chiral HPLC using CHIRALPAK AS-H column and UV detector (254 nm), eluting with hexane/2-propanol (11:9) at a flow of 0.5 mL/min. Retention time: 16(R): 25.5; 16(S): 32.5, 26(R): 41.2; 26(S): 69.7. The enantiomeric excess of L-methionine sulfoxide **27** were evaluated by ^1H NMR spectroscopy with a recycling delay of 20s.

➤ Chapter 6

▪ Synthesis of Gemini 12-2-12 tartrate (31)

The 12-2-12 Gemini tartrate surfactant was synthesized according to the procedure previously published. [1] The procedure for acetate to tartrate ion exchange for the synthesis of 12-2-12 tartrate was optimized from the procedure described previously [1]. First, 12-2-12 acetate (**30**) was synthesized from 12-2-12 bromide (**29**) by ion exchange reaction with silver acetate as previously reported [4]. Then the acetate was replaced with tartrate by mixing the solution of 12-2-12 acetate (1g) with the solution of 1.1equiv of corresponding tartaric acid (both in 50ml of MeOH/acetone (1:9)). The reaction proceed at room temperature. After 2 hours

the solvent was evaporated with rota vaporiser and the obtained residue was dissolved in water, this solution is evaporated again in order to remove the acetic acid formed by the reaction. Then the residue was freeze-dried. White powder was obtained. This powder was dissolved in a minimum of methanol and precipitated by adding 200ml of acetone. The powder was filtrated and washed with acetone several time and then evaporated under vacuum. The obtained yield is 77%.

12-2-12 Br (29): ^1H NMR (300MHz, MeOD, 25°C, δ ppm, TMS): δ = 4.01 (s, 4H), 3.44-3.51 (m, 4H), 3.26 (s, 12H), 1.82-1.85 (m, 4H), 1.29-1.42 (m, 36H), 0.87-0.92 (t, 6H).

12-2-12 Ac (30): ^1H NMR (300MHz, MeOD, 25°C, δ ppm, TMS): 3.9 (s, 4H), 3.38-3.44 (m, 4H), 3.21 (s, 12H), 1.89 (s, 6H), 1.83-1.87 (m, 4H), 1.28-1.43 (m, 36H), 0.87-0.92 (t, 6H).

12-2-12 Tartrate (31): ^1H NMR (300MHz, MeOD, 25°C, δ ppm, TMS): 4.3 (s, 2H), 3.92 (s, 4H), 3.39-3.44 (m, 4H), 3.2 (s, 12H), 1.78-1.82 (m, 4H), 1.27-1.42 (m, 36H), 0.87-0.92 (t, 6H).

▪ **Critical micelle concentration (cmc) of 12-2-12 tartrate in the presence of $\text{Na}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$**

The cmc of the 12-2-12 tartrate POM was measured at 25 °C as follows: A solution of 10mM 12-2-12 tartrate with 0.5mol% of $\text{Na}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ was prepared in water and successively added into ultrapure water. The conductivity κ was plotted as a function of surfactant concentration C, and the cmc was obtained from the concentration, which corresponds to the intersection of the conductivity κ extrapolated from the experimental values below ($S1 = \kappa C < \text{cmc}$) and beyond the cmc ($S2 = \kappa C > \text{cmc}$).

▪ **Preparation of POM based micelle by using 12-2-12 tartrate gemini**

In a typically procedure, 12.06 mg of 12-2-12 (*L*)- or (*D*)-tartrate were dissolved into 2ml of water. In parallel several tubes of sodium phosphotungstate aqueous solution was prepared with different concentration (20mM, 10mM, 5mM, 2 mM, 1mM). To obtain a mixture of Gemini tartrate POM with 0.5% of POM 100 μ l of 1mM POM solution was added to the 12-2-12 tartrate solution. For 1%, 2.5%, 5% and 10% of POM 100 μ l of respectively 2mM, 5mM, 10mM and 20mM solution of POM was added to the Gemini tartrate solution. All mixture were sonicated for 5 min in ultrasonic bath (BIOBLOCK SCIENTIFIC), and then heated for 60°C in Water bath. After that these mixture were centrifuged for 12 min at 4500 rpm (3893 g). The precipitate was then washed 3 times with water and checked by ^1H NMR and ^{31}P NMR. The

supernatant was monitored with Transmission Electron Microscopy (TEM) and CD spectroscopy.

▪ **General procedure for catalytic reactions**

To a mixture of 12-2-12 (*L*) tartrate (20 mM) and $\text{Na}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (0.05mM) in 1mL H_2O was added 1000 equiv of sulfide and 1100 equiv of aqueous H_2O_2 (35%). The mixture was stirred at 4°C and monitored by ^1H NMR. For the water non soluble sulfoxide, the product was extracted by Chloroform, then the solvent was evaporated and the simple was dried in diethyl ether with MgSO_4 . After filtration the Et_2O is evaporated under vacuum. After the reaction the aqueous phase was washed 3 time with chloroform and characterized by CD and NMR. The enantiomeric excesses were determined by chiral HPLC by using a CHIRALPAK AS-H column and UV detector (254 nm), eluting with hexane/2-propanol (11:9) at a flow of 0.5 mL/min. Retention time: 16(R): 25.5; 16(S): 32.5, 26(R): 41.2; 26(S): 69.7. The enantiomeric excess of L-methionine sulfoxide **27** were evaluated by ^1H NMR spectroscopy with a recycling delay of 20s.

