



Université de Lille

Ecole Doctorale

Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

Thèse pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Lille

Chimie organique, minérale, industrielle

Benjamin PACAUD

***Les polyoxométallates, de nouveaux générateurs
d'oxygène singulet. Applications à la catalyse interfaciale en
microémulsions et émulsions de Pickering.***

Thèse réalisée à l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide, UMR 8181

Equipe CISCO - Colloïdes catalyse oxydation

Soutenue publiquement le 14 Décembre 2018

Thèse dirigée par :

Pr. Véronique Nardello-Rataj

Membres du Jury

Dr. Richard Villanneau, Maître de Conférences, HDR, Sorbonne Université.

Rapporteur

Pr. Karine Vigier De Oliveira, Professeur, Université de Poitiers.

Rapporteuse

Pr. Véronique Nardello-Rataj, Professeur, Université de Lille.

Examinatrice

Pr. Carole Lamonier, Professeur, Université de Lille.

Présidente

Pr. Jean-Marie Aubry, Professeur, ENSCL.

Invité

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au laboratoire Unité de catalyse et de chimie du solide (UCCS), au sein de l'équipe Colloïdes Catalyse Oxydation (CISCO) dirigée par le Professeur Véronique Nardello-Rataj. Un grand merci de m'avoir accueilli, encadré, et guidé tout au long de ces trois années de doctorat. Tes conseils, ton soutien et nos discussions pour confronter nos idées ou pour imaginer de nouvelles pistes ont été essentiels à la réalisation de ce travail. Sois assurée de ma profonde gratitude.

Je tiens à remercier vivement Mme Karine Vigier De Oliveira, Professeur à l'Université de Poitiers, ainsi que M. Richard Villanneau, Maître de conférences à Sorbonne Université, d'avoir accepté de consacrer de leur temps précieux à la lecture de ce mémoire, et de le juger en tant que rapporteur. Je remercie également, Mme Carole Lamonier, Professeur à l'Université de Lille, de participer à ce jury en qualité d'examinatrice.

Je veux remercier M. Jean-Marie Aubry, Professeur à l'École Nationale Supérieure de Chimie Lille, d'avoir accepté d'être invité à mon jury de thèse. En parallèle, je tiens à vous remercier pour m'avoir partagé votre savoir sur l'oxygène singulet et pour vos salutations quotidiennes.

Je souhaite remercier l'Université de Lille et de la région Hauts-de-France pour le financement de cette thèse, sans lequel ce travail n'aurait jamais été possible.

Je tiens également à remercier Mme. Anna Proust, Professeur à Sorbonne Université, et son équipe, E-POM, de m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire et de m'avoir aidé à comprendre un peu mieux le monde des polyoxométallates. Mention particulière à Mme. Séverine Renaudineau, pour son aide sur les synthèses de polyoxométallates. Je voulais également remercier M. Kenji Aramaki, Professeur Associé à l'Université nationale de Yokohama, de son accueil et de son aide sur les expériences de diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS).

Mes remerciements s'adressent également à Christel Pierlot, Maître de conférences à l'École Nationale Supérieure de Chimie Lille, pour sa gentillesse, ses conseils sur l'oxygène singulet. Tu m'as fait découvrir et apprécier la Chimie Itinérante, ces journées étaient des parenthèses très enrichissantes.

Je tenais à remercier Raphaël Lebeuf, Maître de conférences à l'École Nationale Supérieure de Chimie Lille, de sa gentillesse, son écoute, ses conseils en chimie organique et de tous ces bons moments, au laboratoire, en TP et à l'extérieur. Ton aide après ce footing, si particulier, a été une vraie bénédiction, je t'en suis profondément reconnaissant.

Un grand et chaleureux merci à Jean-François Dechezelles, Maître de conférences à l'École Nationale Supérieure de Chimie Lille, pour sa disponibilité, son humour, ses conseils lors de la rédaction et pour son aide précieuse dans l'interprétation des résultats de DLS. Par ailleurs, nos discussions, lors des séances de MEB et MET, furent très plaisantes.

Je remercie Loïc Leclercq, Maître de conférences à l'Université de Lille, pour son aide sur les cyclodextrines : celle-ci m'a été précieuse, aussi bien sur la théorie que sur la pratique. Mais aussi, Jesus Fermin Ontiveros, Maître de conférences à l'École Nationale Supérieure de Chimie Lille, la touche latine du laboratoire, nos séances de TP ont été de très bons moments.

De plus, je tiens à remercier Benjamin Jossen, pour tes discussions très utiles, et Mike Ortega Vaz, sans qui le laboratoire ne fonctionnerait pas aussi bien.

Une mention spéciale pour les nombreuses personnes m'ayant aidé à effectuer les analyses : Patrick Daubias (RMN), Marc Martel (IR), Jean-Charles Morin (RAMAN), Myriam Moreau (RAMAN) et Ahmed Addad (MET et MEB).

Je tiens également à remercier sincèrement les autres doctorants (passé, présent et à venir), post-doc et CDD, sans qui cette thèse aurait été très différente. Il y a eu tout d'abord « l'ancienne génération », Bing, Thomas, que je n'ai fait que croiser ; mention particulière, à Bing pour m'avoir « formé » aux pratiques du laboratoire. Ensuite, il y a eu la génération avec laquelle j'ai effectué toute ou une bonne partie de ma thèse. Du côté des filles, nous avons : Laura, la blonde du Nord avec ses expressions typiques et sa joie de vivre ; Estelle, 95 représente, je n'ai pas su te retenir du côté des carnivores, nos repas le soir vont me manquer ; Bingyu, la touche chinoise du laboratoire et la meilleure collègue de bureau, une pensée toute particulière à nos discussions tardives au laboratoire ; Agathe, toujours la première à apprécier mon humour (je rigole) ; mais aussi Mélanie et Corentine ; sans oublier celles qui sont venues pour des collaborations, Katharina et Carmen. Mais la partie masculine n'est pas en reste, puisque majoritaire : Maxime R., la touche hipster du laboratoire, volley-ball power ; Romain, le footeux et aveyronnais, nos parties de Pokémon Go resteront dans les annales ; Valentin, l'éponge humaine, tu as été un super collègue de bureau pendant ces trois années ; Florian, dit « Broux », breton et roux, mais étonnamment très sympa, tes histoires vont me manquer ; Alexandre, après deux ans d'attente, tu l'auras eu ta thèse, même si ce n'est pas au laboratoire ; Grégory, alias « Guregori », le trafic aérien n'est jamais aussi bien surveillé que quand tu es là ; Guillaume, le « frérot », je compte sur toi pour faire perdurer mon enseignement ; et Tristan, le petit dernier. Pour certains, plus que des collègues, vous êtes des amis.

Egalement, une pensée pour tous les stagiaires qui sont venus travailler à nos côtés, pour quelques semaines ou quelques mois, avec une attention particulière à Anne, Ingrid, Teresa, mais aussi Jaime et Julie que j'ai eu le plaisir d'encadrer.

Je n'oublie pas tous les amis de Paris, de l'ESCOM, de l'UPMC, et ceux rencontrés durant mes stages, qui m'ont permis de décompresser et soutenu, chacun à leur manière, même si parfois je n'étais pas des plus joviaux. Certains d'entre eux sont actuellement en thèse, je leur souhaite de tenir bon, surtout pendant la rédaction.

Enfin, pour finir, un immense merci à mes parents, ma sœur et ma famille pour leur soutien inconditionnel et leurs encouragements à chaque instant, avec une mention spéciale pour ma mère qui fut le premier correcteur de ce manuscrit.

Résumé

Les préoccupations environnementales constituent aujourd'hui des enjeux majeurs et l'industrie chimique se doit d'adopter une démarche éco-responsable. Les transformations chimiques doivent mettre en œuvre des procédés catalytiques et des milieux réactionnels sans danger pour l'Homme et l'Environnement, tout en optimisant les performances, la récupération des produits, le recyclage du système, sans oublier le coût. Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés à la génération catalytique d'oxygène singulet par les polyoxométallates. En effet, l'oxygène singulet, $^1\text{O}_2$, est une forme excitée de l'oxygène fondamental, mais c'est également un oxydant puissant et sélectif, qui peut être produit par décomposition catalytique du peroxyde d'hydrogène, H_2O_2 , permettant d'accéder à de nombreux intermédiaires oxygénés d'intérêt pour la chimie fine. Le criblage d'une série de polyoxométallates (POMs) a permis, grâce à la détection spécifique de la luminescence infrarouge de $^1\text{O}_2$ à 1270 nm, de mettre en évidence pour la première fois, de façon formelle, la formation de l'espèce excitée par décomposition de H_2O_2 catalysée par des POMs. Plus particulièrement, les polyoxoniobates et le POM « sandwich » $[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]^{14-}$ se sont révélés très performants et ont fait l'objet d'une étude approfondie afin d'identifier et d'optimiser les paramètres clés ($[\text{H}_2\text{O}_2]$, pH, T) de ces nouveaux systèmes oxydants. A titre d'exemple, le système $\text{H}_2\text{O}_2/[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ produit $^1\text{O}_2$ avec un rendement de 65 % en milieu légèrement acide (pH = 5-7) tandis que $[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]^{14-}$ est le troisième catalyseur identifié après deux décennies permettant de générer $^1\text{O}_2$ avec un rendement quantitatif. A l'instar des autres systèmes quantitatifs à base de Mo(VI) et W(VI), c'est un catalyseur homogène, actif de pH = 7 à 10, cinétiquement plus lent que les systèmes existants, mais avec l'avantage que l'espèce la plus peroxydée est l'espèce active. Dans un second temps, afin de pouvoir appliquer ces systèmes à l'oxydation de substrats hydrophobes, des sels d'alkylammonium des POMs, *e.g.* $[\text{C}_{16}]_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$ et $[\text{C}_{14}]_{14}[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$, ont été préparés, leur conférant ainsi des propriétés amphiphiles permettant d'envisager une catalyse interfaciale. Ainsi, nous avons montré que suivant la nature du solvant, en présence d'eau, des systèmes de microémulsions et d'émulsions de Pickering peuvent être obtenus. Leur intérêt en catalyse d'oxydation a été démontré, illustrant ainsi un nouvel exemple de « Catalyse Interfaciale de Pickering » (concept PIC) en émulsion. De surcroît, nous reportons également, pour la première fois, un nouveau « surfactif catalytique équilibré » à base de POMs (concept BCS) conduisant à des systèmes de microémulsion triphasique. Enfin, dans une dernière partie, nous avons reconsidéré les émulsions de Pickering catalytiques à base de cyclodextrines (CDs), développées précédemment au laboratoire, et nous avons ainsi démontré que de nouveaux systèmes colloïdaux auto-assemblés hybrides peuvent être conçus à partir de trois blocs de construction moléculaire (1-décanol, β -CD et POM) selon une synthèse séquentielle : *i*) complexation du 1-décanol par la β -CD, *ii*) auto-assemblage spontané en nanoparticules (NPs) β -CD/1-décanol et *iii*) adsorption du POM, $[\text{Na}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$, sur l'interface polaire électriquement neutre des NPs β -CD/1-décanol. Ces systèmes ont été décrits comme des nanoparticules cœur-écorce constituées de complexes d'inclusion CD/huile recouvertes d'une enveloppe de POMs (CD@POM).

Mots clés : Catalyse interfaciale de Pickering, Emulsion, Nanoparticules amphiphiles catalytiques, Oxydation, Oxygène singulet, Polyoxoniobate.

Abstract

Environmental concerns are nowadays major issues and the chemical industry must adopt an eco-responsible approach. Chemical transformations must implement catalytic processes and reaction media that are safe for humans and the environment, while optimizing performance, products recovery, system recycling, and of course cost. In this context, we focused on the catalytic generation of singlet oxygen by polyoxometalates. Indeed, singlet oxygen, $^1\text{O}_2$, is an excited form of fundamental oxygen, but it is also a powerful and selective oxidant, which can be produced by catalytic decomposition of hydrogen peroxide, H_2O_2 , allowing access to many oxygenated intermediates of interest for fine chemistry. The screening of a series of polyoxometalates (POMs), through the specific detection of infrared luminescence of $^1\text{O}_2$ at 1270 nm, allowed us to evidence, unambiguously, for the first time the formation of the excited species from the decomposition of H_2O_2 catalyzed by POMs. More specifically, polyoxoniobates and the « sandwich » type POM $[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]^{14-}$ have been proved to be more active, and have been the subject of extensive studies to determine the key parameters ($[\text{H}_2\text{O}_2]$, pH, T) of these new oxidizing systems. For example, the $\text{H}_2\text{O}_2/[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ system produces $^1\text{O}_2$ with 65% yield in a slightly acidic medium (pH = 5-7) while $[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]^{14-}$ is the third identified catalyst after two decades to generate $^1\text{O}_2$ with quantitative yield. Like other quantitative systems based on Mo (VI) and W (VI), it is a homogeneous catalyst, active at pH = 7 to 10, kinetically slower than existing systems, but with the advantage that the most peroxidized species is the active species. In a second step, in order to be able to apply these systems to the oxidation of hydrophobic substrates, alkylammonium salts of POMs, *e.g.* $[\text{C}_{16}]_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$ and $[\text{C}_{14}]_{14}[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$, have been prepared in order to confer amphiphilic properties to the catalysts making it possible to envisage an interfacial catalysis. Thus, we have shown that depending on the nature of the solvent, in the presence of water, microemulsion systems and Pickering emulsions can be obtained. Their interest in oxidation catalysis has been demonstrated, illustrating a new example of « Pickering Interfacial Catalysis » (PIC concept) in emulsion. In addition, we also report, for the first time, a new « Balanced Catalytic Surfactant » based on POMs (BCS concept) leading to triphasic microemulsion systems. Finally, in a last part, we have reconsidered catalytic Pickering emulsions based on cyclodextrins (CDs), developed previously in the laboratory, and we have thus demonstrated that new hybrid self-assembled colloidal systems can be designed from three blocks of molecular construction (1-decanol, β -CD and POM) according to a sequential synthesis: *i*) complexation of 1-decanol by β -CD, *ii*) spontaneous self-assembly in β -CD/1-decanol nanoparticles (NPs) and *iii*) adsorption of the POM, $[\text{Na}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$, on the polar neutral interface of β -CD/1-decanol NPs. These systems have been described as core-shell nanoparticles consisting of CD/oil inclusion complexes coated with POMs (CD@POM).

Keywords: Amphiphilic catalytic nanoparticles, Emulsion, Oxidation, Pickering interfacial catalysis, Polyoxoniobate, Singlet oxygen.

Table des matières

Remerciements.....	i
Résumé.....	iii
Abstract.....	iv
Table des matières.....	v
Liste des abréviations.....	ix
Introduction générale.....	1
Chapitre I. Production d'oxygène singulet par décomposition du peroxyde d'hydrogène catalysée par les polyoxoniobates.....	13
1 L'oxygène singulet : une forme activée de l'oxygène et un oxydant vert sélectif	15
1.1 BREVE INTRODUCTION HISTORIQUE	15
1.2 FORMATION ET REACTIVITE DE L'OXYGENE SINGULET 1O_2 ($^1\Delta_g$).....	18
1.2.1 Structure électronique de 1O_2	18
1.2.2 Formation de 1O_2	19
1.2.3 Réactivité de 1O_2	22
1.2.4 Applications industrielles.....	24
1.3 CHIMILUMINESCENCE DE L'OXYGENE SINGULET 1O_2 ($^1\Delta_g$).....	25
1.3.1 Rappels sur la luminescence.....	25
1.3.2 Luminescence de 1O_2	26
1.3.3 Propriétés chimiques de 1O_2	27
1.4 METHODES DE DETECTION DE L'OXYGENE SINGULET PRODUIT EN SOLUTION.....	28
1.4.1 Désactivateurs physiques et capteurs chimiques.....	28
1.4.2 Luminescence en proche infrarouge (LPIR).....	29
1.4.3 Effet des solvants deutérés : le cas de H_2O/D_2O	32
2 Le niobium et les polyoxoniobates.....	34
2.1 PROPRIETES CHIMIQUES.....	34
2.2 LA CATALYSE AU NIOBIUM	39
2.2.1 Réactions de catalyse du niobium.....	39
2.2.2 Réactions de catalyse d'oxydation.....	41
3 Les polyoxométallates : des catalyseurs efficaces de décomposition du peroxyde d'hydrogène en oxygène singulet.....	48
3.1 CRIBLAGE DES POLYOXOMETALLATES POUR LA PRODUCTION D'OXYGENE SINGULET ENGENDRE PAR DECOMPOSITION DU PEROXYDE D'HYDROGENE	48
3.2 CAS DU POLYOXOMETALLATE $[Zn_2Bi^{III}_2(ZnW_9O_{34})_2]^{14-}$	51
3.2.1 Synthèses des POMs « sandwich ».....	53
3.2.2 Influence de la concentration en H_2O_2	54
3.2.3 Influence du pH.....	55
3.2.4 Influence de la température et énergie d'activation.....	58
3.2.5 Calcul du rendement en 1O_2 et recyclabilité du système.....	59
3.2.6 Stabilité, confirmation de l'activité de Bi(III).....	65

4	Les systèmes polyoxoniobates/peroxyde d'hydrogène : étude des paramètres clés pour la formation d'oxygène singulet en solution aqueuse	68
4.1	INFLUENCE DE LA NATURE DU CATALYSEUR.....	68
4.2	INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN H ₂ O ₂	69
4.3	INFLUENCE DU PH.....	75
4.4	INFLUENCE DE LA TEMPERATURE	81
4.5	DETERMINATION DU RENDEMENT EN ¹ O ₂	83
4.5.1	<i>Par détection de ¹O₂ dans le proche infrarouge</i>	83
4.5.2	<i>Par piégeage chimique avec l'anthracène-9,10-divinylsulfonate</i>	86
4.6	HYPOTHESES SUR L'ESPECE ACTIVE	88
4.7	ILLUSTRATION DE L'OXYDATION DE SUBSTRAT D'INTERET HYDROPHILE	92
5	Conclusion.....	95
6	Partie expérimentale.....	97
6.1	PRODUITS CHIMIQUES	97
6.2	METHODES ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION	97
6.3	SYNTHESES DES POMs « SANDWICH »	98
6.4	SYNTHESES DES PONBS ET DU PEROXYDE DE NIOBIUM	99
6.5	TECHNIQUES LUMINESCENCES	100
6.5.1	<i>Spectromètre proche infrarouge (LPIR) pour détecter la luminescence IR de ¹O₂</i>	100
6.5.2	<i>Expérience typique de luminescence</i>	101
6.6	DOSAGE DE L'EAU OXYGENEE	101
6.7	TABLEAUX ET FIGURES DES SYSTEMES ETUDIES POUR L'INFLUENCE DES DIFFERENTS PARAMETRES	102
6.8	CALCUL DES RENDEMENTS EN ¹ O ₂ PAR LUMINESCENCE.....	104
6.9	CALCUL DES RENDEMENTS PAR PIEGEAGE	106
7	Références.....	109
Chapitre II. Systèmes biphasiques eau/huile stabilisés par des alkylammonium de polyoxoniobates et d'un polyoxométallate de type « sandwich » à base de bismuth.....		123
1	Introduction.....	125
1.1	ETAT DE L'ART DES POMs AMPHIPHILES POUR LA CATALYSE EN SYSTEMES MICELLAIRES OU D'EMULSIONS	128
2	Préparation des polyoxoniobates amphiphiles : [C ₁₆] ₈ [Nb ₆ O ₁₉] et [C ₁₂] ₈ [Nb ₆ O ₁₉].....	131
2.1	PREPARATION PAR ECHANGE DIRECT <i>IN SITU</i>	132
2.2	PREPARATION PAR ECHANGE D'IONS SUR COLONNE	134
3	Caractérisations des polyoxoniobates amphiphiles.....	136
3.1	SOLUBILITE DANS L'EAU ET DANS LES SOLVANTS ORGANIQUES	136
3.2	TAILLE DES NANOPARTICULES	137
3.3	EFFET DE LA PEROXYDATION.....	144
4	Comportement des alkylammonium d'hexaniobates présence d'eau et d'huile	146
4.1	LES EMULSIONS	146
4.1.1	<i>Les macroémulsions</i>	146
4.1.2	<i>Mini- ou nanoémulsions</i>	146
4.1.3	<i>Microémulsions</i>	146
4.1.4	<i>Emulsions de Pickering</i>	149
4.2	ELABORATION D'EMULSIONS DE PICKERING CATALYTIQUES	151
4.2.1	<i>Influence du solvant, du ratio H/E et de H₂O₂</i>	152

4.2.2	<i>Effet de la préperoxydation du catalyseur</i>	157
4.2.3	<i>Effet de la longueur de chaîne de l'alkylammonium</i>	158
4.3	CAS PARTICULIER DU CPME	159
5	« Dark Singlet Oxygenation » en système d'émulsion	166
5.1	CHOIX DU SYSTEME	167
5.2	PEROXYDATION DE L' α -TERPINENE.....	168
5.2.1	<i>Influence de la nature du solvant et du conditionnement du catalyseur</i>	168
5.2.2	<i>Influence de l'émulsification</i>	170
5.2.3	<i>Influence de la nature du catalyseur</i>	171
5.2.4	<i>Recyclage</i>	172
5.3	HYDROPEROXYDATION DU β -CITRONELLOL	173
6	Extension aux alkylammonium d'un polyoxométallate de type « sandwich » à base de bismuth.....	176
6.1	PREPARATION DE $[C_{16}]_{14}[Zn_2Bi^{III}_2(ZnW_9O_{34})_2]$, $[C_{14}]_{14}[Zn_2Bi^{III}_2(ZnW_9O_{34})_2]$ ET $[C_{12}]_{12}X_2[Zn_2Bi^{III}_2(ZnW_9O_{34})_2]$ (X = $Zn(H_2O)$ OU NA)	176
6.2	CARACTERISATION DES ALKYLAMMONIUM DE $[Zn_2Bi^{III}_2(ZnW_9O_{34})_2]^{14-}$	179
6.3	ELABORATION D'EMULSIONS DE PICKERING.....	183
6.4	OXYDATION EN EMULSION DE PICKERING.....	186
7	Conclusion	190
8	Partie expérimentale	192
8.1	REACTIFS ET SOLVANTS	192
8.2	METHODES ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION	193
8.3	OXYDATION	198
8.4	PREPARATION DES CATALYSEURS.....	199
9	Références.....	204
Chapitre III. Systèmes colloïdaux auto-assemblés : de la « catalyse assistée de Pickering » à la conception de nanoparticules hybrides cœur-écorce.....		211
1	Introduction.....	213
2	Généralités sur les cyclodextrines	216
2.1	SYNTHESES ET CARACTERISTIQUES	216
2.2	PROPRIETES COMPLEXANTES	218
2.3	APPLICATIONS DES CYCLODEXTRINES.....	219
3	Etude des complexes d'inclusion des cyclodextrines avec les POMs	221
3.1	METHODE DE DETERMINATION.....	221
3.1.1	<i>Détermination des constantes d'associations</i>	221
3.1.2	<i>Détermination de la stœchiométrie</i>	223
3.2	COMPLEXATION DES POMs AVEC LES CYCLODEXTRINES.....	225
3.2.1	<i>Etat de l'art</i>	225
3.2.2	<i>Le Keggin : $PW_{12}O_{40}^{3-}$</i>	227
3.2.3	<i>Le Dawson : $P_2W_{18}O_{62}^{6-}$</i>	230
4	Elaboration de nanoparticules hybrides cœur-écorce	232
4.1	NANOPARTICULES B-CD/1-DECANOL	234
4.2	NANOPARTICULES HYBRIDES CD@POM	237
5	Conclusion	242

6	Partie expérimentale.....	244
6.1	PRODUITS CHIMIQUES	244
6.2	METHODES ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION	244
6.3	ETUDE DE COMPLEXATION	244
6.4	CARACTERISATION DES NANOPARTICULES	246
6.5	SYNTHESE DES NANOPARTICULES	247
6.6	CLICHES SUPPLEMENTAIRES DE MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSITION	250
7	Références.....	257
	Conclusion générale.....	267
	Annexe.....	275

Liste des abréviations

[C_n]	$[C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3]^+$
[C_nC_n]	$[(C_nH_{2n+1})_2N(CH_3)_2]^+$
[C₁₂]Bi	$[C_{12}]_{12}X_2[Zn_2Bi^{III}_2(ZnW_9O_{34})_2]$ (X = Zn(H ₂ O) ou Na)
[C₁₄]Bi	$[C_{14}]_{14}[Zn_2Bi^{III}_2(ZnW_9O_{34})_2]$
[C₁₆]Bi	$[C_{16}]_{16}[Zn_2Bi^{III}_2(ZnW_9O_{34})_2]$
ATG	Analyse thermogravimétrique
CI	Complexe d'inclusion
CMC	Concentration micellaire critique
BCS	<i>Balanced Catalytic Surfactant</i>
DLS	Diffusion dynamique de la lumière
DSO	<i>Dark Singlet Oxygenation</i>
E/H	Emulsion inverse eau dans huile
E/H/E	Emulsion multiple eau dans huile dans eau
EPR	<i>Electron paramagnetic resonance</i>
ESI-MS	<i>Electrospray Ionisation Mass Spectrometry</i>
H/E	Emulsion directe huile dans eau
H/E/H	Emulsion multiple huile dans eau dans huile
HADDF	Détecteur annulaire champ sombre à grand-angle
HR-STEM-HADDF	Microscopie électronique en transmission haute résolution en mode balayage avec un détecteur annulaire champ sombre à grand-angle
HLB	<i>Hydrophilic-Lipophilic Balance</i>
HPLC	Chromatographie en phase liquide à haute performance
HPONb	Hétéropolyoxoniobate
IPONb	Isopolyoxoniobate
IR	Infrarouge
LPIR	Luminescence en proche infrarouge
MEB	Microscopie électronique à balayage
MET	Microscopie électronique en transmission
MSA	Assemblage supramoléculaire macroscopique
NP	Nanoparticule
PAC	<i>Pickering Assisted Catalysis</i>
pD	Potentiel hydrogène dans l'eau deutérée
PDT	Photochimiothérapie
PIC	<i>Pickering Interfacial Catalysis</i>
PIR	Proche infrarouge
POM	Polyoxométallate
PONb	Polyoxoniobate
PMT	Tube photomultiplicateur
PS	Polystyrène
PTC	Catalyse par transfert de phase
PTT	Thérapie photo-thermale
RMN	Résonance magnétique nucléaire
ROS	Dérivé réactif de l'oxygène

SAXS	Diffusion des rayons X aux petits angles
THBP	Hydroperoxide de <i>tert</i> -butyle
UHP	Peroxyde d'urée hydrogénée
UV	Ultraviolet
WI, WII, WIII, WIV	Winsor I, II, III et IV

Introduction générale

De nos jours, les préoccupations environnementales sont devenues des enjeux majeurs pour les industriels, et plus récemment l'humanité en général (prise de conscience de la nécessité d'avoir un développement durable), car les dommages liés aux progrès technologiques et industriels peuvent être imposés de façon irréversible aux générations futures. Aussi, industriels et académiques s'attachent aujourd'hui à développer des procédés éco-responsables. L'un des concepts les plus connus pour y parvenir, est la chimie « verte » (également appelée chimie durable) qui a vu le jour au début des années 90. Cette approche vise à l'élimination des processus toxiques de la production chimique en opérant une réduction de la pollution à la source, au lieu de traiter les déchets en aval. En 1998, les chimistes américains Anastas et Warner¹ énoncent les douze principes fondateurs de la chimie « verte » (**Figure 1**). L'un des principes de la chimie « verte » est la notion d'économie d'atomes, qui a été définie par Trost en 1991,² comme le rapport de la masse moléculaire du produit désiré et la somme des masses molaires de tous les produits qui apparaissent dans l'équation stœchiométrique (*i.e.* le solvant n'est pas pris en compte).



Figure 1. Les douze principes de la chimie « verte ».

Les réactions d'oxydation sélective jouent un rôle central dans l'industrie chimique actuelle, avec une contribution à 30 % de la production totale de l'industrie chimique. C'est le deuxième processus le plus important après la polymérisation.³ En effet, la plupart des processus industriels utilisent des précurseurs issus du pétrole qui nécessitent d'être oxydés afin de fournir des intermédiaires valorisables tels que des époxydes. Dans ce contexte, l'oxydation est parmi les procédés les plus problématiques, car la majorité des procédés d'oxydation en chimie fine est basée sur l'oxydation stœchiométrique du substrat. Historiquement, la plupart des oxydants stœchiométriques était des métaux lourds, tels que CrO_3 ou KMnO_4 , or ceux-ci conduisent à la formation de sous-produits toxiques notamment des sels de Cr(III) ou de Mn(II) . De surcroît, ces réactions étaient généralement conduites dans des solvants chlorés ou aromatiques. Par ailleurs, l'oxydant industriel le plus

conventionnel est l'acide nitrique en raison de son faible coût, mais il présente l'inconvénient de générer des oxydes d'azote.⁴ Dans ce contexte, il apparaît donc à la fois nécessaire et urgent de développer de nouveaux procédés d'oxydation éco-responsables.

Tableau 1. Proportion maximale d'oxygène actif et les sous-produits formés pour les oxydants les plus courants en catalyse d'oxydation.⁵

Oxydant	Oxygène actif (%m)	Sous-produit
O ₂	100	Rien ou H ₂ O
O ₂ /réducteur	50	H ₂ O
H ₂ O ₂	47	H ₂ O
N ₂ O	36	NO _x
O ₃	33	O ₂
KMnO ₄	30	Sels de Mn(II)
HNO ₃	25	NO _x , N ₂ O, N ₂
CrO ₃	24	Sels de Cr(III)
<i>t</i> -BuOOH	18	<i>t</i> -BuOH

L'une des voies explorées par les chercheurs consiste à diminuer les quantités de métaux utilisées en passant des procédés stœchiométriques aux procédés catalytiques. De plus, l'application du concept d'économie d'atomes implique que les oxydants, ayant une teneur en oxygène actif plus élevée, soient privilégiés (**Tableau 1**). Les oxydants les plus avantageux d'un point de vue environnemental sont donc le dioxygène, O₂, et l'eau oxygénée, H₂O₂. Le dioxygène est évidemment l'oxydant idéal, il est cependant délicat à manipuler et les oxydations par O₂ sont généralement difficile à contrôler et entraîne parfois une combustion ou une suroxydation du substrat.⁶ En outre, bien que les deux atomes d'oxygène puissent être utilisés pour l'oxydation (efficacité d'atome de 100 %), seul un seul atome d'oxygène est utilisé dans la plupart des réactions (efficacité d'atome de 50 %), de sorte que l'oxydation nécessite souvent l'utilisation d'agents réducteurs.⁶

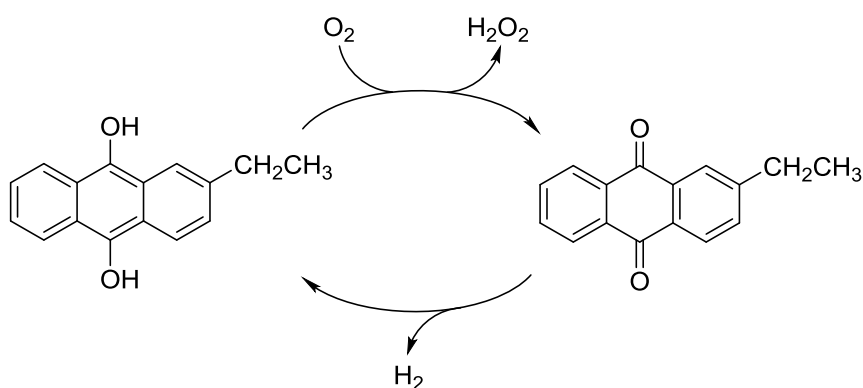


Figure 2. Synthèse de H₂O₂ par le procédé à l'anthraquinone.⁷

A contrario, avec une efficacité d'atome de 47 % et ne produisant que de l'eau comme sous-produit, l'eau oxygénée est un oxydant particulièrement intéressant pour les réactions en phase liquide. Cet oxydant est relativement peu coûteux (1,5 \$.kg⁻¹ pour du « 100 % » massique) et produit en grande quantité (2,2 millions de tonnes en 2016) par le procédé à l'anthraquinone (**Figure 2**).⁷ L'oxydation à partir de H₂O₂ est donc particulièrement pertinente, principalement pour la synthèse de produits chimiques qui exigent des conditions de pureté élevée. Il faut noter pour des raisons de sécurité,

H_2O_2 doit être utilisée, transportée et stockée à des concentrations inférieures ou égales à 60 %.⁶ Mais, H_2O_2 réagit lentement avec les composés organiques et nécessite donc d'être activé.⁵ Dans ce sens, de nombreux catalyseurs d'oxydation pour H_2O_2 ont été développés, comme par exemple les catalyseurs à base de métalloporphyrine, de complexes de fer non-héminiques, de complexes de manganèse, de molybdène, de tungstène, de titanosilicates, de méthyltrioxorhénium, d'espèces peroxotungstiques et de polyoxométallates (POMs), mais aussi les enzymes.^{5,6,8-10}

L'oxydation de substrats organiques hydrophobes par l'eau oxygénée pose cependant un problème d'ordre technique, puisque l'oxydant, hydrophile, et le substrat, le plus souvent hydrophobe, ne sont pas miscibles, la plupart du temps. L'une des méthodes les plus efficaces et généralement utilisée pour contourner cet inconvénient consiste à utiliser des molécules amphiphiles, généralement des agents tensioactifs. Les systèmes biphasiques ainsi obtenus incluent, selon les conditions de réaction : la catalyse par transfert de phase (PTC),¹¹ la catalyse micellaire,¹² les microémulsions,¹³⁻¹⁶ et les émulsions¹⁷. La catalyse par transfert de phase est probablement la technologie la plus employée à l'échelle industrielle,^{11,18} en raison de la simplicité de sa mise en œuvre, sa faible consommation énergétique, des coûts d'investissement peu élevés, etc. Toutefois, la PTC souffre de deux problèmes majeurs : la récupération du catalyseur et la possibilité d'une séparation compliquée des deux phases en fin de réaction, en raison de la formation d'une émulsion stable. En outre, son application aux espèces à faible durée de vie est totalement inefficace. Par exemple, dans le cas de l'oxygène singulet ($^1\text{O}_2$), dont le libre parcours moyen dans l'eau est de 200 nm,¹⁹ l'oxydation du substrat hydrophobe en phase organique ne se fait pas car $^1\text{O}_2$ est désactivé en oxygène fondamental par un processus physique par les molécules d'eau avant même d'avoir pu atteindre le substrat à oxyder.

En 1997, Aubry et Bouttemy montrèrent que les microémulsions monophasiques (Winsor IV) constituent des milieux réactionnels particulièrement bien adaptés à l'oxydation de substrats hydrophobes par l'oxygène singulet, $^1\text{O}_2$, engendré chimiquement par le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MoO}_4^{2-}$.¹⁹ En effet, les microémulsions sont composées d'une phase thermodynamiquement stable où eau et solvant sont cosolubilisés sous forme de nanodomains, typiquement de l'ordre de 10 à 50 nm, permettant ainsi la rencontre entre le substrat et l'espèce excitée avant sa désactivation.¹⁹ Malgré l'efficacité avérée de ce système, ses inconvénients (*i.e.* utilisation importante de tensioactifs, récupération et séparation des produits et du catalyseur fastidieuses, sensibilité à la dilution et aux produits d'oxydation formés) ont conduit à l'utilisation de microémulsions polyphasiques : (i) biphasiques, où une phase microémulsion, composée de micelles, est en équilibre avec, soit un excès de phase huile (Winsor I), soit une phase aqueuse excédentaire (Winsor II) ; (ii) triphasiques, où une microémulsion, bicontinue, est en équilibre avec une phase aqueuse et une phase huile (Winsor III). La présence d'une phase aqueuse en excès, pour les systèmes Winsor II et Winsor III est rédhibitoire puisqu'une partie importante de $^1\text{O}_2$ est produite dans la phase aqueuse en excès, où se trouvent majoritairement le catalyseur et l'oxydant, et est donc perdue. Seules les microémulsions biphasiques de type Winsor I, avec une phase organique en excès, se sont révélées aussi efficaces que les Winsor IV, tout en résolvant les problèmes liés à la récupération des produits et des quantités élevées de tensioactifs.^{13,20} Cependant les microémulsions biphasiques ne permettent pas toujours d'oxyder les substrats peu réactifs, puisque des ajouts importants de H_2O_2 conduisent à la formation d'émulsions stables en raison de l'eau formée au cours du processus catalytique.

En 2008, les inconvénients des microémulsions de type Winsor IV et Winsor I préalablement décrites ont été contournés à l'aide du concept de « Catasurf » pour *Catalytic Surfactant* (résultant de l'association d'un amphiphile ionique avec un contre-ion catalytique), qui, dès lors qu'il est équilibré, permet d'obtenir spontanément des systèmes de microémulsion triphasiques (Winsor III) sans ajout d'électrolytes et à température ambiante : on parlera alors du concept de « *Balanced Catalytic Surfactant* ». ²¹ Les avantages de ces systèmes sont nombreux, mais ils permettent avant tout de localiser le catalyseur spécifiquement dans la phase microémulsion médiane et non plus dans la phase aqueuse en excès rendant ainsi les systèmes Winsor III particulièrement efficaces. On peut citer par exemple, le diméthylidioctylammonium de molybdate, noté $[(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2][\text{MoO}_4]$, qui permet l'oxydation de composés organiques riches en électrons par $^1\text{O}_2$, issu de la décomposition de H_2O_2 par l'ion MoO_4^{2-} du « catasurf ».

Plus récemment, les concepts de catalyse interfaciale de Pickering (PIC) et de catalyse assistée de Pickering (PAC), respectivement de l'anglais *Pickering Interfacial Catalysis* et *Pickering-Assisted Catalysis*, ont été proposés comme solution potentielle à la conduite de réactions biphasiques entre deux (ou plusieurs) réactifs non miscibles (**Figure 3**). ²² En effet, les émulsions de Pickering, qui sont des émulsions stabilisées par des nanoparticules (NPs) solides, permettent la dispersion des deux phases avec une grande stabilité vis-à-vis de la coalescence. Dans le cas d'un système PIC, les particules solides amphiphiles servent également de catalyseur, permettant à la réaction de se dérouler à l'interface eau/huile avec une efficacité remarquable. De tels systèmes suscitent un intérêt croissant, et ont déjà été appliqués à diverses réactions catalytiques telles que l'hydrogénation, ^{23,24} l'oxydation, ^{25,26} la catalyse acide, ^{27,28} la photocatalyse, ^{29,30} et les réactions enzymatiques. ^{31,32}

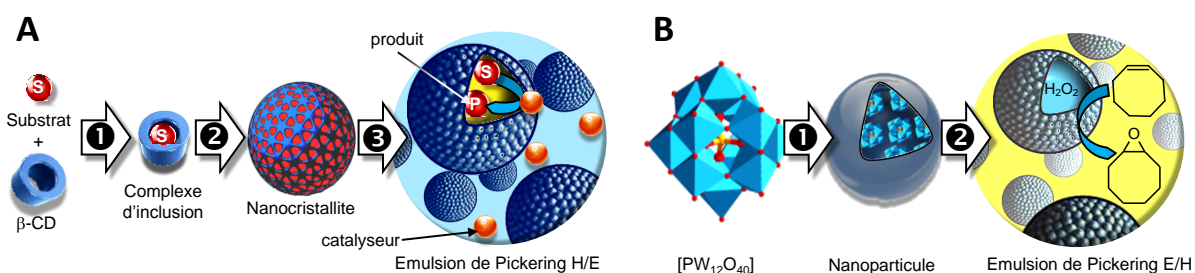


Figure 3. A gauche (A), principe de la combinaison CD/substrat pour la réalisation d'un système PAC (*Pickering-Assisted Catalysis*) : (1) Formation de complexes d'inclusion ; (2) Formation de nanocristallites ; (3) Formation d'une émulsion de Pickering H/E à base de nanocristallites, où le catalyseur est en phase aqueuse (homogène). ²² A droite (B), principe de l'époxydation du cyclooctène dans une émulsion eau/huile stabilisée par des nanoparticules catalytiques amphiphiles formées par association électrostatique entre un POM et des cations alkylammonium, i.e. un système PIC (*Pickering Interfacial Catalysis*) : (1) Formation de nanoparticules ; (2) Stabilisation des émulsions de Pickering et catalyse interfaciale. ²²

Dans cette optique, notre groupe a reporté, dans un premier temps, en 2012, les premiers systèmes PICs utilisant des NPs catalytiques auto-assemblées à base de POMs amphiphiles, par exemple le $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}(\text{CH}_3)_3][\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ (**Figure 3.B**). ²² Les NPs sont issues de l'association électrostatique entre une entité amphiphile de type ammonium quaternaire et différents polyoxométallates, qui conduit à la formation spontanée en milieu aqueux de nanoparticules amphiphiles. Ces systèmes d'émulsions ont été utilisés comme nouveaux milieux réactionnels non conventionnels pour la catalyse d'oxydation impliquant H_2O_2 comme oxydant. Puis dans un second temps, en 2013, notre groupe a également reporté des émulsions catalytiques de Pickering reposant sur la formation de

NPs de cyclodextrines (CDs), issues de la formation de complexes d'inclusion insolubles et amphiphiles entre la CD et le substrat (**Figure 3.A**).²⁵ De telles émulsions, en combinaison avec le catalyseur homogène, $[\text{Na}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$, se sont révélées être des milieux réactionnels compétitifs, présentant de bons rendements et de bonnes sélectivités, pour l'oxydation des oléfines, des organosulfures et des alcools, à l'aide de H_2O_2 .²⁵ Initialement, ces milieux réactionnels ont été classés dans la catégorie des PACs,²² car le catalyseur était supposé se trouver dans la phase aqueuse.²⁵ Pour finir, il est à noter, que ces deux systèmes d'émulsions catalytiques (PAC et PIC) combinent les avantages de la catalyse hétérogène et biphasique sans leurs inconvénients (*e.g.* lixiviation du catalyseur, temps de séparation), en permettant une séparation facile des produits et du catalyseur, par simple centrifugation, mais permettent aussi d'améliorer l'efficacité écologique du système.^{22,25,27,33}

Un des objectifs du travail de thèse était d'élaborer des systèmes d'émulsions de Pickering catalytiques appliqués à l'oxygène singulet $^1\text{O}_2$. Comme mentionné précédemment, en raison de la taille des gouttelettes (de quelques microns à quelques dizaines de microns), les émulsions, de façon générale, ne constituent pas des milieux réactionnels adaptés aux réactions impliquant l'oxygène singulet engendré par voie chimique, notamment celle basée sur la dismutation de H_2O_2 par MoO_4^{2-} .¹⁹ En revanche, la catalyse interfaciale de Pickering (PIC) peut s'avérer efficace car le catalyseur, localisé à l'interface eau/huile, permet de produire $^1\text{O}_2$ à proximité du substrat dans la phase huile. Forts des résultats obtenus avec les polyoxométallates alkylés^{33,34} en systèmes PIC et étant donné l'expertise historique du laboratoire sur l'oxygène singulet, il nous est apparu naturel d'examiner de plus près la possibilité de générer $^1\text{O}_2$ par décomposition de H_2O_2 catalysée par les polyoxométallates, ce qui jusqu'à présent n'a quasiment jamais été décrit, en vue d'une application en catalyse interfaciale de Pickering. En effet, seul l'article de Amanchi *et al.*, du groupe de Neumann, rapporte la possible production de $^1\text{O}_2$ à partir de peroxyde d'urée hydrogénée, en présence du POM $[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]^{14-}$.³⁵ A notre connaissance, c'est le seul travail mentionnant l'utilisation d'un POM comme catalyseur pour la formation de $^1\text{O}_2$, bien que les POMs, largement utilisés en catalyse d'oxydation, soient bien connus pour activer à la fois l'oxygène et le peroxyde d'hydrogène.¹⁰

Ce travail de thèse s'inscrit donc dans ce contexte et comporte trois volets principaux constituant les trois chapitres de ce manuscrit. Le premier chapitre est dédié à l'étude de la production d'oxygène singulet par les polyoxométallates via la dismutation de H_2O_2 , afin d'examiner leur propension à décomposer H_2O_2 en solution aqueuse au même titre que le molybdate et le tungstate, déjà bien étudiés par ailleurs.³⁶⁻³⁸ Le criblage d'une série de POMs, dont nous disposons suite à une collaboration avec le Professeur Anna Proust de Sorbonne Université, a permis de mettre en évidence de façon formelle, par détection directe de la phosphorescence de $^1\text{O}_2$ à $\lambda = 1270$ nm, que certains POMs sont en effet capables de produire $^1\text{O}_2$. Les POMs s'étant révélés particulièrement actifs ont fait l'objet d'une étude approfondie par luminescence en proche infrarouge dans le but d'identifier et d'optimiser les paramètres clés intervenant dans le processus. Une fois les conditions optimales définies, les rendements en $^1\text{O}_2$ ont été calculés en recourant à deux méthodes : la luminescence et le piégeage chimique à l'aide d'un capteur spécifique. Finalement, la capacité des systèmes catalytiques à oxyder des substrats organiques hydrosolubles a été démontrée.

Dans un second chapitre, nous nous proposons de poursuivre l'étude des POMs permettant la production de $^1\text{O}_2$ en préparant des sels d'alkylammonium de ces derniers par association électrostatique, afin de leur conférer des propriétés amphiphiles. Nous montrerons que l'échange

d'ions mène à la formation spontanée de nanoparticules sphériques. Dans un second temps, nous verrons que selon la nature du solvant, différents systèmes soit de microémulsions (nanostructurés) soit d'émulsions (microstructurés), notamment de Pickering, peuvent être obtenus. Finalement, leur intérêt en catalyse d'oxydation en milieu biphasique sera démontré.

Le troisième chapitre reprend un système d'émulsion de Pickering à base de cyclodextrine, déjà publié par notre groupe. En effet, les travaux récents du groupe de Stoddart (lauréat du prix Nobel de chimie en 2016, pour ses travaux sur la « conception et la synthèse de machines moléculaires »)³⁹, nous ont amenés à reconsidérer ces systèmes, particulièrement efficaces en catalyse d'oxydation, et que nous avons classifiés comme des systèmes PACs, pour *Pickering Assisted Catalysis*. En effet, bien que la complexation des hôtes hydrophiles par les CDs soit considérée comme peu probable, Wu *et al.*, du groupe de Stoddart, ont montré que l'auto-assemblage entre la β -CD et un polyoxométallate est possible.⁴⁰ Aussi, nous nous sommes demandés si les particules constituées par les complexes d'inclusion β -CD/substrat ne seraient pas en mesure de former, tout au moins localement, des complexes d'inclusion avec le catalyseur, en l'occurrence le POM : le système catalytique serait alors un PIC et non un PAC. Ce troisième chapitre en apporte la preuve. En premier lieu, après quelques généralités sur les cyclodextrines, nous allons nous intéresser à l'étude de la complexation, en solution aqueuse, de la β -CD et de deux POMs à base de tungstène : $PW_{12}O_{40}^{3-}$ (Keggin) et $P_2W_{18}O_{62}^{6-}$ (Dawson). Ensuite, en nous basant sur les émulsions catalytiques de Pickering à base de CDs, nous verrons que ces systèmes peuvent finalement être décrits comme une structure cœur-écorce, apportant ainsi une réponse aux performances catalytiques remarquables des émulsions de Pickering à base de CDs et de POMs.

Références

- (1) Anastas, P. T.; Warner, J. C. *Green Chemistry: Theory and Practice*; Oxford university press Oxford, 2000; Vol. 30.
- (2) Trost, B. M. The Atom Economy--a Search for Synthetic Efficiency. *Science* **1991**, *254* (5037), 1471–1477.
- (3) Thayer, A. M. Catalyst Suppliers Face Changing Industry. *Chem. Eng. News* **1992**, *70* (10), 27-.
- (4) Buchner, W.; Schliebs, R.; Winter, G.; Buchel, K. H. *Industrielle Anorganische Chemie, Verlag Chemie*; Weinheim, 1986.
- (5) Goti, A.; Cardona, F. Hydrogen Peroxide in Green Oxidation Reactions: Recent Catalytic Processes. In *Green Chemical Reactions*; Springer, 2008; pp 191–212.
- (6) Noyori, R.; Aoki, M.; Sato, K. Green Oxidation with Aqueous Hydrogen Peroxide. *Chem. Commun.* **2003**, No. 16, 1977.
- (7) Campos-Martin, J. M.; Blanco-Brieva, G.; Fierro, J. L. Hydrogen Peroxide Synthesis: An Outlook beyond the Anthraquinone Process. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45* (42), 6962–6984.
- (8) Brégeault, J.-M. Transition-Metal Complexes for Liquid-Phase Catalytic Oxidation: Some Aspects of Industrial Reactions and of Emerging Technologies. *Dalton Trans.* **2003**, No. 17, 3289–3302.
- (9) Lane, B. S.; Burgess, K. Metal-Catalyzed Epoxidations of Alkenes with Hydrogen Peroxide. *Chem. Rev.* **2003**, *103* (7), 2457–2474.
- (10) *Modern Oxidation Methods*, 2nd, completely rev. and enlarged ed ed.; Bäckvall, J.-E., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2010.
- (11) Halpern, M. Phase-Transfer Catalysis. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2000.
- (12) Rathman, J. F. Micellar Catalysis. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **1996**, *1* (4), 514–518.
- (13) Aubry, J.-M.; Adam, W.; Alsters, P. L.; Borde, C.; Queste, S.; Marko, J.; Nardello, V. Dark Singlet Oxygenation of Organic Substrates in Single-Phase and Multiphase Microemulsion Systems. *Tetrahedron* **2006**, *62* (46), 10753–10761.
- (14) Schwarze, M.; Pogrzeba, T.; Volovych, I.; Schomäcker, R. Microemulsion Systems for Catalytic Reactions and Processes. *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5* (1), 24–33.
- (15) Fressancourt-Collinet, M.; Hong, B.; Leclercq, L.; Alsters, P. L.; Aubry, J.-M.; Nardello-Rataj, V. Acidic Three-Liquid-Phase Microemulsion Systems Based on Balanced Catalytic Surfactant for Epoxidation and Sulfide Oxidation under Mild Conditions. *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355* (2-3), 409–420.
- (16) Holmberg, K. Organic Reactions in Microemulsions. *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, *2007* (5), 731–742.
- (17) Liu, Y.; Jiang, Z.; Li, C. Emulsion Catalysis: Interface between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis. In *Bridging Heterogeneous and Homogeneous Catalysis*; Can, L., Yan, L., Eds.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2014; pp 283–324.
- (18) Starks, C. M.; Liotta, C. L.; Halpern, M. E. Phase-Transfer Catalysis: Fundamentals I. In *Phase-Transfer Catalysis*; Springer, 1994; pp 23–47.
- (19) Aubry, J.-M.; Bouttemy, S. Preparative Oxidation of Organic Compounds in Microemulsions with Singlet Oxygen Generated Chemically by the Sodium Molybdate/Hydrogen Peroxide System¹. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119* (23), 5286–5294.
- (20) Caron, L.; Nardello, V.; Alsters, P. L.; Aubry, J.-M. Convenient Singlet Oxygenation in Multiphase Microemulsion Systems. *J. Mol. Catal. Chem.* **2006**, *251* (1–2), 194–199.
- (21) Nardello-Rataj, V.; Caron, L.; Borde, C.; Aubry, J.-M. Oxidation in Three-Liquid-Phase Microemulsion Systems Using “Balanced Catalytic Surfactants.” *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (45), 14914–14915.