Reference

- [1] Y. Okazaki, J. Cheng, D. Dedovets, G. Kemper, M.-H. Delville, M.-C. Durrieu, H. Ihara, M. Takafuji, E. Pouget, R. Oda, *ACS Nano* **2014**, 8, 6863–6872.
- [2] Zana, R., *Journal of Colloid and Interface Science*, **2002**, 248, 203-220.
- [3] M. In, R. Zana, *Journal of dispersion science and technology*, **2007**, 28, 143-154.
- [4] S. Manet, Y. Karpichev, D. Bassani, R. Kiagus-Ahmad, R. Oda. *Langmuir*, **2010**, 26, 10645-10656.
- [5] a) J. Cheng, G. Le Saux, J. Gao, T. Buffeteau, Y. Battie, P. Barois, V. Ponsinet, M.-H. Delville, O. Ersen, E. Pouget, R. Oda, *ACS Nano* **2017**, 11, 3806 –3818; b) R. Tamoto, S. Iecomte, S. Si, S. Moldovan, O. Ersen, M.- H. L. N. Delville, R. Oda, *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 23143 – 23152.

Nanocatalyseurs hélicoïdaux chiraux à base de polyoxométallates pour les réactions d'oxydation énantiosélectives

Les matériaux chiraux à base de polyoxométallates (POMs) ont montré un intérêt croissant ces dernières années, à cause de leurs propriétés remarquables et de leurs applications potentielles, notamment dans le domaine de la catalyse. L'objectif de cette thèse était de concevoir une série d'hybrides hélicoïdaux chiraux à base de polyoxométallates (NANOPOM) énantipurs, pour des applications en catalyse hétérogène d'oxydation. Deux approches ont été utilisées pour préparer ces nouveaux matériaux. La première consiste à immobiliser les unités POM sur des nanohélices et des nanorubans de silice par couplage électrostatique et par adsorption directe du POM sur les nano-objets, car ces structures sont plus stables et moins sensibles à l'environnement extérieur. La deuxième approche consiste à fixer le POM sur des nanorubans et des nanohélices organiques préparés par auto-assemblage d'amphiphile gemini 16-2-16 (*L*)- ou (*D*)-tartrate et du POM dans l'eau. La caractérisation de ces hybrides NANOPOM par des techniques de microscopie (TEM, HR-TEM et EDX) et de spectroscopie (RMN ^{31}P , UV-Vis, DRIFT et Raman) a permis de mettre en évidence la structure des hybrides et notamment le greffage du POM. Ces matériaux sont généralement stables, et l'induction de chiralité des supports chiraux sur le POM a été confirmée par dichroïsme circulaire, mettant en évidence l'énantio pureté de ces NANOPOMs. Ces NANOPOMs sont actifs et recyclables pour l'oxydation de sulfures, mais aucune énantiosélectivité significative n'a été observée. Les résultats obtenus durant la thèse sont encourageants et permettent d'envisager de nouveaux systèmes NANOPOMs basés sur l'incorporation du POM dans les structures hélicoïdales lors de la formation du gel, suivi d'une solidification du système organique par une couche de silice, afin d'augmenter la stabilité, propriété indispensable pour les applications en catalyse.

Mots clés : hélices de silice, hélices organiques, polyoxométallate, catalyse hétérogène, catalyse asymétrique.

Chiral polyoxometalate-based helical nanocatalysts for enantioselective oxidation reactions

Chiral polyoxometalates (POMs)-based materials have attracted particular attention in recent years due to their remarkable properties and potential application, especially in the field of catalysis. The goal of this thesis is to design a series of enantiopure nanohelical structures based on polyoxometalates (NANOPOM), for their use as heterogeneous oxidation catalysts. Two approaches were used to prepare these new materials. The first one based on the immobilization of POMs on silica nanohelices and nanoribbons by electrostatic and direct adsorption grafting. These inorganic structures increase the stability and make them less sensitive to external environment. The second approach is to include POM units within the structure of organic nanoribbons and nanohelices during self-assembly of 16-2-16 (*L*)- or (*D*)-tartrate gemini amphiphile and POM in water. The characterization of these NANOPOM hybrids by using various techniques such as ^{31}P NMR, UV-Vis, DRIFT, Raman, TEM, HR-TEM and EDX was performed and confirms the structure of these materials, especially the grafting of POM to helical supports. These materials are generally stable, and the induction chirality to the POM anion was confirmed by circular dichroism, highlighting the enantiopurity of these NANOPOM materials. The catalytic properties of these POM hybrids have been tested in the oxidation of sulfides. They are active and recoverable catalysts, unfortunately with no significant enantioselectivity observed in the condition used. We expect that new NANOPOM systems in which POM units are introduced within the structure of nanostructure during gel formation, followed by silica transcription will be more stable, an important feature for their use as recoverable catalyst.

Keywords: silica helices, organic helices, polyoxometalate, heterogeneous catalysis, asymmetric catalysis.

**CBMN, UMR 5248, Allée Geoffroy Saint Hilaire, 33600 Pessac
ISM, UMR 5255, 351 cours de la liberation, 33405 Talence**