- (22) Pera-Titus, M.; Leclercq, L.; Clacens, J.-M.; De Campo, F.; Nardello-Rataj, V. Pickering Interfacial Catalysis for Biphasic Systems: From Emulsion Design to Green Reactions. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54* (7), 2006–2021.
- (23) Potier, J.; Menuel, S.; Chambrier, M.-H.; Burylo, L.; Blach, J.-F.; Woisel, P.; Monflier, E.; Hapiot, F. Pickering Emulsions Based on Supramolecular Hydrogels: Application to Higher Olefins' Hydroformylation. *ACS Catal.* **2013**, *3* (7), 1618–1621.
- (24) Crossley, S.; Faria, J.; Shen, M.; Resasco, D. E. Solid Nanoparticles That Catalyze Biofuel Upgrade Reactions at the Water/Oil Interface. *Science* **2010**, *327* (5961), 68–72.
- (25) Leclercq, L.; Company, R.; Mühlbauer, A.; Mouret, A.; Aubry, J.-M.; Nardello-Rataj, V. Versatile Eco-Friendly Pickering Emulsions Based on Substrate/Native Cyclodextrin Complexes: A Winning Approach for Solvent-Free Oxidations. *ChemSusChem* **2013**, *6* (8), 1533–1540.
- (26) Yang, B.; Leclercq, L.; Schmitt, V.; Pera-Titus, M.; Nardello-Rataj, V. Colloidal Tectonics for Tandem Synergistic Pickering Interfacial Catalysis: Oxidative Cleavage of Cyclohexene Oxide into Adipic Acid. *Chem. Sci.* **2019**.
- (27) Yang, B.; Leclercq, L.; Clacens, J.-M.; Nardello-Rataj, V. Acidic/Amphiphilic Silica Nanoparticles: New Eco-Friendly Pickering Interfacial Catalysis for Biodiesel Production. *Green Chem.* **2017**, *19* (19), 4552–4562.
- (28) Fang, W.; Fan, Z.; Shi, H.; Wang, S.; Shen, W.; Xu, H.; Clacens, J.-M.; De Campo, F.; Liebens, A.; Pera-Titus, M. Aquivion®-Carbon Composites via Hydrothermal Carbonization: Amphiphilic Catalysts for Solvent-Free Biphasic Acetalization. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4* (12), 4380–4385.
- (29) Nakato, T.; Ueda, H.; Hashimoto, S.; Terao, R.; Kameyama, M.; Mouri, E. Pickering Emulsions Prepared by Layered Niobate $K_4 Nb_6 O_{17}$ Intercalated with Organic Cations and Photocatalytic Dye Decomposition in the Emulsions. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4* (8), 4338–4347.
- (30) Wu, W.; Gao, S.; Tu, W.; Chen, J.; Zhang, P. Intensified Photocatalytic Degradation of Nitrobenzene by Pickering Emulsion of ZnO Nanoparticles. *Particuology* **2010**, *8* (5), 453–457.
- (31) Peng, L.; Feng, A.; Liu, S.; Huo, M.; Fang, T.; Wang, K.; Wei, Y.; Wang, X.; Yuan, J. Electrochemical Stimulated Pickering Emulsion for Recycling of Enzyme in Biocatalysis. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8* (43), 29203–29207.
- (32) Jiang, Y.; Liu, X.; Chen, Y.; Zhou, L.; He, Y.; Ma, L.; Gao, J. Pickering Emulsion Stabilized by Lipase-Containing Periodic Mesoporous Organosilica Particles: A Robust Biocatalyst System for Biodiesel Production. *Bioresour. Technol.* **2014**, *153*, 278–283.
- (33) Leclercq, L.; Mouret, A.; Proust, A.; Schmitt, V.; Bauduin, P.; Aubry, J.-M.; Nardello-Rataj, V. Pickering Emulsion Stabilized by Catalytic Polyoxometalate Nanoparticles: A New Effective Medium for Oxidation Reactions. *Chem. - Eur. J.* **2012**, *18* (45), 14352–14358.
- (34) Leclercq, L.; Mouret, A.; Renaudineau, S.; Schmitt, V.; Proust, A.; Nardello-Rataj, V. Self-Assembled Polyoxometalates Nanoparticles as Pickering Emulsion Stabilizers. *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119* (20), 6326–6337.
- (35) Amanchi, S. R.; Khenkin, A. M.; Diskin-Posner, Y.; Neumann, R. Bismuth-Substituted “Sandwich” Type Polyoxometalate Catalyst for Activation of Peroxide: Umpolung of the Peroxo Intermediate and Change of Chemoselectivity. *ACS Catal.* **2015**, *5* (6), 3336–3341.
- (36) Aubry, J. M.; Cazin, B. Chemical Sources of Singlet Oxygen. 2. Quantitative Generation of Singlet Oxygen from Hydrogen Peroxide Disproportionation Catalyzed by Molybdate Ions. *Inorg. Chem.* **1988**, *27* (12), 2013–2014.
- (37) Nardello, V.; Marko, J.; Vermeersch, G.; Aubry, J. M. 90Mo NMR and Kinetic Studies of Peroxomolybdic Intermediates Involved in the Catalytic Disproportionation of Hydrogen Peroxide by Molybdate Ions. *Inorg. Chem.* **1995**, *34* (20), 4950–4957.
- (38) Nardello, V.; Marko, J.; Vermeersch, G.; Aubry, J. M. ^{183}W NMR Study of Peroxotungstates Involved in the Disproportionation of Hydrogen Peroxide into Singlet Oxygen (1O_2 , $^1\Delta_g$)

- Catalyzed by Sodium Tungstate in Neutral and Alkaline Water. *Inorg. Chem.* **1998**, *37* (21), 5418–5423.
- (39) The Nobel Prize in Chemistry 2016
<https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2016/stoddart/facts/> (accessed Oct 18, 2018).
- (40) Wu, Y.; Shi, R.; Wu, Y.-L.; Holcroft, J. M.; Liu, Z.; Frasconi, M.; Wasielewski, M. R.; Li, H.; Stoddart, J. F. Complexation of Polyoxometalates with Cyclodextrins. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (12), 4111–4118.

Chapitre I.

Production d'oxygène singulet par décomposition
du peroxyde d'hydrogène catalysée par les
polyoxoniobates

1 L'oxygène singulet : une forme activée de l'oxygène et un oxydant vert sélectif

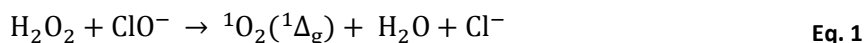
1.1 Brève introduction historique

L'oxygène, comme espèce chimique, fut découvert indépendamment par Carl Wilhelm Scheele et Joseph Priestley à la fin du 18^{ème} siècle. Après plus de deux siècles d'études, qui aurait pu imaginer qu'il n'avait pas encore divulgué tous ses secrets. Découvert en 1924, l'oxygène singulet, $^1\text{O}_2$ ($^1\Delta_g$), a entraîné une révolution majeure dans la compréhension du rôle de l'oxygène en physique, chimie et sur les systèmes biologiques.



Figure 1. Luminescence rouge au cours d'une aurore boréale. Photographe: Stephen Nowers/AP.

Bien que découvert au début du 20^{ème} siècle, l'oxygène singulet n'est devenu l'objet d'importantes études, en tant que dérivé réactif de l'oxygène (ROS), qu'après 1963 quand Khan et Kasha interprétèrent la chimioluminescence de la réaction hypochlorite-peroxyde comme cause de la libération d'oxygène singulet (Eq. 1).^{1,2}



Auparavant, l'oxygène singulet n'avait présenté d'intérêt que pour les astrophysiciens qui menaient des recherches spectroscopiques sur cette forme d'oxygène excité qui se forme dans la haute atmosphère lors des aurores boréales (Figure 1). Dans les années suivantes, Foote et Wexler³ démontrèrent que l'oxygène singulet est l'espèce réactive utilisée lors de la photooxydation des terpènes, étudiés quelques années avant par Shenck.⁴ Depuis lors, le nombre de publications scientifiques sur l'oxygène singulet croît de façon exponentielle dans des domaines très variés, tels que la synthèse en chimie fine, le traitement des eaux usées ou encore la photochimiothérapie (PDT). Néanmoins, le nombre de brevets reste faible (Figure 2).

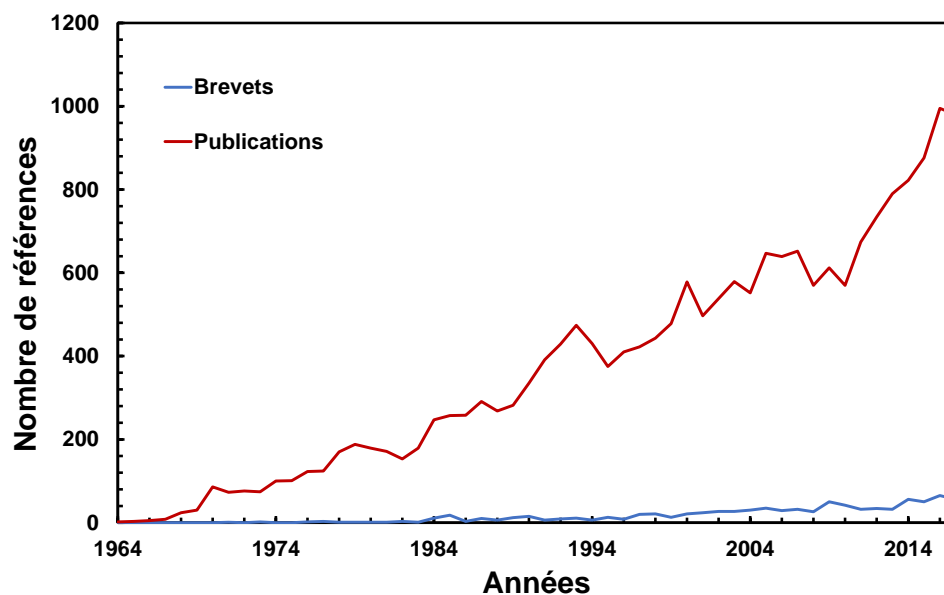


Figure 2. Evolution du nombre de publications et de brevets sur SciFinder®. Termes de recherche : *Singlet oxygen*.

Une démarche scientométrique a été adoptée ici pour évaluer l'évolution des recherches académiques liées à l'oxygène singulet. La scientométrie est une forme spécifique de la bibliométrie qui applique des méthodes statistiques à des données quantitatives caractéristiques de l'état d'un domaine scientifique : auteurs et affiliations (identification des principaux centres de recherche, des scientifiques les plus prolifiques, des collaborations), dates et journaux (inscription temporelle dans des périodiques de renom variable), titres et mots clefs (définition du contexte thématique), références scientifiques (localisation des travaux fondamentaux).^{5,6} Différents outils scientométriques existent à ce jour dont certains tels que VOSviewer ou CiteSpace sont capables de transcrire ces gros volumes de données bibliographiques en présentations visuelles, appelées cartes conceptuelles. Le programme informatique VOSviewer, disponible gratuitement, permet de construire et visualiser des cartes bibliométriques.⁷ Contrairement à la plupart des programmes informatiques utilisés pour la cartographie bibliométrique, VOSviewer accorde une attention particulière à la représentation graphique des cartes bibliométriques. Cette fonctionnalité de VOSviewer est particulièrement utile pour afficher de grandes cartes bibliométriques d'une manière facile à interpréter.

Le terme de recherche « singlet oxygen » permet d'obtenir 14 690 résultats sur la plateforme Scopus, pour les publications entre 1964 et 2018. L'ensemble des données bibliographiques collectées a été traité et nettoyé avec OpenRefine (version 2.8), puis représenté à l'aide de VOSviewer (version 1.6.6) en se basant sur les mots clefs donnés par les auteurs. Néanmoins, il est important de préciser que toutes les publications ne possèdent pas de mot clef, surtout pour les plus anciennes. Le mode de représentation par superposition a été choisi, ce dernier permettant de montrer le développement au fil du temps des applications de l'oxygène singulet. Pour des raisons de lisibilité, l'échelle de temps a été choisie entre les années 2000 et 2015 : les publications plus anciennes et plus récentes, étant respectivement incluses dans la borne inférieure et supérieure. La **Figure 3** représente la cartographie obtenue avec cette méthodologie.

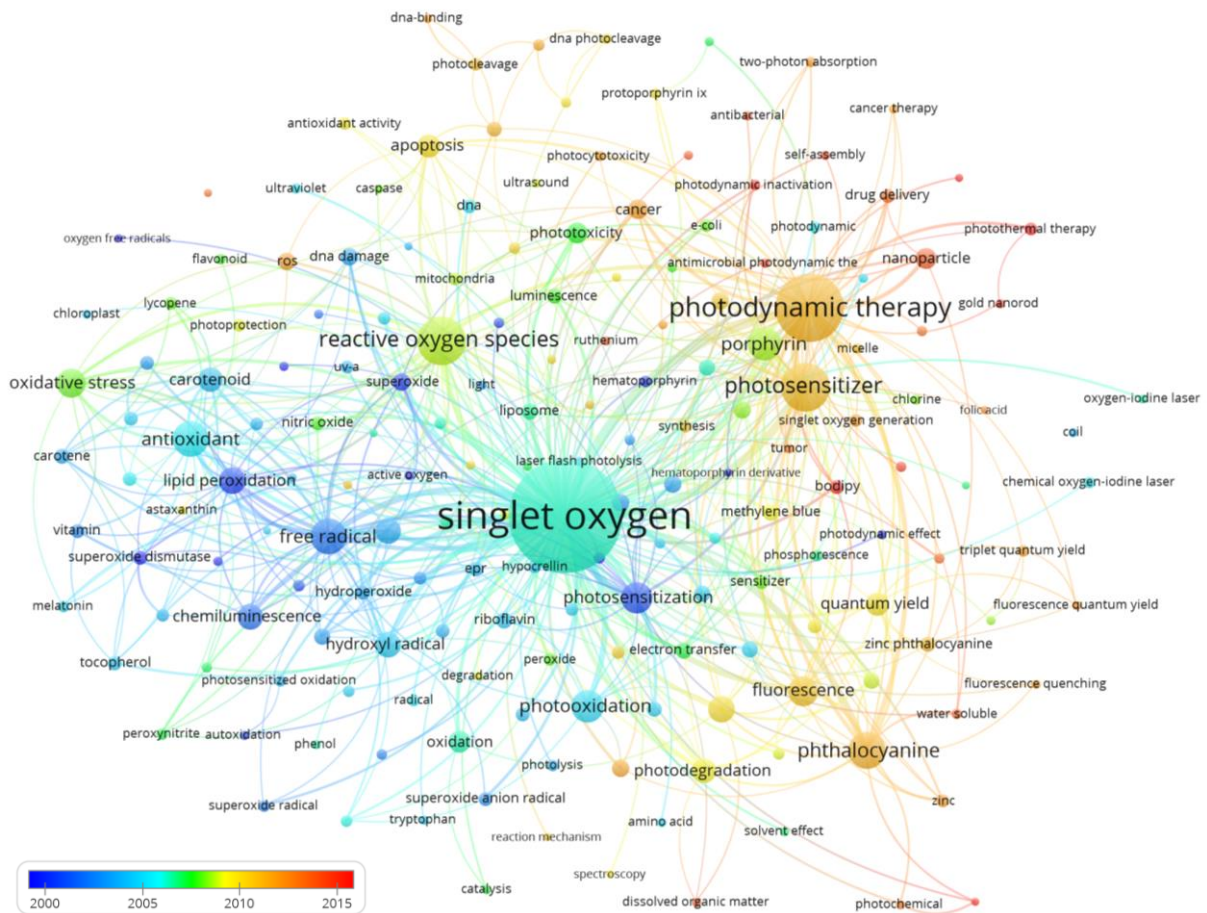


Figure 3. Carte conceptuelle fondée sur l'examen de 14 690 revues, entre 1964 et 2018, sur la plateforme Scopus, analysée avec OpenRefine (version 2.8) et représentée à l'aide de VOSviewer (version 1.6.6) en se basant sur les mots clés donnés par les auteurs via une représentation par superposition. Termes de recherche : *Singlet oxygen*. Réalisé le 01/03/2018.

Avant les années 2000, la cartographie met en évidence des recherches majoritairement axées sur la réactivité de l'oxygène singlet, sa production par photosensibilisation, et l'oxydation des lipides et terpènes. Entre 2000 et 2005, on commence à s'intéresser aux propriétés antioxydantes de diverses molécules telles que les vitamines, le tocophérol, etc. ; et à de nouvelles méthodes de synthèse (*i.e.* enzymatique, dismutation de H_2O_2). Après 2005, le paysage est fortement bouleversé, avec l'émergence de la recherche en biologie : ROS, stress oxydatif, phototoxicité, porphyrine, etc. ; cette dernière ayant pour conséquence une augmentation importante des publications vers 2010, visible sur la **Figure 2**, correspondant au début des applications pratiques de ces recherches, principalement dans le domaine médical : *(i)* la photochimiothérapie (PDT) contre le cancer⁸⁻¹⁰ par apoptose, via l'utilisation de différents photosensibilisateurs tels que les phthalocyanines ; *(ii)* la PDT contre les bactéries et les microbes^{11,12} ; *(iii)* la photodégradation des contaminants de l'eau¹³. Plus récemment, les systèmes de PDT ont été couplés à la thérapie photo-thermale (PTT), comprenant des systèmes de libération contrôlée.^{14,15}

Pour conclure, l'oxygène singlet pourrait aujourd'hui être considéré comme démodé par certains, mais il reste à la pointe de la recherche en tant que modèle pour les phénomènes chimiques/physiques fondamentaux¹⁶⁻¹⁸, en raison de sa réactivité unique en synthèse organique et peut-être de façon plus significative dans les systèmes biologiques. De plus, ses applications en tant

que ROS ont pris de l'ampleur depuis le début du 21^{ème} siècle, permettant un grand nombre d'applications prometteuses dans le domaine de la santé.

1.2 Formation et réactivité de l'oxygène singulet $^1\text{O}_2$ ($^1\Delta_g$)

1.2.1 Structure électronique de $^1\text{O}_2$

En 1924, Lewis proposa un état triplet ($^3\Sigma_g^-$) diradicalaire pour l'oxygène fondamental $^3\text{O}_2$.¹⁹ Cette structure électronique exceptionnelle résulte de l'existence d'une orbitale HOMO π^* dégénérée contenant deux électrons célibataires de spin parallèle (**Figure 4-b**). En général pour la plupart des molécules, la HOMO consiste en une seule orbitale remplie de deux électrons de spins opposés. Par exemple, c'est le cas de l'azote dont l'état fondamental présente une structure électronique typique avec une HOMO σ_{2p} (**Figure 4-a**). L'excitation électronique de telles molécules peut être obtenue en faisant passer un électron (habituellement) de la HOMO à un niveau inoccupé d'énergie plus élevée. Généralement, ce transfert d'électrons nécessite une énergie significative pouvant être obtenue soit photochimiquement avec un rayonnement UV, soit chimiquement par décomposition de molécules très énergétiques (par exemple des dioxétanes). Pour obtenir les deux états excités de l'oxygène moléculaire, $^1\text{O}_2$ ($^1\Delta_g$) et $^1\text{O}_2$ ($^1\Sigma_g^+$), bas en énergie respectivement 95 kJ (1270 nm) et 158 kJ (762 nm), au-dessus de l'état fondamental, il n'est pas nécessaire de promouvoir un électron jusqu'à une orbitale inoccupée plus haute en énergie. Il suffit seulement de changer la distribution des électrons dans les orbitales dégénérées π^* . Le premier état excité est un état singulet ($^1\text{O}_2$, $^1\Delta_g$), puisqu'il a deux électrons de spins opposés sur la même orbitale π^* (**Figure 4-c**). Il existe un autre état excité d'énergie supérieure qui est également dans un état singulet ($^1\text{O}_2$, $^1\Sigma_g^+$), lequel a un électron dans chaque orbitale π^* avec des spins opposés (**Figure 4-d**). Par la suite, les symboles $^1\text{O}_2$ et $^3\text{O}_2$ se réfèrent toujours respectivement à l'état excité le plus bas $^1\Delta_g$ et à l'état fondamental $^3\Sigma_g^-$.

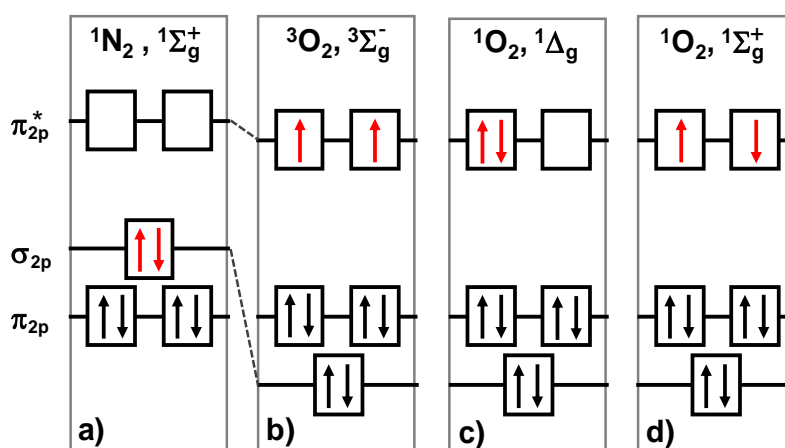


Figure 4. Représentation des plus hautes orbitales moléculaires occupées pour l'azote ($^1\text{N}_2, ^1\Sigma_g^+$) et l'oxygène ($^3\text{O}_2, ^3\Sigma_g^-$) à l'état fondamental ainsi que les deux états excités les plus bas en énergie ($^1\text{O}_2, ^1\Delta_g$) et ($^1\text{O}_2, ^1\Sigma_g^+$).²⁰

L'observation des différences de structures électroniques entre ces trois états laisse entrevoir des propriétés fondamentalement différentes. D'après la règle des spins (Hund), la transition de $^1\Delta_g$ vers l'état fondamental est interdite, ce qui lui confère une durée de vie « relativement » longue en solution pour une espèce excitée (10^{-6} à 10^{-3} s). En comparaison, celle de $^1\Sigma_g^+$ est très courte (10 ps) puisque son retour à l'état $^3\Sigma_g^-$ est autorisé. De plus, ce dernier ne joue aucun rôle dans les processus d'oxydation en milieu condensé. Par ailleurs, l'état triplet, $^3\Sigma_g^-$, se comporte chimiquement comme un diradical faiblement réactif ayant une forte tendance à réagir via des processus

monoélectroniques. A la différence de son homologue, $^1\Delta_g$ est un oxydant bioélectronique puissant et hautement sélectif vis-à-vis des substrats organiques riches en électrons, cette réactivité sera développée dans la **partie 1.2.3**.

1.2.2 Formation de $^1\text{O}_2$

Il existe de nombreuses méthodes pour générer $^1\text{O}_2$ en solution que ce soit par des processus chimiques ou photochimiques (**Figure 5**). La voie la plus classique est l'excitation photochimique de $^3\text{O}_2$ à l'aide d'un photosensibilisateur, par exemple les colorants organiques (rose Bengale, bleu de méthylène, etc.) ou les porphyrines.²¹ Cette méthode a largement été utilisée en synthèse organique.²² En raison de sa structure électronique particulière et de sa faible énergie d'excitation, $^1\text{O}_2$ peut être également produit en l'absence de lumière avec des rendements élevés par un bon nombre de réactions chimiques, on parle alors de « *dark singlet oxygenation* » (DSO).^{23,24} Ces deux méthodes sont très efficaces mais la photosensibilisation nécessite des réacteurs photochimiques dédiés qui ne sont pas toujours disponibles dans les laboratoires ou les installations industrielles. Le problème de la disponibilité du réacteur photochimique aggravé par le risque d'explosion dû à la présence simultanée d'oxygène, de solvant, de peroxydes et de lumière a malheureusement limité les applications industrielles de $^1\text{O}_2$. Au contraire, les sources chimiques de cette espèce excitée, impliquant des oxydants « vert » peu coûteux et facilement disponibles tels que H_2O_2 , de plus en plus prisés par les industriels, peuvent constituer des alternatives pertinentes à la méthode photochimique, car elles ne fournissent que de l'eau comme sous-produit.²⁵

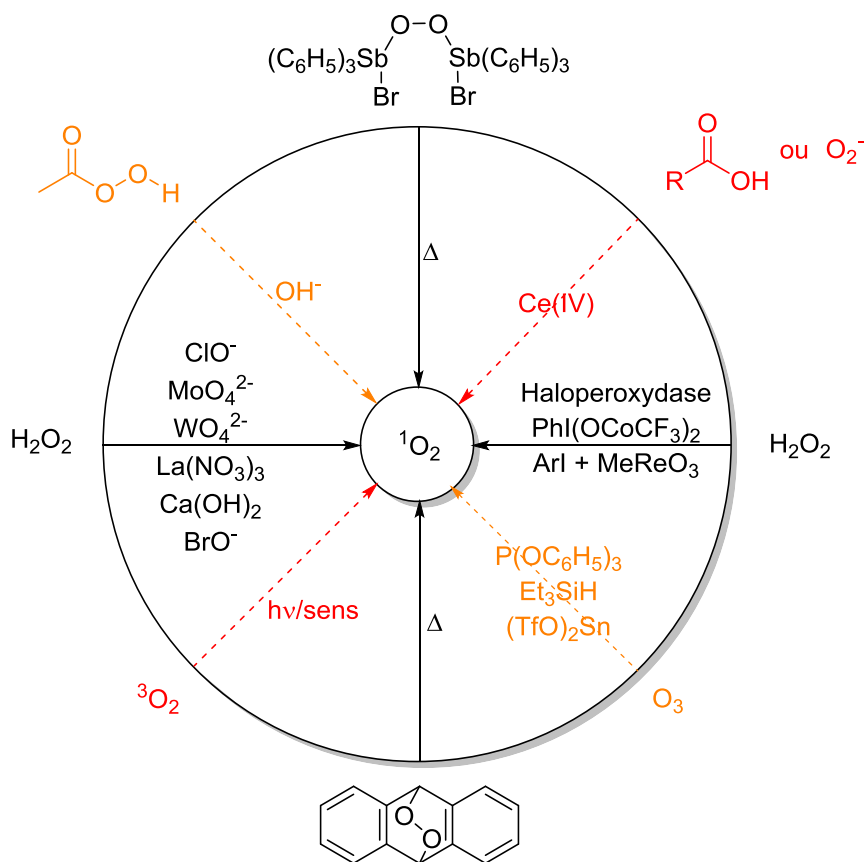


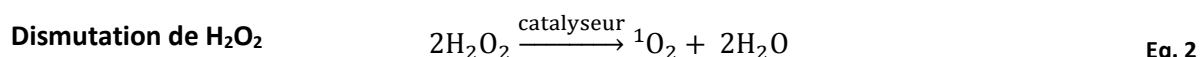
Figure 5. Principales méthodes de formation de l'oxygène singlet en solution. Inspirée de Caron.²⁶

Les sources chimiques engendrent souvent $^1\text{O}_2$ à partir d'un dérivé de l'oxygène tel que l'oxygène fondamental ($^3\text{O}_2$), l'anion superoxyde (O_2^-) ou l'ozone (O_3). Parmi les plus efficaces (rendements > 90

%), on trouve l'oxydation de H_2O_2 par ClO^- ,^{1,27} la thermolyse de certains endoperoxydes aromatiques,²⁸ la décomposition de l'acide peracétique en milieu basique,²⁹ la décomposition de H_2O_2 par l'haloperoxydase,³⁰ ou la réduction de O_3 par le triphénylphosphite $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ suivie par sa thermolyse.³¹ Cependant, aucune de ces réactions ne convient comme source de $^1\text{O}_2$ pour oxyder sélectivement des substrats organiques à grande échelle. En effet, ils forment $^1\text{O}_2$ par des réactions stoechiométriques et libèrent simultanément des co-produits qui compliquent la récupération des produits d'oxydation ou nécessitent un milieu biologique souvent incompatible avec la plupart des réactifs organiques. De plus, certains des réactifs sont eux-mêmes des oxydants puissants (acide peracétique, hypochlorite, ozonide) qui sont souvent à l'origine de réactions secondaires.

D'autres sources moins performantes existent, tels que le système de McKeown et Water³² constitué du couple $\text{BrO}^-/\text{H}_2\text{O}_2$, la décomposition thermique des dioxétanes ou tri- et tétraoxyde,²⁴ ou encore de cérium.³³ Plus récemment, de nouveaux modes de production ont été mis en évidence : (i) à partir de O_3 à l'aide de sels de $\text{Sn}(\text{II})$,³⁴ ou de ferrocènes³⁵ ; (ii) à partir de H_2O_2 avec des dérivés iodés hypervalents pour former un tétraoxydane^{36,37} ; et (iii) à partir du persulfate activé à l'aide de nanotubes de carbone.³⁸

Les sources chimiques les plus prometteuses pour la chimie n'ont été découvertes que récemment. En 1985, Aubry a procédé à un criblage systématique du tableau périodique et mis en évidence une trentaine d'oxydes ou hydroxydes minéraux capables de produire $^1\text{O}_2$ à partir de H_2O_2 en milieu aqueux alcalin.³⁹ Les composés produisant $^1\text{O}_2$ avec un bon rendement (10-100 %) sont présentés sur la **Figure 6**, et peuvent être classés en deux catégories : les oxydants puissants (en noir) et les catalyseurs (en gris). Les composés appartenant à la première famille, tels que ClO^- , oxydent H_2O_2 en $^1\text{O}_2$, car ils possèdent des potentiels redox élevés. Les autres composés minéraux (hydroxyde de calcium, oxydes de lanthanides et actinides, oxydes et oxoanions de métaux de transition en configuration d^0) ne sont pas des oxydants assez forts. Par conséquent, ils agissent comme des catalyseurs qui induisent une dismutation plus ou moins totale de H_2O_2 (**Eq. 2**).



Jusqu'à présent, seules les réactions impliquant deux catalyseurs homogènes (Na_2MoO_4 et Na_2WO_4)^{40,41} et deux catalyseurs hétérogènes ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ et $\text{La}(\text{NO}_3)_3$)⁴²⁻⁴⁴ ont été étudiées en détail.

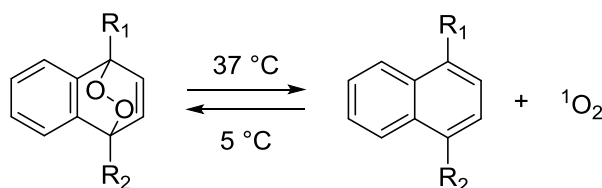
H																																													
Li	Be											B	C	N	O	F																													
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl +1																													
K	Ca +2	Sc +3	Ti +4	V +5	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br +1																													
Rb	Sr	Y	Zr +4	Nb	Mo +6		Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I																													
K	Ba	La +4	Hf	Ta	W +6	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi																															
<table border="1"> <tr> <td>Ce</td> <td>Pr +3</td> <td>Nd +3</td> <td></td> <td>Sm +3</td> <td>Eu +3</td> <td>Gd</td> <td>Tb +3</td> <td>Dy +3</td> <td>Ho +3</td> <td>Er +3</td> <td>Tm</td> <td>Yb +3</td> <td>Lu +3</td> </tr> <tr> <td>Th +3</td> <td></td> <td>U</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </table>																		Ce	Pr +3	Nd +3		Sm +3	Eu +3	Gd	Tb +3	Dy +3	Ho +3	Er +3	Tm	Yb +3	Lu +3	Th +3		U											
Ce	Pr +3	Nd +3		Sm +3	Eu +3	Gd	Tb +3	Dy +3	Ho +3	Er +3	Tm	Yb +3	Lu +3																																
Th +3		U																																											

Figure 6. Tableau périodique montrant les oxydes, hydroxydes et oxoanions (les plus efficaces) capables de déclencher la formation de $^1\text{O}_2$ via l'oxydation (en noir) ou la dismutation de H_2O_2 (en gris) en solution aqueuse alcaline.²⁰

Chacune de ces sources chimiques de $^1\text{O}_2$ a ses avantages et ses limites. Les deux catalyseurs homogènes MoO_4^{2-} et WO_4^{2-} réagissent rapidement avec H_2O_2 dans les milieux aqueux basiques (optimal à pH = 10,5) et forment $^1\text{O}_2$ avec des rendements quantitatifs (100 %).^{40,41,45} Cependant, l'anion molybdate est plus efficace, car il génère $^1\text{O}_2$ environ 3 à 4 fois plus vite que l'anion tungstate dans les mêmes conditions. Le système catalytique $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Ca}(\text{OH})_2$ peut sembler être le moins cher et le plus sûr, mais il nécessite une concentration en H_2O_2 plus importante, car il génère $^1\text{O}_2$ avec un rendement de 25 %.⁴⁴ La(III), qui peut provenir d'un sel de nitrate ou de chlorure, génère l'espèce excitée avec un rendement plus élevé de 45 % et fonctionne en milieu basique, mais aussi légèrement acide.⁴³ Ce catalyseur est approprié pour oxyder les amines insaturées qui désactivent efficacement $^1\text{O}_2$ sous forme basique alors qu'elles sont inactives sous forme ammonium. Ainsi, la géranylamine a été oxydée par le système catalytique $\text{H}_2\text{O}_2/\text{La}(\text{NO}_3)_3$ avec une meilleure sélectivité et un rendement plus élevé qu'avec le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Na}_2\text{MoO}_4$.⁴³ A noter que le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MoO}_4^{2-}$ est utilisé industriellement par la société DSM pour la synthèse d'oxyde de rose à partir de β -citronellol (voir **partie 1.2.4**).⁴⁶

Pour les systèmes biologiques, où l'utilisation de l'excitation photochimique est proscrite (car elle engendre des sous-réactions photochimiques), l'oxygène singulet peut être engendré à partir d'endoperoxydes hydrosolubles, préalablement obtenus par une source d'oxygène singulet, qui libère une quantité connue de $^1\text{O}_2$ par décomposition thermique en conditions douces.⁴⁷ La majorité des molécules utilisées pour cette application sont des dérivés endoperoxydes naphthaléniques dont la thermolyse a lieu à 37 °C (**Figure 7**). Deux composés sont majoritairement utilisés. Le premier est l'endoperoxyde du 3,3'-naphthalène-1,4-diylpropionoate de disodium (NDPO₂), possédant des groupements anioniques. Néanmoins, il ne peut pas passer la barrière lipidique et est repoussé par tous les composés et microorganismes chargés négativement. Le second est plus spécifique, c'est l'endoperoxyde du N,N'-di(2,3-dihydroxypropyl)-1,4-naphthalènedipropamide (DHPNO₂), un composé non ionique, qui peut approcher les cibles chargées et est capable de réagir avec des cibles intracellulaires telles que le virus du SIDA (VIH). Ce dernier peut être préparé à l'aide d'oxygène

marqué, ^{18}O , pour permettre de distinguer les produits d'oxydation obtenus par l'oxygène singulet libéré par thermolyse.



NDPO₂ et NDP : R₁ = R₂ = CH₂-CH₂-CO₂Na

DHPNO₂ et DHPN : R₁ = R₂ = CH₂-CH₂-CO-NH-CH₂-CHOH-CH₂OH

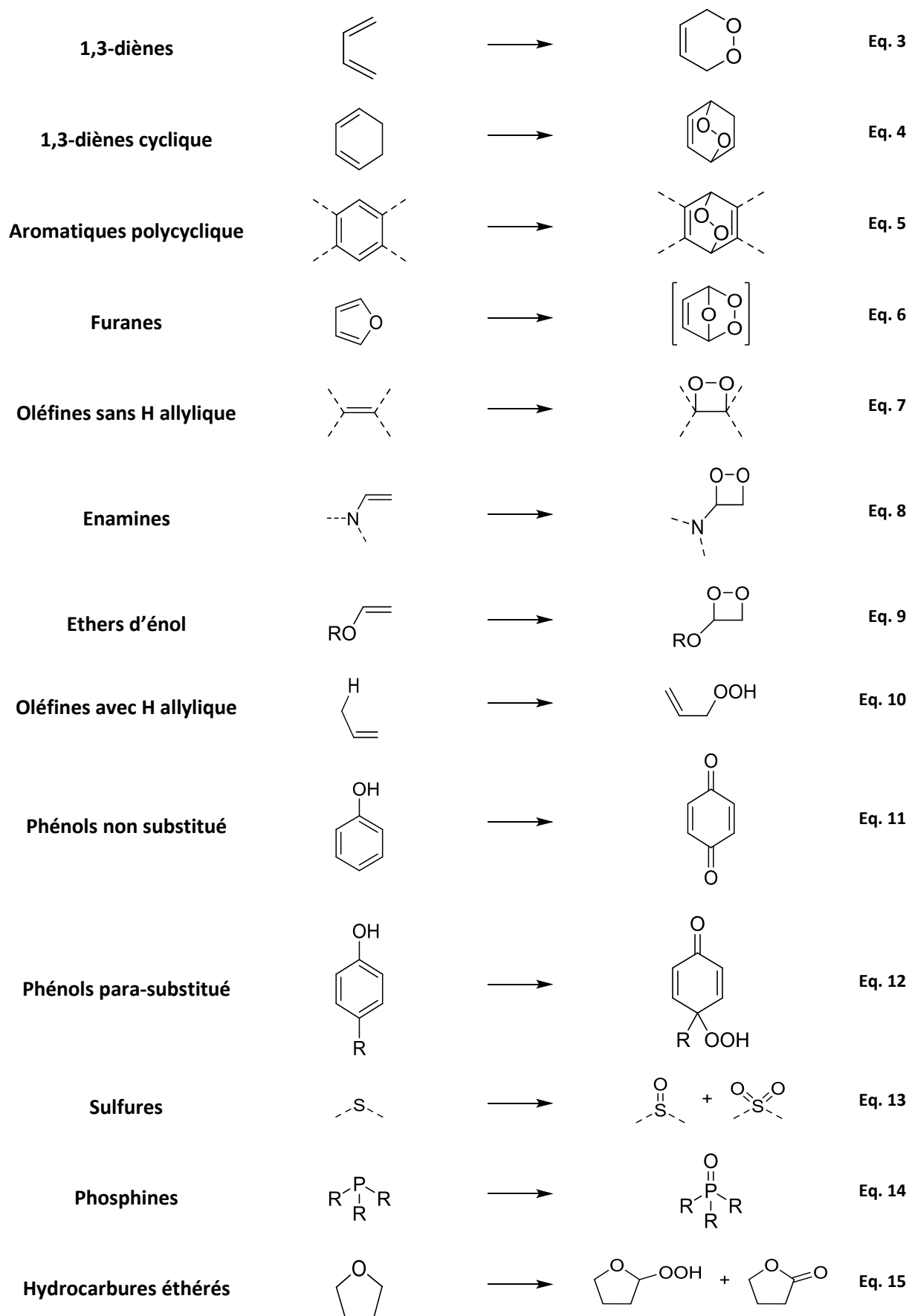
Figure 7. Source douce d'oxygène singulet pour l'application biologique basée sur la thermolyse d'endoperoxyde naphthalénique à 37 °C.

1.2.3 Réactivité de $^1\text{O}_2$

Bien que dans un état excité, l'oxygène singulet peut interagir avec de nombreuses molécules organiques en solution grâce à sa durée de vie « relativement » longue. L'utilisation de $^1\text{O}_2$ en synthèse organique a permis la préparation d'un grand nombre de produits naturels et a fait l'objet de nombreuses études.²² La première réaction avec $^1\text{O}_2$ a été rapportée par Fritzsche, en 1867, qui décrit la réaction du tétracène avec l'oxygène en présence de lumière.⁴⁸ Depuis les années 1950, le nombre des études sur la réactivité de $^1\text{O}_2$ a augmenté, néanmoins les applications industrielles restent peu nombreuses.²¹ L'oxygène singulet est un électrophile puissant qui réagit avec des molécules organiques riches en électrons selon plusieurs modes de réaction :

- La **cycloaddition [4 + 2]** (Eqs. 3-6) avec les diènes conjugués, les aromatiques et les furanes conduisant à des endoperoxydes ou des ozonides.⁴⁹⁻⁵¹
- La **cycloaddition [2 + 2]** (Eqs. 7-9) avec les alcènes riches en électrons tels que les éthers d'énol, les énamines et les alcènes dépourvus d'hydrogènes allyliques, fournissant des 1,2-dioxétanes instables qui généralement se clivent thermiquement ou photochimiquement, et se décomposent en composés carbonylés par un processus de chimiluminescence.^{49,50}
- La **ène réaction ou réaction de Schenck** (Eq. 10) avec les alcènes possédant des atomes d'hydrogène allyliques et donnant des hydroperoxydes allyliques qui peuvent ensuite être convertis en alcools allyliques après réduction ou cétones α , β -insaturées par oxydation.⁴⁹⁻⁵³

Les produits résultant de l'addition de $^1\text{O}_2$ sur des composés insaturés, à savoir les dioxétanes, les hydroperoxydes allyliques et les endoperoxydes, sont des intermédiaires particulièrement intéressants puisqu'ils sont très réactifs et peuvent conduire à une grande variété de molécules organiques oxygénées telles que cétones, α -diols, α -hydroxycétones, etc. G. Ohloff a publié une revue décrivant les procédés de préparation de quelques arômes et parfums impliquant ces trois types de réactions.⁵⁴ $^1\text{O}_2$ oxyde également spécifiquement les phénols (Eqs. 11-12), les sulfures (Eq. 13), les phosphines (Eq. 14) et de nombreux composés hétérocycliques (*e.g.* furanes, pyrroles, indoles, imidazoles, purines, oxazoles, thiazoles, thiophènes). Les détails sur les aspects mécaniques et synthétiques peuvent être trouvés dans les excellentes revues de Clennan et Pace.^{48,55} Récemment, en 2017, une nouvelle réactivité a été découverte : l'hydroperoxydation/lactonisation de la liaison C-H en α d'un groupement éther en présence d'un acide de Lewis (Eq. 15).⁵⁶



1.2.4 Applications industrielles

Historiquement, l'exemple le plus célèbre est la synthèse de l'ascaridol, un vermifuge, découvert par Schenck et Ziegler.⁵⁷ Il a été obtenu par photooxydation de l' α -terpinène en présence de chlorophylle comme photosensibilisateur. Dès 1945, cette réaction a été appliquée à grande échelle pour la production d'ascaridol en Allemagne. Quelques années plus tard, l'application de la photooxydation a été étendue à la même réaction par deux fabricants de parfums : Dragoco en Allemagne (devenue Symrise plus tard) et Firmenich en Suisse pour la production d'oxyde de rose à partir de β -citronello.⁵⁸⁻⁶¹ Parmi les différents types de réactions, la même réaction est la plus intéressante pour la chimie fine car les hydroperoxydes allyliques qui en résultent sont des intermédiaires de synthèse très utiles. De nombreuses synthèses organiques impliquant $^1\text{O}_2$ ont été décrites dans la littérature des brevets, mais peu ont atteint le stade de développement industriel. Deux exemples récents peuvent être cités, l'un utilise une source photochimique de $^1\text{O}_2$ (artémisinine) et l'autre une source chimique (l'oxyde de rose).

L'artémisinine or *Qinghaosu* (QHS) est un sesquiterpène naturel isolé en 1972 à partir de la plante *Artemisia annua* par des scientifiques chinois. C'est le principe actif clef dans la thérapie combinée à base d'artémisinine (ACT), qui a été classée par l'Organisation mondiale de la Santé (OMS) comme le traitement le plus efficace contre la malaria (paludisme).⁶² Son développement à l'échelle industrielle a été supporté par la fondation Bill & Melinda Gates dans le but d'obtenir une source conséquente et abordable en utilisant le principe « ni profit, ni perte ». Le procédé industriel pour l'hémisynthèse de l'artémisinine consiste en la production d'acide artémisinique par fermentation, réalisée par la société Huvepharma en Bulgarie (en 2013, 60 t ont été produites à partir de 590 t de glucose), suivie par la transformation de cet acide en artémisinine par photochimie (60 t en 2014).⁶³ L'étape clef du procédé est la réaction de Schenck, suivie par un réarrangement de Hock et une étape de purification (**Figure 8**). L'utilisation pour la photooxydation avec $^1\text{O}_2$ de tétraphénylporphyrine (TPP) à l'aide de LED dans le CH_2Cl_2 , et pour le réarrangement de Hock⁶⁴ de l'acide trifluoroacétique (TFA), a permis à Sanofi d'obtenir un rendement global après purification de 55 %. L'utilisation du système chimique $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Na}_2\text{MoO}_4$ pour la génération de $^1\text{O}_2$ a aussi été décrite comme alternative, mais ne permet d'obtenir que 41 % de rendement sur l'étape clef dans les meilleures conditions.⁶⁵

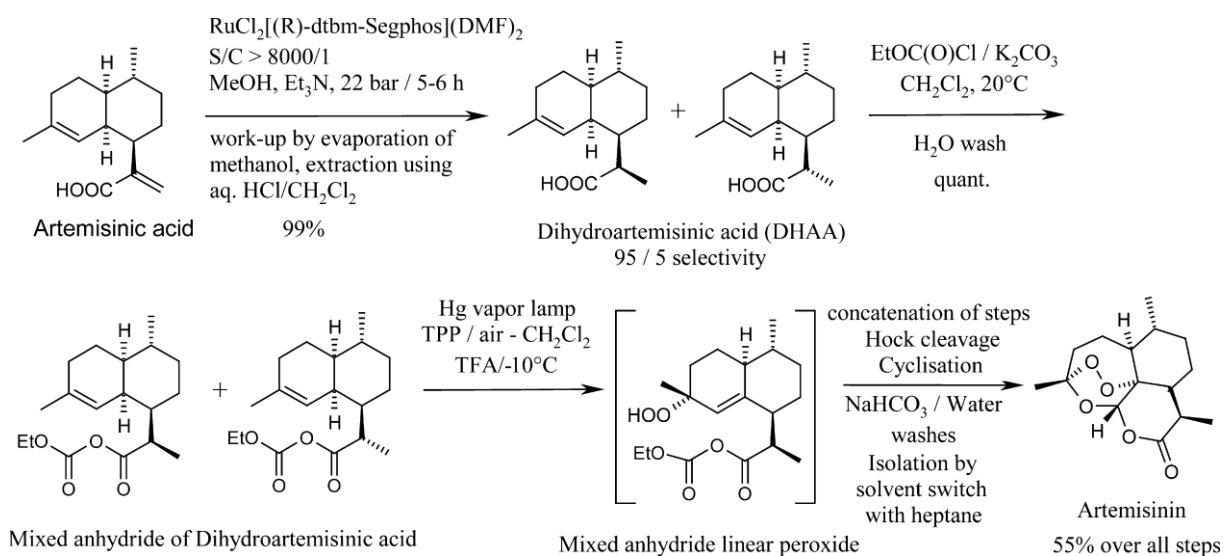


Figure 8. Synthèse de l'artémisinine à partir de l'acide artémisinique via le procédé de Sanofi.⁶³

Cependant, la demande croissante en artémisinine a engendré une augmentation de sa culture entraînant une baisse significative du prix de l'artémisinine naturelle (250 \$.kg⁻¹ comparativement à 350 - 400 \$.kg⁻¹ pour le synthétique).⁶⁶ En 2016, Sanofi a décidé de vendre son usine de production à Huvepharma, lui permettant d'avoir le contrôle sur l'ensemble du processus afin de le rendre plus compétitif.⁶⁷

La synthèse de l'oxyde de rose à partir du β -citronellol est un autre exemple intéressant de l'utilisation de la DSO à l'échelle industrielle par la société DSM (Dutch State Mines).⁴⁶ Le (-)-*cis*-oxyde de rose est un parfum naturel présent dans de nombreux fruits et fleurs. A cause de son prix très élevé (3 t de pétales de rose sont nécessaires pour produire 1 kg d'huile de rose), son utilisation est limitée à la parfumerie de luxe. L'oxyde de rose synthétique est produit en grande quantité en tant que mélange de diastéréoisomères, lequel possède un parfum quasiment semblable au naturel. De nombreuses méthodes de préparation sont décrites dans la littérature, incluant les procédés photochimiques déjà utilisés à l'échelle industrielle par les sociétés Symrise et Firmenich. L'étape clef du procédé est la peroxydation du β -citronellol par ¹O₂ (**Figure 9**).

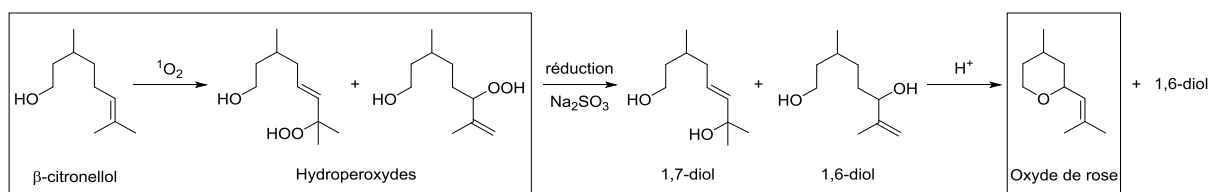


Figure 9. Synthèse de l'oxyde de rose à partir du β -citronellol.⁴⁶

DSM a choisi un procédé DSO basé sur le système H₂O₂/Na₂MoO₄.⁴⁶ Les procédés DSO ne nécessitent qu'un simple réacteur agité permettant ainsi des économies significatives couplées à des conditions optimales de sécurité par rapport au procédé photochimique (voir partie **2.2.2**). Un procédé sûr et efficace utilise l'éthylène glycol comme solvant à 55 °C. Ce solvant a l'avantage de permettre une récupération simple du catalyseur et le produit final peut être isolé par une simple extraction au méthyl *tert*-butyl éther (MTBE). Une conversion totale du β -citronellol est obtenue avec 1,5 équivalents de H₂O₂.

1.3 Chimiluminescence de l'oxygène singlet ¹O₂ (¹Δ_g)

1.3.1 Rappels sur la luminescence

La luminescence est une émission de lumière dite « froide ». La lumière émise correspond à des transitions électroniques avec perte d'énergie. Lorsqu'une molécule est excitée, un électron de basse énergie « saute » sur une orbitale de plus haute énergie, absorbant ainsi l'excès d'énergie reçu. Après un temps, l'électron revient sur son orbitale de départ, en émettant un photon, *hν*, restituant ainsi au milieu une partie (ou la totalité) de l'énergie fournie à la molécule. On distingue deux types de luminescence, selon le temps nécessaire au phénomène : la fluorescence et la phosphorescence (**Figure 10**).

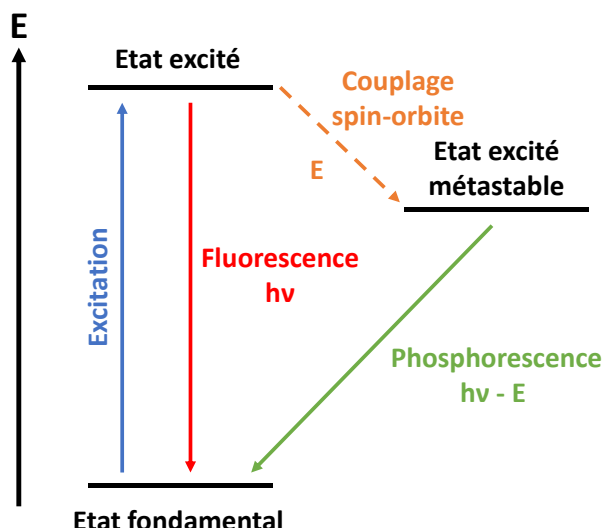


Figure 10. Diagramme de Jablonski simplifié des phénomènes de fluorescence et phosphorescence.

La fluorescence est caractérisée par l'émission d'un photon de manière très rapide. Cette rapidité s'explique par le fait que l'émission respecte une des règles de sélection qui est $\Delta S = 0$, ce qui signifie que le spin de l'électron mobilisé est resté inchangé. La phosphorescence, quant à elle, est une transition radiative entre deux états de spins différents. Après absorption du photon, la molécule se trouve dans un état de spin identique à celui de l'état fondamental, *i.e.* le spin de l'électron a basculé au cours du saut. Une conversion inter-système (couplage spin-orbite) peut avoir lieu et l'électron passe de l'état excité à un autre état métastable de spin plus élevé (généralement triplet) qui est plus bas en énergie d'après la règle de Hund. La transition radiative est normalement interdite entre deux états de spins différents, mais elle a tout de même lieu, mais à un temps plus long que la fluorescence, l'énergie qui en résulte est moindre.

1.3.2 Luminescence de $^1\text{O}_2$

Lorsqu'on parle de la chimiluminescence de l'oxygène singulet, il s'agit en réalité de phosphorescence. L'observation du spectre de phosphorescence de l'oxygène (Figure 11) montre qu'il existe deux types de phosphorescence pour $^1\Delta_g$: monomolaire et bimolaire, en plus de celle de $^1\Sigma_g^+$ en $^3\Sigma_g^-$ avec une émission à 765 nm.

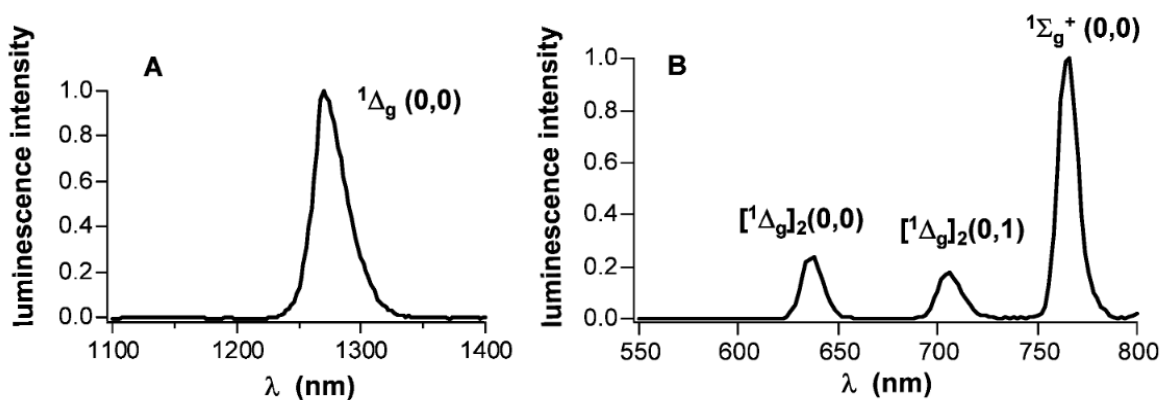
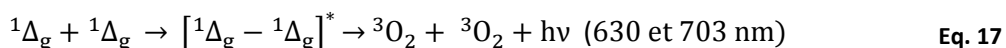


Figure 11. Spectre de phosphorescence de l'oxygène. (A) En proche infrarouge pour $^1\text{O}_2$ ($^1\Delta_g \rightarrow ^3\Sigma_g^-$). (B) Dans le spectre visible pour la bimolaire de $^1\text{O}_2$ et $^1\text{O}_2$ ($^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^3\Sigma_g^-$).⁶⁸

La phosphorescence monomolaire correspond à la désexcitation de $^1\text{O}_2$ en $^3\text{O}_2$ avec émission d'un photon à 1270 nm (**Eq. 16**). Ce phénomène est cependant de très faible amplitude, car cette voie de décroissance est quantiquement interdite. Seule une faible fraction de $^1\text{O}_2$ (10^{-3} à 10^{-6}M) induit une radiation à 1270 nm.



La phosphorescence bimolaire, quant à elle, résulte de la collision entre deux molécules d'oxygène singlet formant une sorte de « dimère » qui se désexcite en émettant deux radiations à 630 nm et 703 nm (**Eq. 17**). Ce sont ces radiations qui sont responsables de la couleur rouge des aurores boréales (**Figure 1**).

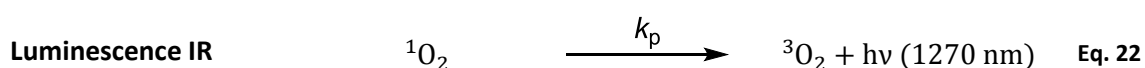
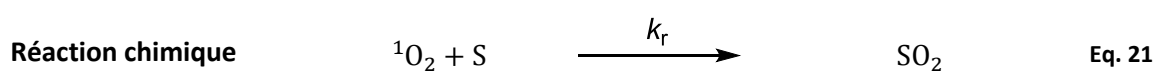
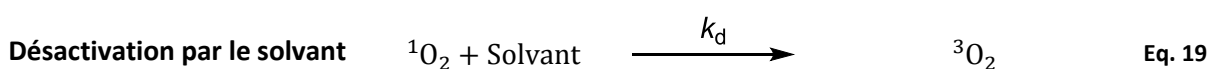
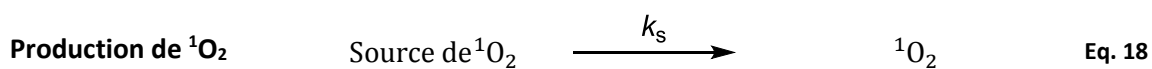


Bien qu'on observe de la phosphorescence bimolaire lors de la production de $^1\text{O}_2$ par photosensibilisateur.⁶⁹ Ces émissions à 630 nm et 703 nm ne sont pas considérées comme spécifiques à $^1\text{O}_2$, cette partie du spectre visible étant propre à beaucoup d'autres espèces réactives, telles que NO_2^* ,⁷⁰ et le luminol. Seule l'émission à 1270 nm est caractéristique de la présence de $^1\text{O}_2$ et sa détection permet d'affirmer la présence de $^1\text{O}_2$.⁷¹ La détection et l'exploitation de ce signal de luminescence feront l'objet de la **partie 1.4.2**.

1.3.3 Propriétés chimiques de $^1\text{O}_2$

1.3.3.1 Réactivités et cinétiques en solution

Lorsque $^1\text{O}_2$ est produit, par une source quelconque, dans un milieu liquide, l'évolution cinétique du système est régie par les équations suivantes :



L'oxygène singlet produit par la source (k_s , **Eq. 18**) peut être désactivé par le solvant (k_d , **Eq. 19**) ou par le substrat (k_q , **Eq. 20**). Dans ce dernier cas le substrat n'est pas consommé, au contraire de la réaction chimique (k_r , **Eq. 21**). Et dans une moindre mesure, $^1\text{O}_2$ disparaît en émettant une lumière IR à 1270 nm (k_p , **Eq. 22**).

1.3.3.2 Effet sur la stabilité et la durée de vie de $^1\text{O}_2$

L'effet du solvant sur la durée de vie de l'oxygène singlet, en particulier l'effet isotopique du solvant H/D, a attiré l'attention des chimistes pendant près de 50 ans. Le modèle actuellement accepté pour ce phénomène est construit sur une base dans laquelle l'énergie d'excitation électronique de $^1\text{O}_2$ est transférée des modes vibrationnels à une molécule de solvant, l'oxygène retournant ainsi à son état

électronique fondamental. Par conséquent ce sont les solvants de fréquences vibrationnelles les plus élevées qui permettront la disparition la plus rapide de $^1\text{O}_2$. Wilkinson *et al.* ont publié une volumineuse compilation des constantes de décroissance de $^1\text{O}_2$ selon les solvants utilisés (**Tableau 1**).⁷² Ils y répertorient aussi les constantes globales de réaction vis-à-vis de substrats, $k_r + k_q$, dans divers solvants de références.

Tableau 1. Temps de vie de $^1\text{O}_2$ dans différents solvants.⁷²⁻⁷⁴

Solvant	τ_Δ (μs)	Solvant	τ_Δ (μs)
H ₂ O	3,5 ± 0,5	CH ₃ CN	66,7 ± 13,5
D ₂ O	67 ± 2	THF	23 ± 2,6
CH ₃ OH	9,9 ± 0,5	Pyridine	37 ± 20
CD ₃ OD	240 ± 10	Pentane	29 ± 6
CH ₃ CH ₂ OH	15,5 ± 3,5	Hexane	30 ± 1
(CH ₃) ₂ CO	50,5 ± 4	Cyclohexane	21 ± 4
(CD ₃) ₂ CO	750 ± 80	C ₆ H ₆	32 ± 3,3
DMSO	24,6 ± 5,4	C ₆ D ₆	665 ± 95
CH ₂ Cl ₂	101 ± 39	C ₆ F ₆	12 000 ± 8 000
CHCl ₃	235 ± 30	Toluène	27 ± 2
CDCl ₃	650 ± 150	C ₆ H ₅ Br	96 ± 53
CCl ₄	73 000 ± 14 000	CS ₂	37 000 ± 8 000

A cause de sa très haute réactivité et des phénomènes de désactivation, la durée de vie de $^1\text{O}_2$, extrêmement courte, est fortement dépendante du milieu : variation de plus de cinq ordres de grandeur de quelques μs dans l'eau à une centaine de ms dans CCl₄ (**Tableau 1**). D'un point de vue réactionnel, lorsque $^1\text{O}_2$ est produit dans un milieu en présence d'un substrat, il y a compétition entre la réactivité chimique de $^1\text{O}_2$, régie par la vitesse de diffusion,⁷⁴ et les désactivations physiques par le solvant et le substrat. Si la décroissance induite par le solvant est ralentie, le rendement des réactions chimiques sera évidemment augmenté, *e.g.* l'effet positif de l'utilisation de solvant deutéré sur les réactions de $^1\text{O}_2$ (**Tableau 1**).

1.4 Méthodes de détection de l'oxygène singulet produit en solution

Il existe principalement deux types de méthodes permettant de mettre en évidence et de quantifier la formation d'oxygène singulet au cours d'un processus donné en solution. Ces deux méthodes, à savoir le piégeage chimique et la détection de la luminescence $^1\text{O}_2$, doivent cependant surmonter un problème de sensibilité dû à la durée de vie très courte de $^1\text{O}_2$. Il existe une troisième méthode permettant de confirmer la formation de $^1\text{O}_2$, en se basant sur l'effet des solvants deutérés afin de changer la durée de vie de $^1\text{O}_2$ dans le milieu.

1.4.1 Désactivateurs physiques et capteurs chimiques

La première méthode permettant de quantifier la formation d'oxygène singulet en solution consiste à piéger chimiquement $^1\text{O}_2$ à l'aide de composés organiques, qui peuvent être hydrosolubles dans le cas de phase aqueuse. Ces capteurs sont généralement des dérivés aromatiques polycycliques, majoritairement de type anthracène, qui en réagissant avec $^1\text{O}_2$ forment des endoperoxydes dont la formation constitue une preuve irréfutable de l'implication de l'espèce excitée. L'un des plus

efficaces, pour les phases aqueuses, est le rubrène-2,3,8,9-tétracarboxylate de potassium (RTC) qui réagit avec $^1\text{O}_2$ très rapidement selon un processus purement chimique, *i.e.* sans désactivation physique (**Figure 12**), et qui présente l'avantage d'être détectable à la fois par HPLC et par spectroscopie UV/Visible ($\lambda_{\text{max}} = 540 \text{ nm}$).

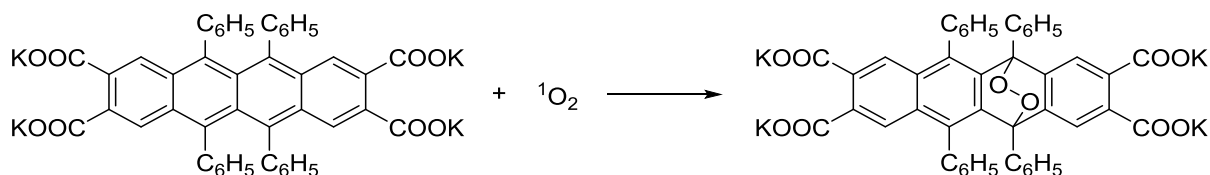


Figure 12. Le rubrène-2,3,8,9-tétracarboxylate de potassium (RTC) : un piègeur hydrosoluble hautement réactif et spécifique de $^1\text{O}_2$.

D'un point de vue cinétique, l'oxygène singulet formé dans une solution aqueuse contenant un capteur chimique (S) peut disparaître selon trois processus vus précédemment : par désactivation par le solvant, k_d (**Eq. 19**), désactivation par le substrat, k_q (**Eq. 20**) ou réaction chimique, k_r (**Eq. 21**). En considérant ces trois cinétiques et en se plaçant dans le cadre de l'hypothèse des états quasi-stationnaires ($d[^1\text{O}_2]/dt = 0$), après une intégration en 0 et t, la quantité cumulée de $^1\text{O}_2$ formé peut s'exprimer selon la relation :

$$\gamma[^1\text{O}_2]_{\text{cumulé}} = [\text{S}]_0 - [\text{S}]_\infty + \beta \ln \frac{[\text{S}]_0}{[\text{S}]_\infty} \quad \text{Eq. 23}$$

avec $\beta = k_d/(k_r+k_q)$ le coefficient de Foote et $\gamma = k_r/(k_r+k_q)$ l'efficacité du capteur. Le coefficient de Foote représente la concentration en substrat pour laquelle la moitié de $^1\text{O}_2$ est désactivée par le solvant. Tandis que l'efficacité du capteur représente la compétition entre la désactivation physique de $^1\text{O}_2$ par le substrat et sa réaction avec celui-ci (si $\gamma = 1$, on a uniquement réaction avec le substrat).

Ces capteurs souffrent néanmoins de certains inconvénients suivant les utilisations ciblées. Pour l'étude de système catalytique, l'ajout de substrat entraîne une perturbation du système et permet uniquement de connaître la quantité cumulée de $^1\text{O}_2$ générée tout au long du processus. De plus, il est important de noter que les endoperoxydes d'hydrocarbures aromatiques polycycliques ne sont pas tous stables thermiquement, par exemple l'endoperoxyde du 3,3'-naphthalène-1,4-dioldipropanoate de disodium (NDPO₂) dont la thermolyse a lieu à 37 °C (**Figure 7**).⁴⁷

1.4.2 Luminescence en proche infrarouge (LPIR)

La seconde méthode permettant de mettre en évidence et de quantifier la formation de $^1\text{O}_2$ consiste en la détection directe de la phosphorescence infra-rouge à 1270 nm accompagnant la désactivation radiative d'une molécule d'oxygène singulet (**Eq. 22**). Cette méthode spectroscopique constitue une preuve très convaincante, si ce n'est formelle, de l'implication de $^1\text{O}_2$, car l'émission IR se situe dans une zone spectrale pratiquement vierge de toute émission parasite.⁷⁵ C'est une technique rapide, spécifique de l'oxygène singulet et qui ne nécessite pas l'intervention de composés supplémentaires susceptibles de perturber le système étudié.

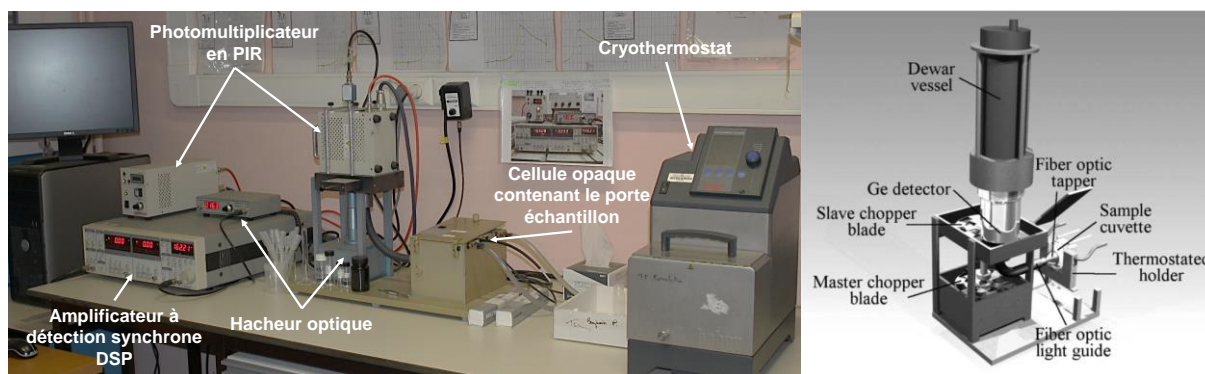


Figure 13. Spectromètre proche infrarouge conçu pour détecter la luminescence IR de $^1\text{O}_2$ engendré chimiquement à partir de réactifs en milieux aqueux ou organique. A gauche, le montage actuel avec le photomultiplicateur en PIR. A droite, l'ancien montage utilisé avec la diode au germanium.⁷⁶

Le système de détection du proche infrarouge (PIR) utilisé dans notre étude est un instrument maison constitué d'un chopper muni d'un filtre en silicone éliminant toutes les longueurs d'onde visibles en dessous de 1050 nm, d'un filtre interférentiel à 1270 nm (ayant une bande passante de 50 nm) pour la sélection de la longueur d'onde, d'un détecteur H10330B-45 (photomultiplicateur en PIR, noté NIR-PMT en anglais) couplé à un détecteur synchrone, et d'un ordinateur pour l'enregistrement des données, via LabVIEW™, (**Figure 13, à gauche**). L'utilisation d'un photomultiplicateur (PMT) a permis de s'affranchir du besoin de refroidir à l'azote liquide la diode au germanium préalablement utilisée (**Figure 13, à droite**),⁷⁶ tout en augmentant la sensibilité et le ratio signal/bruit (**Figure 14**).⁷⁷ L'échantillon est quant à lui placé dans une enceinte opaque munie d'un opercule permettant l'addition de substrat ou réactif. Pour finir, l'échantillon est thermostaté via le porte cuve à l'aide d'un cryothermostat.

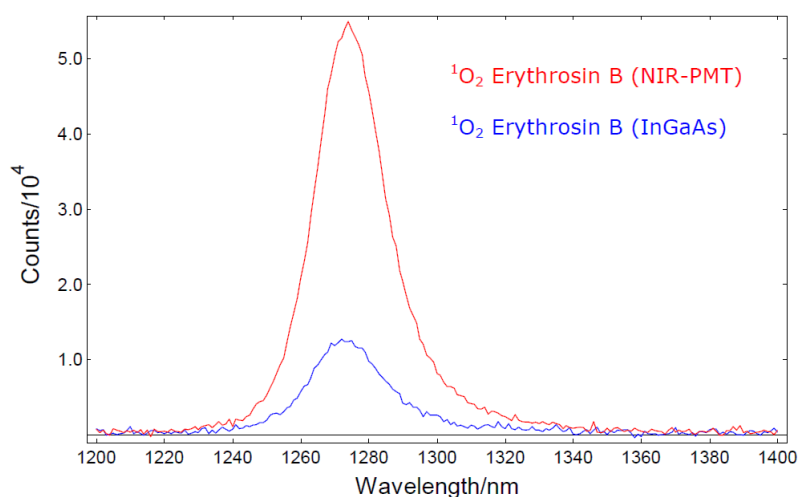


Figure 14. Spectre d'émission de $^1\text{O}_2$ engendré par le photosensibilisateur érythrosine B à partir de détecteurs NIR-PMT et InGaAs (les diodes InGaAs ont des propriétés supérieures aux diodes Ge)⁷⁸. Les spectres ont été mis à échelle par rapport au bruit de fond pour permettre une comparaison entre les détecteurs.⁷⁹

Dans les conditions stationnaires, l'intensité I_p mesurée à 1270 nm est donnée par la relation suivante :⁷⁵

$$I_p = c \cdot k_p \cdot [^1\text{O}_2]_s \quad \text{Eq. 24}$$

où c est une constante propre au spectromètre, k_p la constante de vitesse de phosphorescence de $^1\text{O}_2$ et $[^1\text{O}_2]_s$ la concentration en oxygène singulet à l'état stationnaire. Si seuls les processus de

désactivation physique **Eq. 19** et **Eq. 22** sont responsables de la désactivation de $^1\text{O}_2$, c.-à-d. en l'absence de substrat, la production de $^1\text{O}_2$ par une source, $v(^1\text{O}_2)$, devient en appliquant l'approximation de l'état quasi stationnaire à $^1\text{O}_2$:

$$\frac{d[^1\text{O}_2]}{dt} = v(^1\text{O}_2) - (k_d + k_p)[^1\text{O}_2] = 0 \quad \text{Eq. 25}$$

Alors $[^1\text{O}_2]_s$ est défini par l'équation :

$$[^1\text{O}_2]_s = \frac{v(^1\text{O}_2)}{(k_d + k_p)} \quad \text{Eq. 26}$$

Et puisque k_p est négligeable devant k_d .

$$[^1\text{O}_2]_s = \frac{v(^1\text{O}_2)}{k_d} = \tau_\Delta \cdot v(^1\text{O}_2) \quad \text{Eq. 27}$$

L'**Eq. 24** devient alors :

$$I_p = c \cdot k_p \cdot \tau_\Delta \cdot v(^1\text{O}_2) \quad \text{Eq. 28}$$

où $v(^1\text{O}_2)$ représente la vitesse de formation de l'oxygène singlet et τ_Δ la durée de la vie de $^1\text{O}_2$ dans le milieu considéré. Les équations **Eq. 26** et **Eq. 27** montrent que les principales limites de cette technique résident dans la nature de la source ($v(^1\text{O}_2)$), du solvant dont dépend τ_Δ ,⁷² et dans la très faible valeur de k_p ($\approx 0,18 \text{ s}^{-1}$).⁸⁰ Ainsi, on peut calculer que dans l'eau, il faudrait qu'environ 10^6 molécules d'oxygène singlet se désactivent pour qu'un photon infra-rouge soit émis. A partir de mesures de l'émission de phosphorescence de $^1\text{O}_2$ engendré par des photosensibilisateurs tels que le bleu de méthylène, Böhme et Brauer ont montré que la valeur limite de $[^1\text{O}_2]_s$ détectable est de 10^{-12} M à l'aide d'une diode en germanium.⁷⁵ Il est à noter que le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MoO}_4^{2-}$ étudié par Aubry et Cazin, qui nous servira de référence par la suite, a montré une vitesse de formation de $^1\text{O}_2$ supérieure à $5 \cdot 10^{-7} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$.⁴⁵ La luminescence permet donc d'avoir accès à la cinétique de formation de $^1\text{O}_2$, et ainsi permettre de déterminer les conditions optimales pour un système donné.

Suivant leur cinétique, les sources d'oxygène singlet ne donnent pas forcément les mêmes profils lors de la production de l'espèce excitée (**Figure 15**). Une comparaison de leur intensité maximale ne donnerait pas de résultat intéressant sur la quantité totale de $^1\text{O}_2$ formé, seulement des indications sur la cinétique. Dans le cas de MoO_4^{2-} et WO_4^{2-} étudiés par Nardello *et al.* (**Figure 15**), il est observé que le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{WO}_4^{2-}$ possède une cinétique trois fois plus lente que $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MoO}_4^{2-}$, cependant la production cumulée de $^1\text{O}_2$ est la même pour les deux systèmes.⁴¹

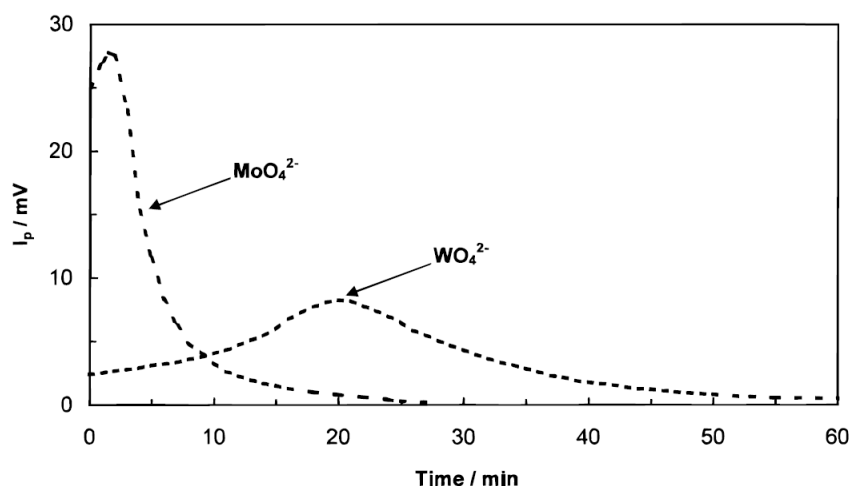


Figure 15. Evolution au cours du temps de l'intensité, I_p , de la phosphorescence de $^1\text{O}_2$ à 1270 nm pour les systèmes $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MO}_4^{2-}$ où $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$. Conditions : $[\text{MO}_4^{2-}] = 10^{-1} \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 6 \cdot 10^{-1} \text{ M}$, 25°C , $\text{pH} \geq 10$.⁴¹

La quantité totale de $^1\text{O}_2$ formé au cours de la réaction dans le milieu, c.-à-d. entre $t = 0$ et un temps infini peut être exprimée par :

$$[{}^1\text{O}_2] = \int_0^\infty v_{{}^1\text{O}_2} dt = k_d \int_0^\infty [{}^1\text{O}_2]_s dt = \frac{k_d}{ck_p} \int_0^\infty I dt \quad \text{Eq. 29}$$

Par conséquent, l'aire sous la courbe représentant l'évolution de l'intensité I_p au cours du temps (**Figure 15**) est directement proportionnelle à la quantité totale de $^1\text{O}_2$ produite. Dans le cas de la dismutation de H_2O_2 , en prenant comme référence un système dont la quantité de $^1\text{O}_2$ produite est connue de manière irréfutable, e.g. $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MoO}_4^{2-}$ qui génère 100 % de $^1\text{O}_2$,^{40,45} on peut déterminer la quantité d'oxygène singulet produite par n'importe quelle source pourvu que les expériences soient réalisées dans le même solvant.

1.4.3 Effet des solvants deutérés : le cas de $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$

Il a été vu dans la **partie 1.3.3.2** que les solvants deutérés ralentissent le mécanisme de désactivation de $^1\text{O}_2$ par le solvant, ce qui a pour conséquence d'amplifier l'intensité du signal en luminescence. Depuis les travaux de Merkel en 1972, il est devenu courant d'utiliser D_2O pour confirmer la présence d'oxygène singulet (chimiluminescence ou réaction chimique).⁸¹ Le signal obtenu en luminescence aura alors une intensité et une aire proportionnelle au rapport de la durée de vie dans D_2O ($\tau_\Delta = 67 \mu\text{s}$) sur celle dans H_2O ($\tau_\Delta = 3,5 \mu\text{s}$), soit un facteur de 19 ± 1 . Cet effet a, entre autres, été utilisé par Renirie *et al.* pour confirmer la formation de $^1\text{O}_2$ à partir de la vanadium chloroperoxydase par détection de la luminescence du signal (**Figure 16**).³⁰

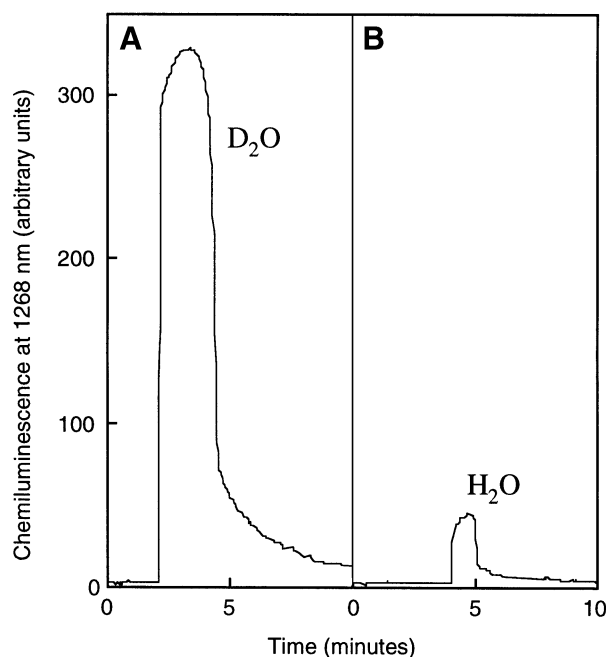


Figure 16. Comparaison de la luminescence de $^1\text{O}_2$ produit par l'enzyme vanadium chloroperoxidase dans D_2O et H_2O . Conditions : 500 nM enzyme, 0,5 mM Br^- , la réaction commence avec 20 mM H_2O_2 . A : Tampon 20 mM ($\text{pH}_{\text{app}} = 5,4$), ($\approx 98\% \text{ D}_2\text{O}$). B : Tampon 20 mM ($\text{pH} = 5,0$).³⁰

Pour finir, doit être prise en compte l'introduction de H_2O dans un système à base de D_2O , celle-ci peut provenir du catalyseur (eau d'hydratation), de l'ajout de H_2O_2 (généralement en solution aqueuse à 30 ou 50 %) ou enfin de la décomposition de H_2O_2 . Ainsi, le rapport $F_{\text{correctif}}$ permet de normaliser les aires en fonction de l'aire obtenue dans une solution de D_2O théorique, ce rapport est défini par :

$$F_{\text{correctif}} = \frac{\tau_{\text{D}_2\text{O}}}{\tau_{\text{sys}}} \quad \text{Eq. 30}$$

Où :

$$\tau_{\text{sys}} = \frac{1}{\left(\frac{\alpha}{\tau_{\text{D}_2\text{O}}} + \frac{(1+\alpha)}{\tau_{\text{H}_2\text{O}}}\right)} \quad \text{avec} \quad \alpha = \frac{V_{\text{D}_2\text{O}}}{V_{\text{D}_2\text{O}} + V_{\text{H}_2\text{O}}} \quad \text{Eq. 31}$$

Ce facteur sera appliqué à tous les calculs d'aire dans D_2O dans toutes les études réalisées et ne sera pas rappelé. Ainsi la dénomination « Aire » sera en réalité « Aire_{corrigée} ».

2 Le niobium et les polyoxoniobates

Dans ce contexte, notre objectif était d'identifier de nouveaux catalyseurs capables de décomposer le peroxyde d'hydrogène en oxygène singulet. Les polyoxométallates (POMs) sont très connus pour activer H_2O_2 et induire des réactions d'oxydation efficaces. La formation de l'espèce excitée à partir de ces composés n'a quasiment jamais été mise en évidence. Après avoir réalisé un criblage d'un grand nombre de POMs, les polyoxoniobates (PONbs) se sont révélés actifs et ont donc fait l'objet d'une étude approfondie. Cette première partie présentera en détail le niobium et les polyoxoniobates ainsi que leur activité catalytique, et plus précisément vis-à-vis de l'oxydation.

2.1 Propriétés chimiques

Le niobium (Nb), numéro atomique 41, a d'abord été appelé *Columbium* lorsqu'il fut découvert par Hatchett en 1801 sur un échantillon de minerai provenant du Massachusetts.⁸² Puis, il fut renommé *Niobium* par Rose en 1844, d'après le nom de l'orgueilleuse fille de Tantale : Niobé.⁸³ Le nom Niobium fut officiellement adopté par l'IUPAC en 1950.⁸⁴

L'abondance du niobium dans la croûte terrestre est de 20 ppm.⁸⁵ Il est présent à des concentrations deux fois plus élevées que le plomb. Dû à son caractère oxophile, on ne le trouve pas à l'état natif, mais sous forme d'oxyde, souvent combiné avec du tantale. Il existe de nombreux minéraux niobifères (coltan, euxénite, pyrochlore, etc.). Certains sont présents dans des gisements exploitables tels que le pyrochlore ($NaCaNb_2O_6F$) qui représente 99 % de la production mondiale et le coltan, ou clumbo-tantalite, $(Fe,Mn)(Nb,Ta)_2O_6$.⁸⁶

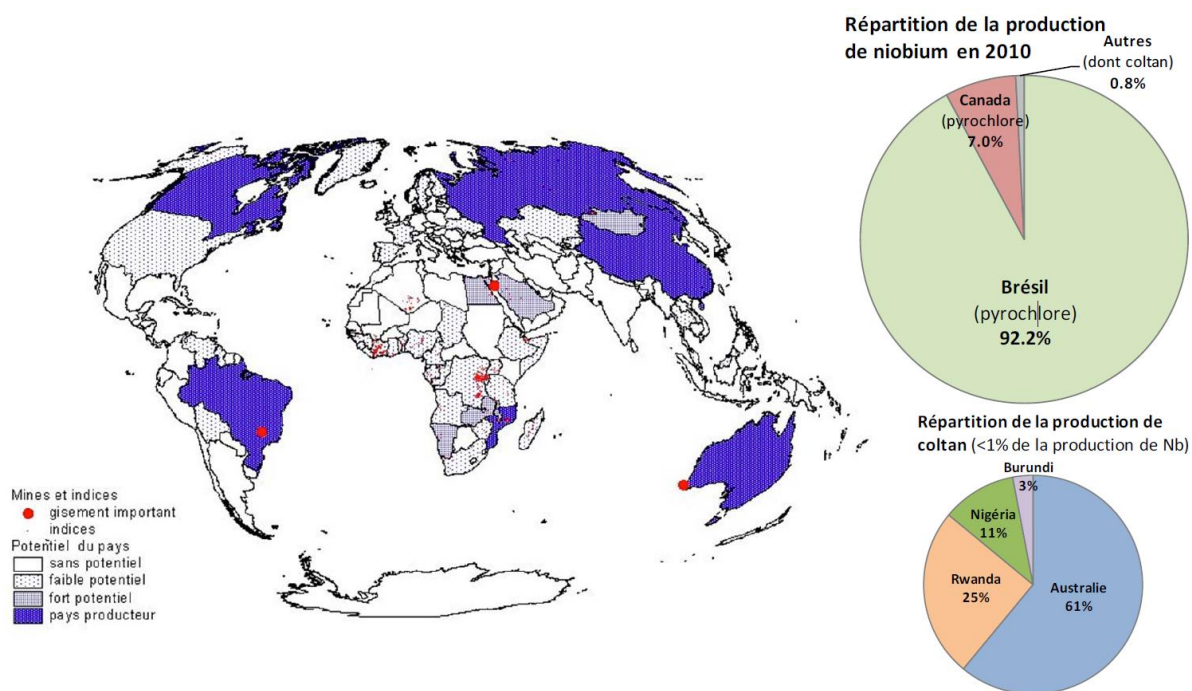


Figure 17. Répartition du potentiel mineur en niobium dans le monde.⁸⁷

Le pyrochlore est actuellement exploité par le Brésil (CBMM et Anglo America) et le Canada (Niobec). En 2016, le pyrochlore permet une production de Nb métal de 64 000 t/an. Le coltan est produit dans quelques pays, principalement l'Australie, le Rwanda, le Nigeria, le Burundi, le Congo, le Mozambique et la Russie. La production de Nb issu de ce minerai reste pour l'instant marginale (Figure 17). Les

plus grands producteurs de niobium sont CBMM, Anglo America et Niobec qui assurent à eux trois 99,2 % de la production mondiale du niobium (respectivement 82, 10 et 7,5 %).^{87,88}

Le niobium possède de nombreuses propriétés intéressantes pour l'industrie chimique, la métallurgie, le nucléaire et l'électronique. Avec une forte résistance à la corrosion et une haute conductivité électrique, il est idéal pour la catalyse hétérogène, l'aérospatiale, l'aviation, la supraconductivité et l'électronique. Néanmoins, la production mondiale de niobium est destinée à 92 % à l'élaboration de ferro-niobium pour la fabrication d'aciers spéciaux grâce à ses propriétés anticorrosion et ductile ; ses autres utilisations sont présentées dans le **Tableau 2**.

Tableau 2. Répartitions et utilisations du niobium.⁸⁹⁻⁹¹

Répartitions (%)	Produits du niobium	Utilisations	Applications
79	Ferro-niobium	Aciers micro-alliés (0,01 à 0,1 %)	Roues, pare-chocs, pipelines, plates-formes pétrolières
13	Ferro-niobium	Aciers inoxydables (jusqu'à 0,5 %)	Pots d'échappement
5	Nb ₂ O ₅	Superalliages (≈ 5 %)	Aubes des turbines, chambre de combustion, réacteurs nucléaires, l'aérospatiale
< 3	Poudre d'oxyde de niobium et Nb métallique	Electronique	Condensateurs
	Alliage de Nb-Sn ou Nb-Ti	Supraconducteur	Accélérateur à particule, IRM
	Nb ₂ O ₅	Optique	Verres très réfringents, filtres
		Médecine	Pacemakers, prothèses
	Nb ₂ O ₅ et NbCl ₅	Catalyseur	Estérification, oxydation, production acide acrylique
	Carbure de niobium	Céramique	Outils de coupe
	Nb métallique	Joannerie et numismatique	Pièces autrichiennes de 25€

Les oxydes de niobium peuvent par ailleurs s'assembler pour former un grand nombre de polyoxoniobates (PONbs), ces composés font partir des polyoxométallates. Les polyoxométallates (POMs) sont connus depuis le début du 19^{ème} siècle. Le premier fut découvert par Berzelius en 1826.⁹² Ce sont des clusters métalliques généralement anioniques, constitués de polyèdremétal-oxygène de forme Mo_x (X = 4 - 7). Ces clusters contiennent au minimum trois atomes de métal de transition, le plus souvent dans leurs plus hauts degrés d'oxydation, provenant généralement des groupes V et VI du tableau périodique. Les plus communément rencontrés sont le Mo, W, V, Nb et Ta. La présence d'un tétraèdre de type XO⁴⁻ (X ≠ M), où X est un hétéroatome de nature variée tel que Al, B, Ge, Mn, P, Si, Ti, etc., permet de changer l'orientation des polyèdres métalliques autour de celui-ci. On peut alors distinguer deux catégories de POM : les isopolyanions de formule [M_nO_o]^{a-}, c'est notamment le cas des hexamétallates à structure de Lindqvist, et les hétéropolyanions de formule [X_mM_nO_o]^{a-}, avec m ≤ n, principalement représentés par les types Anderson, Keggin et Wells-

Dawson (ou simplement « Dawson »), cf. **Figure 18**.⁹³ Les POMs ont beaucoup attiré l'attention ces dernières années en raison de leurs propriétés structurales uniques et de leurs excellentes propriétés physico-chimiques, qui peuvent être appliquées dans de nombreux domaines tels que : l'oxydo-réduction, l'électrochimie, la catalyse, le magnétisme, la médecine et la photophysique.^{94,95}

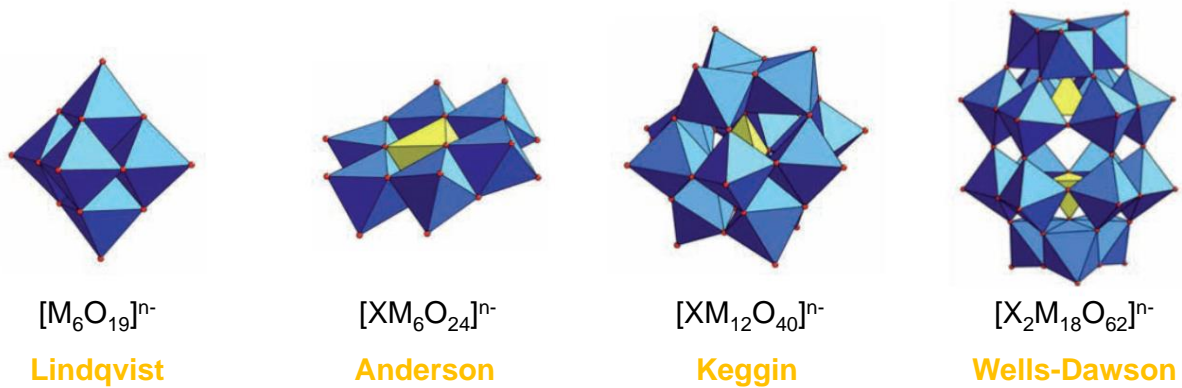


Figure 18. Représentation polyédrique des quatre principales familles de POMs (où : X = hétéroatome, M = métal, n = charge globale du cluster).

De grands progrès dans la chimie du tungstène, molybdène et vanadium ont été accomplis, car leurs POMs sont obtenus par simple acidification. En plus de leur nature acide, différentes espèces peuvent exister selon le pH, ce qui rend facile leurs fonctionnalisations par des cations métalliques de transition ou des clusters. Un nombre important de POMs a ainsi été obtenu comme le montre la **Figure 19**.⁹⁴

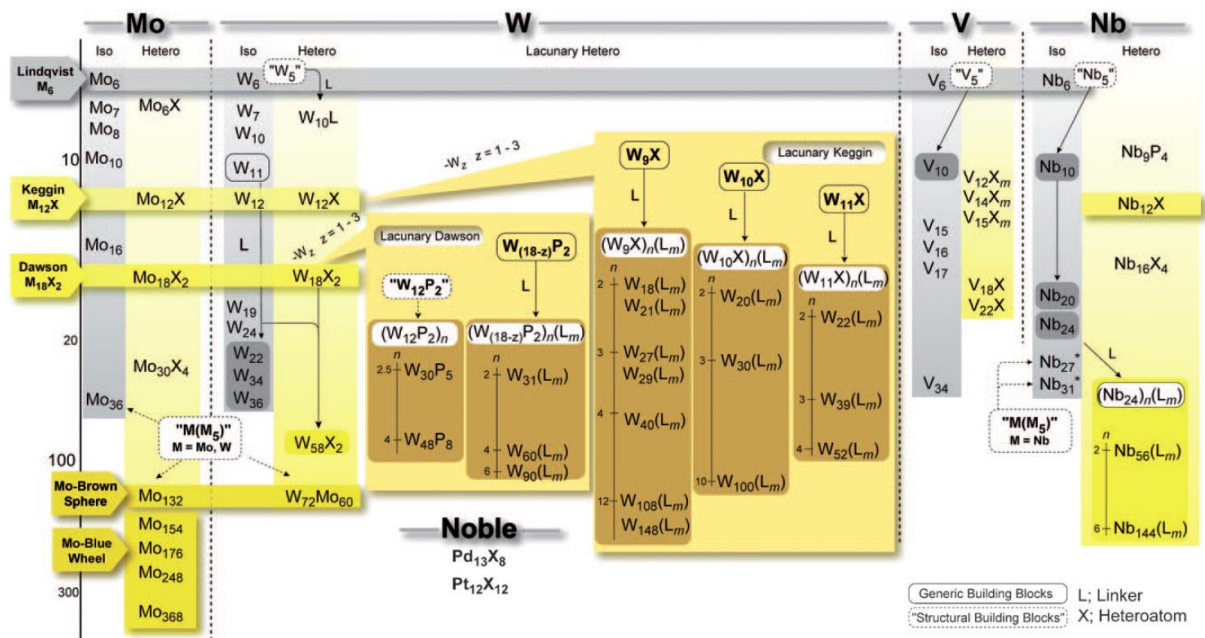


Figure 19. Classification des formules des POMs actuellement connus pour le Mo, W, V et Nb, basée sur leurs nucléarités, montrant comment leurs structures les relient les uns avec les autres. Note : les flèches solides et en pointillés ne correspondent pas à des routes synthétiques. Dans une catégorie distincte, on retrouve les POMs à base de métaux nobles, où X = As pour le Pd, et X = S pour le Pt.⁹⁴

Les polyoxoniobates (PONbs), découverts il y a une soixantaine d'années, représentent une branche importante de la chimie des POMs. Les PONbs sont constitués d'octaèdres déformés de NbO₆ avec

une liaison terminale Nb=O en *trans* d'une longue liaison Nb-O.⁹⁶ Néanmoins, à cause de leur inertie chimique et de leur hydrolyse facile, seul un nombre limité de PONbs a été reporté à ce jour dans la littérature. Leur chimie est limitée au milieu fortement alcalin (pH > 10,5) à cause de leur forte densité de charge, ils sont donc plutôt adaptés à une chimie d'oxydoréduction. Cependant, cela leur offre d'unique caractéristiques et applications notamment en ce qui concerne les associations cation-anion en solution ou à l'interface liquide-solide. Les applications susceptibles de tirer profit de cette forte interaction entre ions incluent la cristallisation ou la précipitation des molécules biologiques (*e.g.* les protéines), ainsi que la séparation ou l'échange d'ions. Néanmoins, il n'existe pas de sels solubles de NbO₄³⁻ directement disponibles pour faire les synthèses à température ambiante. Ainsi, à ses débuts, la recherche sur la chimie des PONbs s'est essentiellement intéressée aux isopolyoxoniobates (IPONbs).

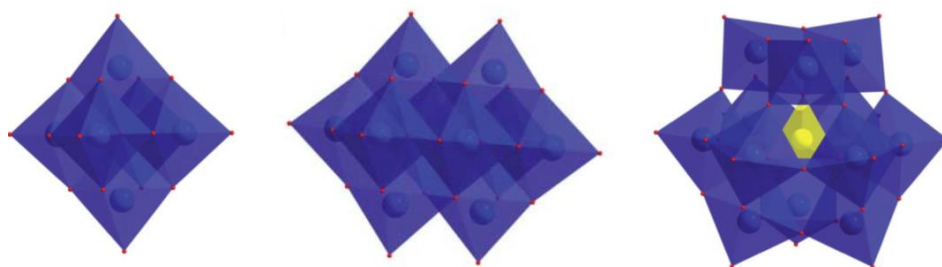


Figure 20. Géométries de trois polyoxoniobates dont la majorité des nouveaux PONbs sont dérivés. A gauche : l'ion Lindqvist, [Nb₆O₁₉]⁸⁻. Au milieu : l'ion décaniobate [Nb₁₀O₂₈]⁶⁻. A droite : l'ion α -Keggin, [TNb₁₂O₄₀]¹⁶⁻ (T=Si, Ge).⁹⁷

En 1953, Lindqvist reporta pour la première fois la structure de l'anion hexaniobate [Nb₆O₁₉]⁸⁻.⁹⁶ Pendant de longues années, seul le [Nb₆O₁₉]⁸⁻ fut étudié, et isolé sous forme de sels de Cs, K, Na, Li et leurs mélanges.⁹⁸ Une vingtaine d'années plus tard, en 1977, la structure de type décaniobate, [Nb₁₀O₂₈]⁶⁻ et sa synthèse furent reportées dans la littérature.⁹⁹ Ultérieurement, un dimère de décaniobate, [Nb₂₀O₅₄]⁸⁻ fut isolé sous forme de sel de tétrabutylammonium (TMA).¹⁰⁰ A la fin du 20^{ème} siècle, la chimie du PONb se limitait principalement au Lindqvist et au décaniobate. Récemment des progrès ont été faits dans la découverte et le développement des IPONbs et hétéropolyoxoniobates (HPONbs), mais aussi dans la compréhension de ces systèmes, principalement par Nyman *et al.* et Casey *et al.*⁹⁷

La maîtrise de la synthèse des IPONbs, via l'obtention de bons précurseurs à base de Nb (Nb₂O₅.xH₂O amorphe), a permis leur utilisation comme blocs de construction de nombreux clusters (**Figure 20**). Une série de nouveaux IPONbs fut alors reportée dans la littérature : [Nb₇O₂₂]⁹⁻,¹⁰¹ [Nb₂₄O₇₂H₉]¹⁵⁻,¹⁰² [HNb₂₇O₇₆]¹⁶⁻,¹⁰³ [H₁₀Nb₃₁O₉₃(CO₃)]²³⁻,¹⁰³ K₂Na[Nb₃₂O₉₆H₂₈] et K₁₂[Nb₂₄O₇₂H₂₁]₄.¹⁰⁴ Le premier HPONb fut reporté en 2002 par Nyman. Il s'agit d'un silicodécaniobate de type Keggin, {[Ti₂O₂][SiNb₁₂O₄₀]}¹²⁻.¹⁰⁵ En variant les conditions de cette synthèse, un assortiment de Keggin et de dérivés ont été obtenus : [H₂Si₄Nb₁₆O₅₆]¹⁴⁻,¹⁰⁵ [TNb₁₂O₄₀]¹⁶⁻ (T = Si, Ge),¹⁰⁶ {[Ti₂O₂][TNb₁₂O₄₀]}¹²⁻ et {[Nb₂O₂][TNb₁₂O₄₀]}¹⁰⁻ (T = Si, Ge),¹⁰⁷ [(PO₂)₃PNb₉O₃₄]¹⁵⁻,¹⁰⁸ {[Nb₂O₂][GeNb₁₂O₄₀]}¹⁰⁻ et [SiNb₁₂(OH)₂O₃₈]¹⁴⁻,¹⁰⁹ et [H₂Si₄Nb₁₆O₅₆]¹⁴⁻.¹¹⁰

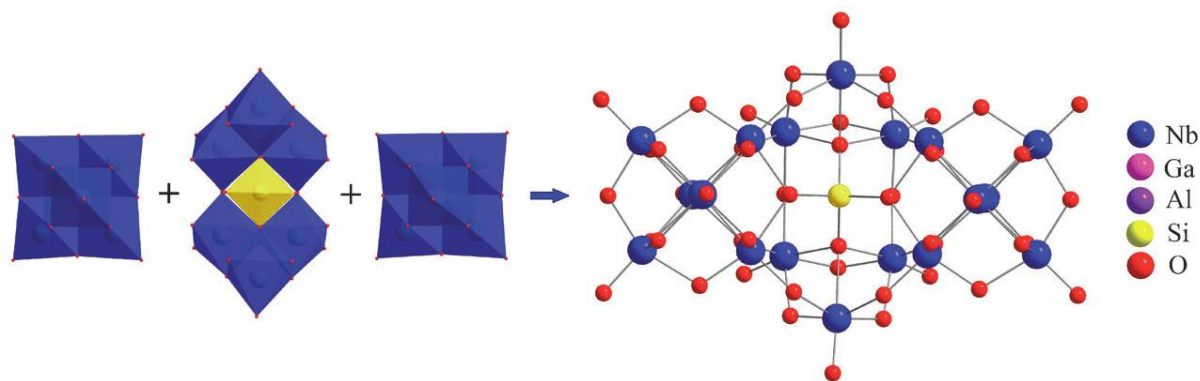


Figure 21. Représentation polyédrique, à droite, des sous-unités du HPONb $[\text{SiNb}_{18}\text{O}_{54}]^{15-}$ et en boules-bâtons, à gauche.¹¹¹

Cependant, à cause de leur forte densité de charge, les PONbs ne sont stables qu'en milieu basique ($\text{pH} > 7$) et peu solubles. Des efforts ont été faits pour améliorer leur stabilité et solubilité en condition acide. Des métaux de transition ou des clusters ont été utilisés pour fonctionnaliser les PONbs. Hou *et al.*, du groupe de Nyman, ont reporté plusieurs HPONbs solubles basés sur l'assemblage de deux Lindqvist et d'un fragment de Keggin, $[\text{H}_2\text{TNb}_{18}\text{O}_{54}]^{12-}$ ($\text{T} = \text{Si}, \text{Al}, \text{Ga}$), (**Figure 21**),^{111,112} tandis que Son *et al.*, du groupe de Casey, ont décrit une série de sels de TMA-HPONbs solubles et stables à pH acide :

- Par substitution de métaux de transition (Cr, Mn, Fe, Ni ou Co) dans un TMA-décaniobate pour produire : $[\text{Cr}^{\text{III}}_2(\text{OH})_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}]^{8-}$,¹¹³ $[\text{H}_2\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Nb}_{10}\text{O}_{32}]^{8-}$,¹¹⁴ $[\text{H}_2\text{Cr}^{\text{III}}\text{Nb}_9\text{O}_{28}]^{6-}$,¹¹⁵ $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Nb}_9\text{O}_{28}]^{8-}$,¹¹⁵ $[\text{H}_2\text{Co}^{\text{II}}\text{Nb}_9\text{O}_{28}]^{7-}$,¹¹⁵ stables à $\text{pH} = 5 - 11$.
- La substitution de vanadium (V) ou phosphore (P) dans un PONb de type Keggin donne : $[\text{PV}_2\text{Nb}_{12}\text{O}_{42}]^{9-}$,¹¹⁶ stable à $\text{pH} = 4,5 - 10$; $[\text{H}_3\text{Nb}_9\text{P}_5\text{O}_{41}]^{9-}$ et sa forme peroxydée $[\text{HNb}_4\text{P}_2\text{O}_{14}(\text{O}_2)_4]^{5-}$, stables à $\text{pH} = 3 - 12$ (il est à noter que la forme peroxydée se dimérise, de façon réversible, à $\text{pH} < 3$ pour former $[\text{H}_7\text{Nb}_6\text{P}_4\text{O}_{24}(\text{O}_2)_6]^{3-}$, lui-même stable).^{117,118}

D'autres études ont permis d'obtenir différentes géométries via l'assemblage de clusters, *e.g.* des ligands cuivrés. Celles-ci sont répertoriées dans la revue de Wu.¹¹⁹

Comme mentionné précédemment, ces dernières années ont surtout concerné la synthèse et la caractérisation de nouveaux PONbs. Ainsi, peu d'applications existent à l'heure actuelle, les principales étant la catalyse et le médical, qui exploitent les propriétés antivirales et antitumorales des POMs. Pour le médical, on peut citer : $[\text{Si}_2\text{W}_{14}\text{Nb}_{10}\text{O}_{79}]^{16-}$ efficace sur le virus de la mosaïque de la tomate, ou encore l'action conjuguée de $\{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})]_2\{\text{CuNb}_{11}\text{O}_{35}\text{H}_4\}\}^{5-}$ et $\{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(2,2'\text{-bipy})]_2\{\text{CuNb}_{11}\text{O}_{35}\text{H}_4\}\}^{5-}$ qui inhibent la croissance des tumeurs.¹¹⁹

Avant de passer à l'utilisation en catalyse du Nb et des PONbs, portons une attention particulière à l'anion hexaniobate, $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$, premier PONb étudié en solution aqueuse et à l'état solide. $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ est le plus simple des PONbs à synthétiser et à manipuler. Il possède la plus grande densité de charge de tous les POMs connus (0,32 charge par atome), ce qui ouvre des opportunités intéressantes. De plus, il illustre parfaitement la caractéristique la plus énigmatique des PONbs à savoir une solubilité croissante des sels alcalins selon $\text{Li} < \text{Na} < \text{K} < \text{Rb/Cs}$, tendance à l'opposé de ce qui est communément admis en solution aqueuse. Pour finir, l'hexaniobate est protoné à la fois en solution

et à l'état solide. Ainsi, lorsqu'il est dissous en solution aqueuse, il se tamponne automatiquement à un pH de 12. Ce phénomène sera expliqué dans une partie ultérieure (voir **partie 4.3**).⁹⁷

2.2 La catalyse au niobium

2.2.1 Réactions de catalyse du niobium

Les composés et matériaux à base de niobium (*i.e.* Nb₂O₅, Nb₂O₅-SiO₂, Nb₂O₅-Al₂O₃, Nb-Zéolite, Nb-silice mésoporeuse, NbCl₅, NbO_x, NbF₅, NbH, NbS₂, NbN, NbC, et les organométalliques du Nb) constituent d'importants catalyseurs pour de nombreuses réactions, comme en témoigne le nombre significatif croissant de publications et brevets relatifs aux utilisations en catalyse (**Figure 22**).

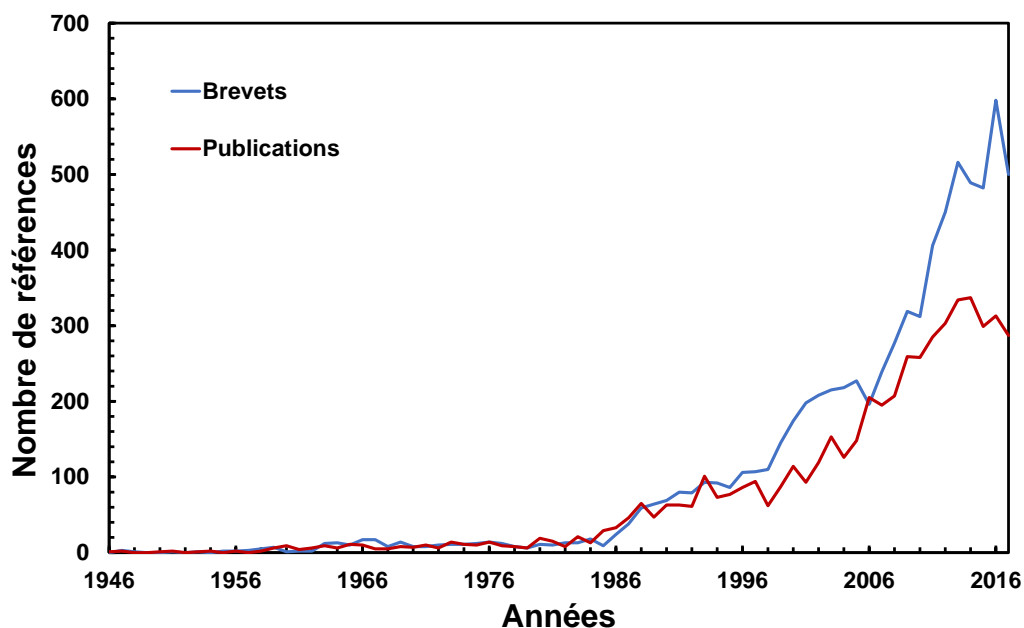


Figure 22. Evolution du nombre de publications et de brevets sur SciFinder®. Mots-clés : *Niobium & Catalysis*.

Le niobium possède des propriétés catalytiques fort différentes de ses voisins du tableau périodique (V, Zr et Mo), malgré de faibles différences en électronégativité ou en rayon ionique.¹²⁰ Les caractéristiques majeures des composés à base de Nb, majoritairement pour l'utilisation en catalyse hétérogène, sont l'effet promoteur et l'effet de support induit couplé à une bonne stabilité chimique. Un faible ajout d'oxyde de niobium permet d'améliorer de façon notable l'activité catalytique ainsi que la durée de vie de nombreux catalyseurs connus. Par ailleurs, les oxydes de niobium montrent d'importants effets de synergie en tant que support de catalyseurs métalliques ou d'oxydes métalliques. Ces effets sont aussi observés lorsque l'oxyde de niobium est supporté sur d'autres oxydes ou mélangé avec ceux-ci (**Figure 23**).⁹¹

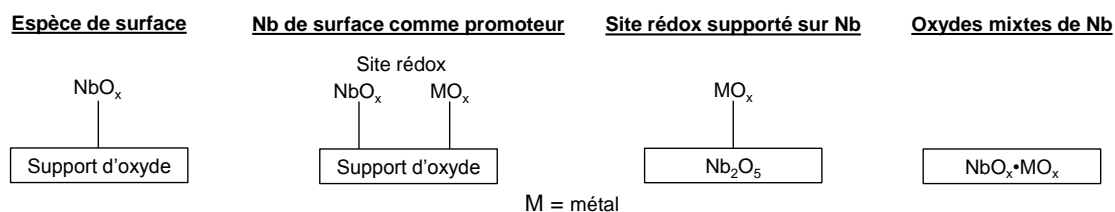


Figure 23. Arrangement structural des catalyseurs à base d'oxyde de niobium.⁹¹

Ainsi, majoritairement, les utilisations en catalyse des composés à base de niobium sont :⁹¹

- Matériaux d'oxydoréduction : Le potentiel d'oxydoréduction du niobium sert à renforcer les propriétés d'oxydoréduction d'autres oxydes métalliques (V, Cr, Mo, etc.) lorsqu'ils sont supportés sur Nb₂O₅. Ceci intervient aussi lorsqu'il est utilisé en tant qu'oxyde mixte, en plus d'augmenter la sélectivité, comme par exemple dans les systèmes Bi-Nb-O et Nb-Ta.^{121,122}
- Effet de support : L'oxyde de niobium est utilisé comme support de nombreux métaux (Fe, Ru, Rh, Re, W, Mo, Pt, Ni, Cr, Co, V, P, Ge, Sb, Pb et Bi). L'addition de ces éléments renforce les propriétés du niobium, tout en conservant sa haute sélectivité.
- Promoteur ou phase active : Lorsque le catalyseur est constitué de fragments métalliques recouverts d'oxyde promoteur, certaines étapes de la réaction globale peuvent être ainsi catalysées à l'interface métal-promoteur-liquide/gaz. L'effet promoteur du niobium, en tant qu'additif, a été établi pour V₂O₅ et l'oxyde de NiO, utilisés dans la déshydrogénation oxydante des alcanes courts,^{123,124} Mo-V-O utilisé dans l'oxydation et l'ammoxydation du propane,¹²⁵ V-Sb-Al-O utilisé dans l'ammoxydation du glycérol en acrylonitrile, et le système Ce-Zr-Ni-O utilisé pour l'oxydation partielle du méthane.¹²⁶
- Catalyseur acide solide : Datka *et al.* ont examiné les propriétés acides des catalyseurs à base d'oxyde de niobium. Ils ont trouvé une acidité de Lewis lorsque le système est supporté sur silice, manganèse, titane ou zirconium ; tandis que l'acidité de Brønsted ne se rencontre que lorsque le niobium est supporté sur alumine ou silice.¹²⁷ Cependant, le niobium est très utilisé en synthèse organique comme acide de Lewis. A cet égard, NbCl₅, un acide de Lewis très fort peu cher comparé à ceux utilisés communément (InCl₃ ou les triflates métalliques), mais qui s'hydrolyse rapidement en présence d'eau,¹²⁸ est le plus utilisé suivi de Nb₂O₅.nH₂O, couramment appelé *acid niobic*, qui est un acide solide résistant à l'eau et qui possède à la fois des sites acides de Lewis et Brønsted, ce qui le rend également très acide.

Ces dernières années, un petit nombre de revues a reporté l'utilisation du niobium comme catalyseur ou support en synthèse organique,^{86,120,128} comme promoteur dans différents systèmes catalytiques,¹²⁶ et pour l'oxydation en étant incorporé dans des tamis moléculaires mésoporeux.^{129,130} En outre, un nombre important d'équipes de recherche ont publié des résultats illustrant des applications variées en catalyse des composés à base de niobium. L'ensemble des réactions impliquées est résumé dans la **Figure 24**.

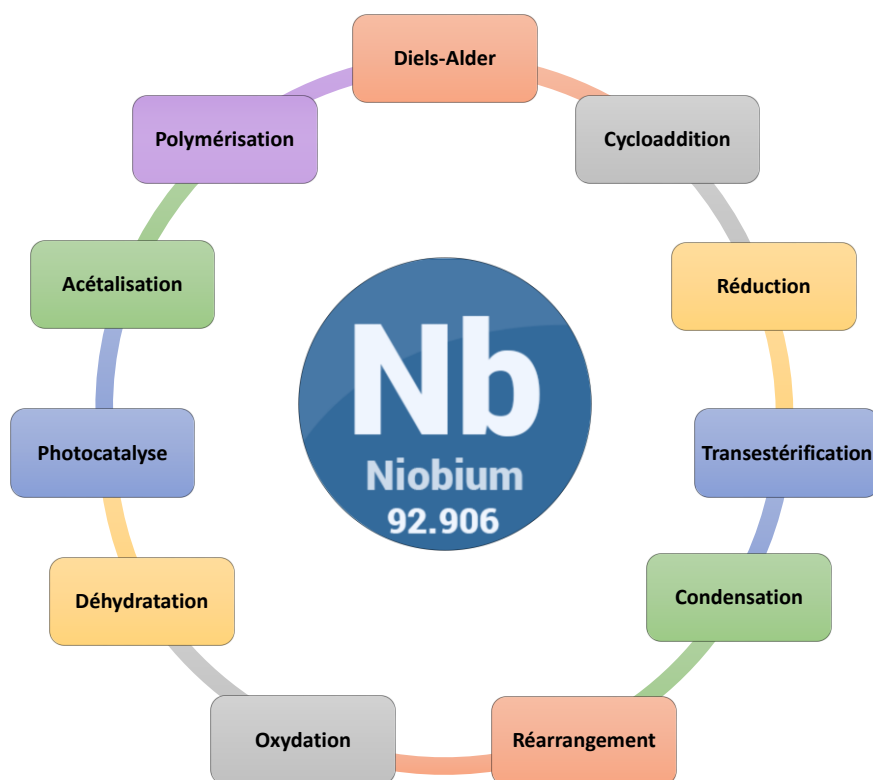


Figure 24. Les différentes réactions possibles avec le Niobium, ou ses dérivés, comme catalyseur. Il est à noter que la majorité des catalyseurs utilisés pour ces réactions sont : Nb_2O_5 et NbCl_5 .

A l'inverse du niobium, les études sur la réactivité catalytique des PONbs sont rares. Seules quelques applications ont été trouvées à ce jour : (i) dégradation d'armes chimiques, analogue de gaz sarin ou gaz moutarde (hydrolyse d'organofluorophosphate et oxydation de thioéther), $\text{X}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$ (X = Li, K, Cs, $[\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{N}(\text{CH}_3)]_7\text{H}$, $[\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)]_7\text{H}$ ou $[\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}(\text{CH}_3)]_7\text{H}$) et $\text{H}_{13}[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_{12}[\text{PNb}_{12}\text{O}_{40}(\text{V}^{\text{V}}\text{O})_2(\text{V}^{\text{IV}}\text{O}_{12})_2]$;¹³¹⁻¹³⁴ (ii) dégradation du bleu de méthylène par oxydation, $\text{Na}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$;¹³⁵ (iii) l'oxydation d'alcools allyliques avec $\text{Na}_8[\text{Ni}[\text{Ni}(\text{en})]_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{32}]$ (en = éthanediamine) et $\text{K}_7\text{H}[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$;¹³⁶ (iv) en photocatalyse hétérogène avec un agent sacrificiel et avec ou sans l'aide d'un co-catalyseur, $[\text{TMA}]_5[\text{H}_2\text{TeNb}_5\text{O}_{19}]$, $[\text{TMA}]_6[\text{H}_2\text{Cr}^{\text{III}}\text{Nb}_9\text{O}_{28}]$, $[\text{TMA}]_8[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Nb}_9\text{O}_{28}]$, $[\text{TMA}]_7[\text{H}_2\text{Co}^{\text{II}}\text{Nb}_9\text{O}_{28}]$, $[\text{Cu}(\text{en})_2]_{11}\text{K}_4\text{Na}_2[\text{KNb}_{24}\text{O}_{72}\text{H}_9]_2$, $\text{KNa}_2[\text{Nb}_{24}\text{O}_{72}\text{H}_{21}]$, $\text{K}_2\text{Na}_2[\text{Nb}_{32}\text{O}_{96}\text{H}_{28}]$, et $\text{K}_{12}[\text{Nb}_{24}\text{O}_{72}\text{H}_{21}]_4$;^{104,115,137,138} et (v) l'oxydation de l'eau par électrochimie, $\text{K}_7\text{H}[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$, $\text{K}_6[\text{Nb}_{10}\text{O}_{28}]$, $\text{K}_8[\text{Ti}_2\text{Nb}_8\text{O}_{28}]$ et $\text{K}_{14}[\text{H}_2\text{Si}_4\text{Nb}_{16}\text{O}_{56}]$.¹³⁹

2.2.2 Réactions de catalyse d'oxydation

Une des applications majeures des catalyseurs à base de niobium est la catalyse d'oxydation. On distingue deux grands types d'oxydation : en phase gazeuse avec O_2 et en phase liquide avec un peroxyde. Dans le cas de l'oxydation en phase gazeuse, le niobium est utilisé comme promoteur, notamment pour des réactions de couplage oxydatif du méthane,¹⁴⁰ d'oxydation et d'ammoxydation du propane,^{91,126} d'oxydation de l'éthane en acide acétique,^{141,142} de déshydrogénation oxydative des alcanes,^{40,46} d'oxydation du butane en anhydride maléique,¹⁴³ d'oxydation du méthanol,¹⁴⁴ d'ammoxydation du glycérol,¹⁴⁵ et d'oxydation partielle du méthane¹⁴⁶ (Figure 25).

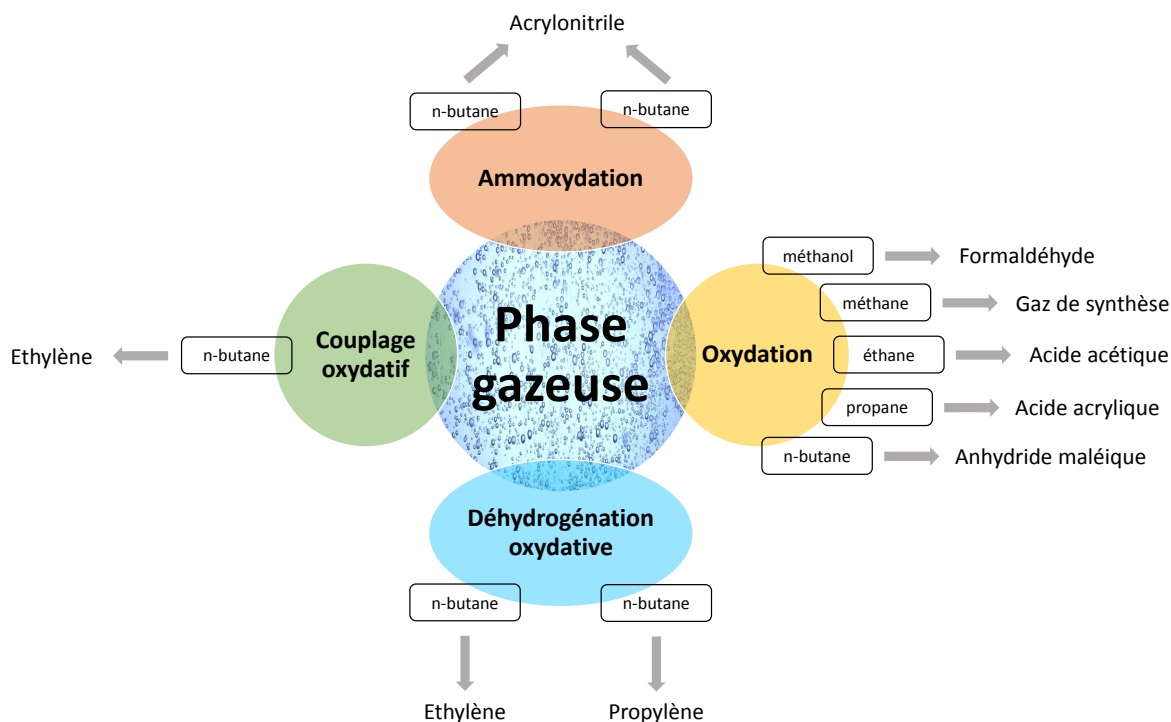


Figure 25. Réactions d'oxydation en phase gazeuse, où le niobium est utilisé comme promoteur. Inspirée de Pérez *et al.*¹²⁶

Contrairement à l'oxydation en phase gazeuse, l'oxydation en phase liquide à l'aide d'eau oxygénée apparaît comme très prometteuse. Une attention particulière a été accordée à l'époxydation et l'oxydation des sulfures (**Tableau 3**). Dans ce cas, les niobosilicates mésoporeux sont préférés au niobium en raison de leur faible acidité, puisqu'une forte acidité entraîne la formation de diols par ouverture du cycle oxirane. Depuis les années 2000, les niobosilicates mésoporeux, d'abord Nb-MCM-41, ont été utilisés pour l'oxydation des thioéthers et du cyclohexène avec H_2O_2 . Dès lors, un intérêt croissant pour les catalyseurs à base de niobium pour l'oxydation en phase liquide est observé (**Tableau 3**). Un nombre important de paramètres influençant l'activité et la sélectivité des catalyseurs niobosilicates ont ainsi été investigués :^{129,130,147}

- type de silice (normale, mésoporeuse, macroporeuse) et leur préparation,^{148–150}
- taille des mésopores (effets de diffusion),¹⁵¹
- concentration de métal en surface,
- hydrophobie des catalyseurs,¹⁵²
- nature du solvant,
- réductibilité des espèces métalliques,
- lixiviation du catalyseur : il est important de souligner que si V et Ti sont facilement lessivés lors de l'oxydation du cyclohexène, le niobium quant à lui est plus stable,¹⁴⁹
- nombre de site d'acides de Lewis et Brønsted,^{153–155}
- structure du niobium : amorphe, cristalline. La forme cristalline ayant une faible réactivité.¹⁵⁶

Il est intéressant de noter que le niobium sur zéolite ne réagit pas avec H_2O_2 .¹⁴⁴

Tableau 3. Recensement des réactions d'oxydation catalysées par le niobium avec comme oxydants : H₂O₂, hydroperoxyde de *tert*-butyle (THBP) ou peroxyde d'urée hydrogénée (UHP). Y = zéolite cristalline et M = tamis moléculaire mésoporeux.

Réactions	Catalyseurs	Substrats	Années	Refs
Epoxydation d'alcènes	(NbTPP) ₂ O ₃	Cyclohexène	1998	157
	Na ₃ [Nb(O ₂) ₄]	Cyclohexène	2000	158
	Nb-MCM-41 et Nb-SM-2	Cyclohexène	2003	149
	Nb ₂ O ₅ -SiO ₂ aérogel	Géraniol, cyclooctène	2006	152
	Nb ₂ O ₅ -SiO ₂ aérogel, xérogel et Nb-MCM-48	Cyclohexène	2006	150
	Nb-MCM-41	Cyclooctène	2006	159
	Nb ₂ O ₅ -SiO ₂	Cyclooctène	2008	153
	Nb-SBA-15 et Nb-FDU-1	Cyclohexène	2008	160
	Nb-M	Terpène	2009	161
	Nb ₂ O ₅ (amorphe et cristallin), Nb-SBA-15, Nb-MCM-41, NbY	Cyclooctène	2011	144
	Nb-MCM	β-pinène	2012	162
	[C ₁₆ H ₃₃ N(CH ₃) ₃] _x [NbO ₂ (OH)]	Cyclohexène	2013	163
	Nb/SiO ₂	Cyclohexène, limonène, carveol et squalène	2014	164
	Nb-KIT-6	Ethylène	2014	154
	Nb/SiO ₂	Limonène	2015	165
	Nb-KIT-5	Styrène	2015	166
	Nb-MMM-E	Alcènes	2015	167
	Nb-SBA-15	Géraniol, cyclohexène	2015	151
	Nb-SBA-16	Cyclohexène	2015	155
Nb-Nu-1000	Cyclohexène	2016	168	
Nb-SiO ₂	Cyclooctène	2016	169	
Nb-TUD-1, Nb-KIT-5 et Nb-MCM-48	Ethylène	2016	154	
Epoxydation d'alcools allyliques	SiW ₉ (NbO ₂)O ₃₇ ⁷⁻	Géraniol	1991	170
	Nb(salan)-complexes	Alcools allyliques	2008	171
	Nb ₂ O ₅ , Nb ₂ O ₅ -SiO ₂ , Nb-M	Géraniol	2012	172
	Nb-MCM-41	Géraniol	2012	173
	[D ₁₀ mim] _{0,1} [Nb ₂ O ₇] et [C ₁₄ H ₂₉ N(CH ₃) ₃] _{0,08} [Nb ₂ O ₇]	Alcools allyliques	2014	174
	[(C ₃ H ₇) ₄ N][Nb=O(OO)(OH) ₂], [(C ₄ H ₉) ₄ N][Nb=O(OO)(OH) ₂] et [(C ₆ H ₁₃) ₄ N][Nb=O(OO)(OH) ₂]	Alcools allyliques	2016	175
	Na ₈ {Ni[Ni(en)] ₂ Nb ₁₀ O ₃₂ } et K ₇ H[Nb ₆ O ₁₉]	Alcools allyliques	2017	136
Epoxydation de FAMES et d'huiles végétales	Nb ₂ O ₅ -SiO ₂	Huile de soja	2012	176
	Nb-Aero, Nb-Dav, Nb-SBA-15	FAMES	2013	177
	Nb ₂ O ₅	Oléate de méthyle	2015	148
	Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃	Oléate de méthyle	2017	178
	Nb-Dav, Nb-MCM-41, Nb-SBA-15	FAMES et huile de colza	2017	179
Oxydation de l'aniline	Nb ₂ O ₅	Aniline	2017	180

Oxydation d'alcanes	$[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_8)_2]_4[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_8)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2[\text{PNb}_{12}\text{O}_{40}\text{V}^{\text{V}}\text{V}^{\text{IV}}\text{O}_2]$ -et $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_8)_3]_2[\text{Co}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_8)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_{0.5}[\text{H}_{2.5}\text{PNb}_{12}\text{O}_{40}\text{V}^{\text{V}}\text{V}^{\text{IV}}\text{O}_2]$	Alcane benzyliques	2017	181
Oxydation d'aromatiques	Nb-MCM-41 et NbCo-MCM-41	Styrène, benzène et toluène	2003	182
	V-MCM-41, NbTi-MCM-41 et NbNi-MCM-41	Styrène, benzène et toluène	2003	183
Oxydation de l'alcool benzylique et du 1-phényléthanol	2,2'-Bipyridine-Nb ₂ O ₇	Alcool benzylique	1997	184
	NbP	Alcool benzylique et du 1-phényléthanol	2012	185
Oxydation de sulfures	LiNbMoO ₆	Sulfures allyliques	2001	186
	Nb-MCM-41	Thioéthers	2001	187
	Complexes de peroxy-niobium à base de base de Schiff	Thioéthers	2008	188
	NbCl ₅ et Nb(OEt) ₅	Thioéthers	2009	189
	NbCl ₅ + éthers couronnes	Thioéthers	2011	190
	Complexes de niobium Indenyl peroxy avec 2-phénylindène ou 1,2-bis(1-indenyl)éthane comme ligand	Thioéthers	2012	191
	$[\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3]_x[\text{NbO}_2(\text{OH})]$	Thioéthers	2014	192
	NbCl ₅ + éthers couronnes	Thioéthers	2014	193
	Na ₂ [Nb(O ₂) ₃ (arg)] et Na ₂ [Nb(O ₂) ₃ (nic)(H ₂ O)]	Thioéthers	2015	194
	Nb-FDU-1	Thioanisole	2015	151
	KNbO ₃	2-(méthylthio)benzothiazole	2016	195
	H ₁₃ [(CH ₃) ₄ N] ₁₂ -[PNb ₁₂ O ₄₀ (V ^V O) ₂ (V ^{IV} O ₄) ₂]	Sulfure de 2-chlorodiéthyle	2017	133
	Nb-saponite	Sulfure de 2-chlorodiéthyle	2017	196
$[\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{N}(\text{CH}_3)]_7[\text{HNb}_6\text{O}_{19}]$, $[\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)]_7[\text{HNb}_6\text{O}_{19}]$ et $[\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}(\text{CH}_3)]_7[\text{HNb}_6\text{O}_{19}]$	Sulfure de 2-chlorodiéthyle	2018	134	
Oxydation des dithioacétals	NbCl ₅	Dithioacétals	2013	197
Oxydation du bleu de méthylène	Na ₈ [Nb ₆ O ₁₉]	Bleu de méthylène	2011	135
Oxydation du furfural	Nb(OAc) ₂	Furfural	2009	198
Oxydation du glycérol	Nb, NbV, NbMo	Glycérol	2012	199
	Nb ₂ O ₅ (amorphe)	Glycérol	2013	156
Oxydation du méthanol en diméthoxyméthane	Nb ₂ O ₅	Méthanol	2010	200
Oxydation du naphthol et de ses dérivés	NbP	Naphthol	2002	201
	Nb ₂ O ₅ -SiO ₂	2-méthyl-naphthol	2009	202
Clivage oxydant	Nb ₂ O ₇	Cyclopentène	2002	203

Plusieurs études mécanistiques ont été réalisées afin de comprendre les interactions du niobium avec H_2O_2 . Son utilisation implique généralement un processus homolytique (coupure de la liaison O-O via un mécanisme radicalaire : réaction de Fenton) ou un processus hétérolytique (rupture de la liaison O-H menant à la formation d'espèce oxo- ou peroxy-métalliques). Le mécanisme communément admis pour les niobosilicates est hétérolytique : formation de peroxyde en surface via H_2O_2 puis réaction avec la double liaison du substrat. Ce mécanisme a récemment été confirmé par plusieurs chercheurs.^{86,130,162,163}

Le Nb_2O_5 montre une réactivité différente de celle des niobosilicates. Ziolk *et al.* ont montré que H_2O_2 interagit avec les hydroxydes en surface du niobium pour former des espèces superoxydes ($\text{O}_2^{\cdot-}$) et peroxydes (O_2^{2-}).²⁰⁴ Il est à noter que l'espèce peroxyde donne une couleur jaune au niobium qui est normalement blanc. La résonance paramagnétique électronique (RPE) et la spectroscopie Raman ont permis de quantifier ces deux espèces en fonction du pH (**Figure 26**). En milieu alcalin, l'espèce peroxyde domine majoritairement tandis qu'en condition acide, l'espèce superperoxyde est stable. Les courbes se croisent au voisinage du point isoélectrique du Nb_2O_5 ($\approx 2,9$ pour la forme amorphe).

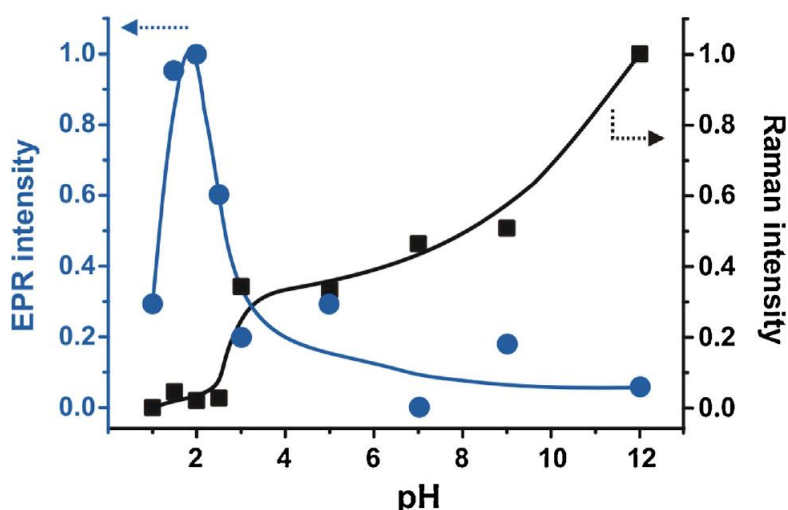
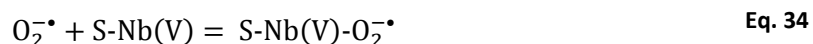
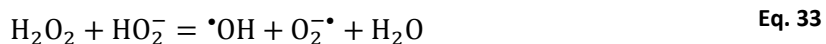
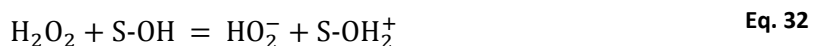
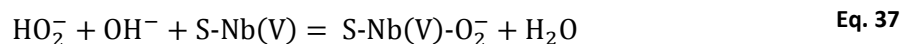


Figure 26. Formation de $\text{O}_2^{\cdot-}$ (EPR) et O_2^{2-} (Raman) à partir du système $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{H}_2\text{O}_2$ en fonction du pH.²⁰⁴

La formation de ces espèces passe par la formation du radical HO_2^{\cdot} selon deux mécanismes distincts dépendant du pH. En milieu acide (**Eq. 32-33**), HO_2^{\cdot} provient de l'interaction avec NbOH , qui mène à la formation du radical hydroxyle, HO^{\cdot} , espèce très réactive (où S représente un site de surface) :



En milieu basique (**Eq. 35-36**), HO_2^{\cdot} est issu de l'interaction de H_2O_2 avec NbO^- et de la déprotonation de H_2O_2 ($\text{pK}_a = 11,75$) :



L'oxydation du cyclohexène par $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{H}_2\text{O}_2$ témoigne de cette réactivité. Les produits majoritairement formés sont issus du radical hydroxyle (**Tableau 4**) : cyclohexanol, cyclohexanone, cyclohexénol, cyclohexénone, et cyclohexanediol (provenant des produits hydroxylés)²⁰⁴. Il a été postulé que l'espèce superoxyde est « spectateur » lors de la réaction, puisque l'époxyde est présent en très faible quantité (1 %). La forme amorphe de Nb_2O_5 sert d'éponge pour piéger O_2^\bullet et O_2^{2-} , déplaçant ainsi l'équilibre vers la formation du radical HO^\bullet .

Tableau 4. Oxydation du cyclohexène dans l'acétonitrile. Conditions : catalyseur (0,1 g activé à 200 °C), cyclohexène (5 mmol), H_2O_2 (30 %, 5 mmol), T = 40 °C.²⁰⁴

Catalyseur	Temps (h)	Conv. (%)	Sélectivité Epoxyde (%)	Sélectivité Diol (%)	Sélectivité Autres produits (%) ^[a]
Nb_2O_5	24	69	36	18	46
Nb_2O_5	48	65	50	49	1

[a] Cyclohexanol, cyclohexanone, cyclohexénol, cyclohexénone, cyclohexanediol.

Concernant l'oxydation du cyclohexène avec les niobosilicates, la formation du cycle oxirane est majoritaire. Ziolk explique que la présence de défauts (cavités, trous, etc.), générés lors de la préparation des silices mésoporeuses, prévient la décomposition trop rapide du peroxyde d'hydrogène en isolant les espèces métalliques actives.¹³⁰

L'oxydation d'alcools allyliques par les peroxoniobates a fait l'objet d'une étude mécanistique approfondie. En 2016, Chen *et al.* décrivaient de nouveaux liquides ioniques, à base de peroxoniobate, désignés par $[\text{A}][\text{Nb}=\text{O}(\text{O}-\text{O})(\text{OH})_2]$ (A = cations tétrapropylammonium, tétrabutylammonium ou tétrahexylammonium), pour l'époxydation d'alcools allyliques par H_2O_2 .¹⁷⁵ Ces liquides ioniques ont montré une excellente activité catalytique et une bonne recyclabilité sans solvant à 0 °C. Une première caractérisation du catalyseur couplée à des tests d'activité a montré que l'anion $[\text{Nb}=\text{O}(\text{O}-\text{O})(\text{OH})_2]^-$ s'oxyde en $[\text{Nb}(\text{O}-\text{O})_2(\text{OOH})_2]^-$ en présence de H_2O_2 . Ce dernier est la véritable espèce catalytique active au cours de la réaction et possède une activité catalytique supérieure à celle du peroxotungstate. Des calculs par DFT (théorie de la fonctionnelle de la densité) ont permis de déterminer les mécanismes mis en jeu lors de la réaction. Le mécanisme le plus favorable est celui faisant intervenir des liaisons hydrogène, où le groupement peroxyde du $[\text{Nb}(\text{O}-\text{O})_2(\text{OOH})_2]^-$ sert de point d'ancrage au groupement alcool du substrat, tandis que l'hydroperoxyde, OOH^- , réagit avec la double liaison pour former l'époxyde correspondant (**Figure 27**).

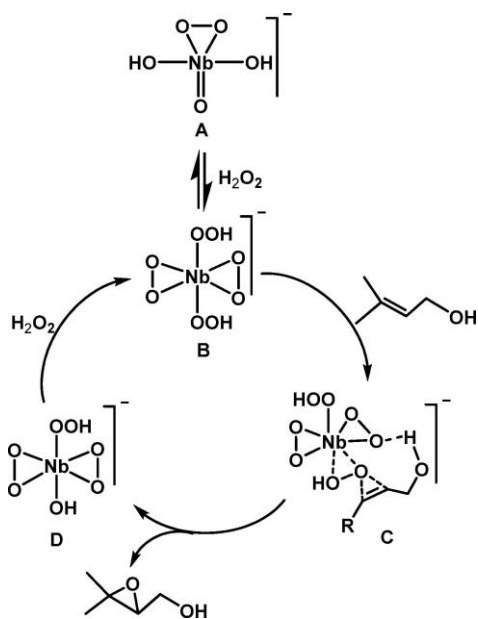


Figure 27. Mécanisme proposé par Chen *et al.*, de l'époxydation d'alcool allylique par H_2O_2 catalysée par un peroxoniobate.¹⁷⁵

3 Les polyoxométallates : des catalyseurs efficaces de décomposition du peroxyde d'hydrogène en oxygène singulet

Notre groupe s'intéressant aux nouvelles sources chimiques d'oxygène singulet et à leur application en synthèse organique, nous avons entrepris le criblage systématique d'un grand nombre de systèmes polyoxométallate/H₂O₂ en milieu aqueux afin de détecter la formation éventuelle d'oxygène singulet. Pour cela, nous avons recouru à la détection de l'espèce excitée par luminescence IR à 1270 nm, permettant de prouver de manière directe et indiscutable la présence de ¹O₂.

3.1 Criblage des polyoxométallates pour la production d'oxygène singulet engendré par décomposition du peroxyde d'hydrogène

Récemment, Amanchi *et al.*, du groupe de Neumann, ont supposé la production de ¹O₂ à partir de peroxyde d'urée hydrogénée (UHP), capable de former H₂O₂ *in-situ*, en présence du POM [Zn₂Bi^{III}₂(ZnW₉O₃₄)₂]¹⁴⁻. Ils l'ont expliqué par un « umpolung » (renversement de la polarité) de l'intermédiaire peroxydé, conduisant à une réaction de type ène plutôt qu'à une époxydation des alcènes et diènes aliphatiques non fonctionnalisés.²⁰⁵ A notre connaissance, il s'agit du seul travail traitant des POMs comme catalyseurs pour la formation de ¹O₂, bien qu'ils soient connus pour activer à la fois l'oxygène et le peroxyde d'hydrogène.²⁰⁶ Cette intrigante découverte nous a donc amené à examiner une série de POMs disponibles au laboratoire, en détectant la possible formation de ¹O₂ grâce à sa luminescence IR spécifique à 1270 nm. La plupart d'entre eux, nous ont été fournis par l'équipe E-POM dirigée par le Pr. Anna Proust de l'Institut Parisien de Chimie Moléculaire (IPCM, Sorbonne Université, Paris). Le criblage a été réalisé à pH naturel, majoritairement acide pour les POMs testés. Elliott *et al.* ont reporté que les phosphooxométallates à base de W et Mo, [PW₁₂O₄₀]³⁻ et [PMo₁₂O₄₀]³⁻, se décomposent en milieu basique (pH > 7) pour former respectivement HWO₄⁻ et HMoO₄⁻, par ailleurs bien connus pour catalyser la dismutation de H₂O₂ en ¹O₂.²⁰⁷⁻²⁰⁹ Ainsi, aucun criblage en milieu basique n'a été effectué car cela nécessiterait de connaître le diagramme de prédominance de chaque POM dans l'eau, la majorité des POMs disponibles au laboratoire étant des phosphooxométallates à base de W et Mo. De plus, un excès de H₂O₂ a été utilisé afin d'avoir un signal significatif pour les systèmes présentant de très faibles rendements, ce qui conduit à des temps de réaction assez longs pour les systèmes performants. Les résultats de ce criblage sont rassemblés dans le **Tableau 5** dans lequel sont résumés les conditions de réaction, l'intensité du signal de luminescence détecté I_{max}, la durée du signal (quand il est différent du bruit de fond de l'ordre de 10⁻² mV) et le rendement en ¹O₂. Pour rappel, comme explicité en **partie 1.4.2**, les aires sont proportionnelles à la quantité de ¹O₂ cumulé tandis que l'intensité du signal reflète la vitesse de formation de ¹O₂. Le système H₂O₂/Na₂MoO₄, connu pour produire quantitativement ¹O₂, est utilisé comme référence.

Tableau 5. Criblage par LPIR des POMs en milieu aqueux avec H₂O₂ pour la formation de ¹O₂. Conditions : POM (10⁻² M), H₂O₂ (1,5 M), D₂O (1 mL) à pD naturel et 30 ou 50 °C. Nota bene : ligne de base de l'ordre de 10⁻² mV.

Structure	POM	pD _{initial}	pD _{final}	T (°C)	I _{max} (mV)	Δt (min)	Aire (V.s)	Rdt ¹ O ₂ (%)
Référence	Na ₂ MoO ₄	9,5	9,5	30	12,5	320	142	100
Lindqvist	K₈[Nb₆O₁₉]	12	10	30	24,9	115	42,9	30
Keggin lacunaire	K ₈ [γ-SiW ₁₀ O ₃₆]	1	1	30	1,43	15	0,1	< 1
	K ₃ H[γ-SiW ₁₀ O ₃₆ (C ₁₂ H ₂₅ PO) ₂]	2	1	30	3,40.10 ⁻²	1	-	-
	K ₈ [PW ₁₁ O ₃₉]	1	1	30	4,00.10 ⁻²	0	-	-
Keggin	K ₃ [PW ₁₂ O ₄₀]	1	1	30	1,50.10 ⁻²	0	-	-
	Na ₃ [PW ₁₂ O ₄₀]	2,2	1,5	50	5,70.10 ⁻²	0	-	-
	K ₄ [PW ₁₁ VO ₄₀]	1	1	30	2,70.10 ⁻²	0	-	-
	K ₅ [PW ₁₀ V ₂ O ₄₀]	2	2	30	9,70.10 ⁻²	130	0,3	< 1
	K ₅ [PW ₉ V ₃ O ₄₀]	6	6	30	5,20.10 ⁻²	0	-	-
	H ₃ [PMO ₁₂ O ₄₀]	1	1	30	2,70.10 ⁻²	0	-	-
	Na ₂ H[PMO ₁₂ O ₄₀]	1	1	30	1,52.10 ⁻²	0	-	-
	H₄[PMO₁₁VO₄₀]	1	1	30	0,41	900	8,3	6
	H₅[PMO₁₀V₂O₄₀]	1	1	30	0,24	350	2,7	2
	H ₄ [SiW ₁₂ O ₄₀]	1	1	30	2,29.10 ⁻²	0	-	-
	K ₄ [SiW ₁₂ O ₄₀]	6	5,5	30	1,71.10 ⁻²	0	-	-
	H ₅ [AlW ₁₂ O ₄₀]	1	1	30	1,53.10 ⁻²	0	-	-
	Na ₅ [AlW ₁₂ O ₄₀]	6	6	30	9,15.10 ⁻²	0,5	-	-
	K ₅ [BW ₁₂ O ₄₀]	6	6	30	1,15.10 ⁻²	0	-	-
	K ₅ [CoW ₁₂ O ₄₀]	1	1	30	1,71.10 ⁻²	0	-	-
	K ₄ [SiW ₉ Mo ₃ O ₄₀]	1	5	30	2,67.10 ⁻²	0	-	-
	H ₃ [PWWO ₁₁ O ₄₀]	1	1	30	1,14.10 ⁻²	0	-	-
	H ₃ [PW ₃ Mo ₉ O ₄₀]	1,7	1	50	4,20.10 ⁻²	0	-	-
	H ₃ [PW ₆ Mo ₆ O ₄₀]	1,5	1	50	6,10.10 ⁻²	0	-	-
	H ₃ [PW ₉ Mo ₃ O ₄₀]	1,3	1,9	50	4,60.10 ⁻²	0	-	-
H ₃ [PW ₁₁ MoO ₄₀]	1,2	1,1	50	6,10.10 ⁻²	0	-	-	
Dawson lacunaire	K ₁₀ [P ₂ W ₁₇ O ₆₁]	2	5,5	30	3,80.10 ⁻²	5	-	-
	K ₁₀ [P ₂ W ₁₈ O ₆₈ Zn ₄ (H ₂ O) ₂]	6	6	30	0,126	0,5	-	-
Dawson	H ₆ [P ₂ W ₁₈ O ₆₂]	1	1	30	1,14.10 ⁻²	0	-	-
	K ₆ [P ₂ W ₁₈ O ₆₂]	2,3	2,0	50	4,54.10 ⁻²	0	-	-
	K ₈ H[P ₂ W ₁₇ VO ₆₂]	5	3	30	1,53.10 ⁻²	0	-	-
	K ₉ [P ₂ W ₁₅ V ₃ O ₆₂]	5	5	30	1,70.10 ⁻²	0	-	-
	K ₆ [P ₂ W ₁₇ MoO ₆₂]	5	4,5	30	1,72.10 ⁻²	0	-	-
	K ₆ [P ₂ W ₁₂ Mo ₆ O ₆₂]	4	4	30	1,53.10 ⁻²	0	-	-
	Na ₆ [PMO ₁₈ O ₆₂]	1	2	30	1,71.10 ⁻²	0	-	-
« Sandwich »	Na₄(Zn(H₂O)₂)₂H₆[Zn₂Bi^{III}₂(ZnW₉O₃₄)₂]	5	3	30	0,294	2650	16,1	11

Aucune formation de $^1\text{O}_2$ n'a pu être détectée, dans les conditions étudiées, pour la majorité des POMs conventionnels, *i.e.* $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$, $[\text{PW}_{12-x}\text{V}_x\text{O}_{40}]^{3-}$ ($x = 0, 1$ et 3), $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$, $[\text{TW}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$ ($T = \text{Al}, \text{B}$ et Co), $[\text{SiW}_9\text{Mo}_3\text{O}_{40}]^{4-}$, $[\text{PW}_{12-x}\text{Mo}_x\text{O}_{40}]^{3-}$ ($x = 1, 3, 6, 9$ et 11), $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$, $[\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$, $[\text{P}_2\text{W}_{18-x}\text{V}_x\text{O}_{62}]^{9-}$ ($x = 1$ et 3) et $[\text{P}_2\text{W}_{18-x}\text{Mo}_x\text{O}_{62}]^{9-}$ ($x = 1$ et 6). Pourtant les phosphooxométallates $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ et $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ forment, lorsqu'ils sont peroxydés, des espèces composées de diperoxotungstate ou diperoxomolybdate, respectivement $\{\text{PO}_4[\text{W}(\text{O})(\text{O}_2)_2]_4\}^{3-}$ et $\{\text{PO}_4[\text{Mo}(\text{O})(\text{O}_2)_2]_4\}^{3-}$ qui possèdent la même structure (**Figure 28**).^{206,210,211} Nardello *et al.* ont montré que les espèces di- et triperoxo-molybdates et tungstates sont les précurseurs de $^1\text{O}_2$.^{40,41} Il semble donc que la stabilité des espèces peroxydées dans un phosphooxométallate soit supérieure à celle de l'anion seul. Cela peut s'expliquer par le fait qu'un des doublets non liants du peroxyde est coordonné à un site métallique supplémentaire que ce soit pour W ou Mo, assurant ainsi une plus grande stabilité.

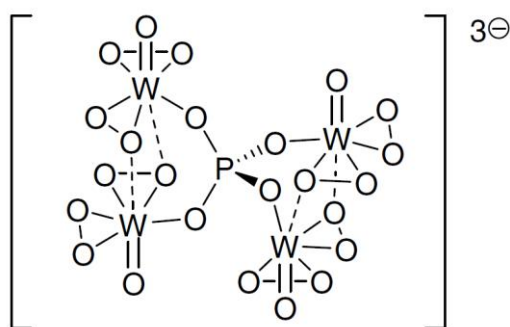


Figure 28. Anion de Venturello, $\{\text{PO}_4[\text{W}(\text{O})(\text{O}_2)_2]_4\}^{3-}$, issu de la peroxydation du $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$.²⁰⁶

En revanche, $\text{K}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$, $\text{K}_8[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]$, $\text{K}_5[\text{PW}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}]$, $\text{H}_4[\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}]$, $\text{H}_5[\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}]$, et $\text{Na}_4(\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2)_2\text{H}_6[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$, donnent un signal de luminescence, suggérant qu'ils sont capables de décomposer H_2O_2 en $^1\text{O}_2$, au moins en partie. Le fait que les POMs à base de vanadium génèrent $^1\text{O}_2$ n'est pas très surprenant. Plusieurs études, en effet, reportent la formation de $^1\text{O}_2$ par décomposition de H_2O_2 catalysée par des complexes peroxydes de vanadium(V) en milieu aqueux alcalin ou dans l'acide acétique.^{39,212,213} Cependant, tous les POMs contenant du V, notamment $\text{K}_4[\text{PW}_{11}\text{VO}_{40}]$ et $\text{K}_5[\text{PW}_9\text{V}_3\text{O}_{40}]$, ne produisent pas $^1\text{O}_2$. Cette particularité peut être en partie expliquée par l'augmentation du potentiel d'oxydoréduction des POMs due à l'incorporation de V : $\text{PW}_{12} < \text{PMo}_{12} < \text{PW}_{11}\text{V} < \text{PMo}_{11}\text{V} < \text{PW}_{10}\text{V}_2 < \text{PMo}_{10}\text{V}_2$.²¹⁴ Concernant $\text{Na}_4(\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2)_2\text{H}_6[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$, les POMs « sandwich » ont été reportés comme stables en présence de H_2O_2 et ne formant que deux espèces distinctes de tungstate monoperoxydées sur chaque fragment $\text{ZnW}_9\text{O}_{34}$ (tout en conservant leur structure de « sandwich »);²¹⁵ de plus, Bi(III) (Bi_2O_3) a été décrit comme produisant entre 0 et 1 % de $^1\text{O}_2$, ainsi celui-ci pourrait être responsable de la formation de l'espèce excitée pour ce POM.³⁹

Les POMs identifiés ci-dessous comme présentant une certaine activité ne présentent néanmoins qu'une faible vitesse de production de $^1\text{O}_2$. Cependant, de manière tout à fait surprenante et intéressante, le PONb, $\text{K}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$, s'est révélé particulièrement actif ($I_{\text{maxK}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]} > I_{\text{maxNa}_2\text{MoO}_4}$) en milieu alcalin ($\text{pH} = 10\text{-}12$). Notons que lors du criblage de la classification périodique, Aubry avait reporté moins de 1 % de rendement en $^1\text{O}_2$ pour Nb_2O_5 dans des conditions similaires.³⁹ Afin de s'assurer que $\text{K}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$ génère effectivement et efficacement $^1\text{O}_2$, l'effet des solvants deutérés, ici $\text{D}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$, a été étudié (**Figure 29**). Le rapport des aires $A_{\text{D}_2\text{O}}/A_{\text{H}_2\text{O}}$ est de 19,9 *versus* 19 ± 1 attendu.

Nous pouvons donc en conclure que la formation de $^1\text{O}_2$ est bien confirmée. Cette découverte nous a amené à approfondir nos investigations sur cette nouvelle famille de catalyseurs.

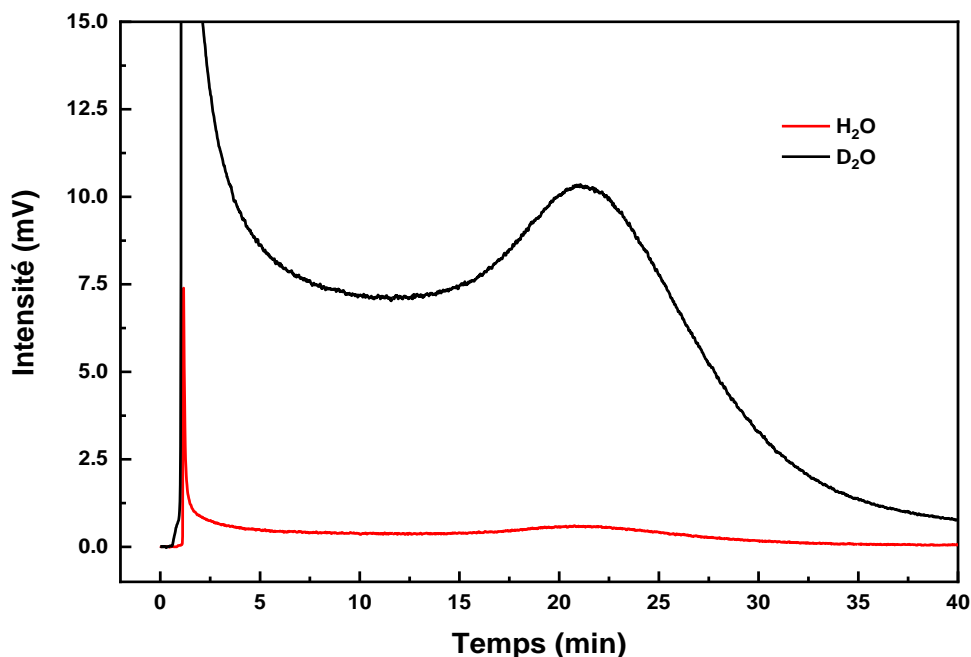


Figure 29. Effet de solvant deutéré (D_2O vs H_2O) sur la luminescence à 1270 nm de $\text{K}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$. Rapport des aires = 19,9 contre 19 ± 1 en théorie. Conditions : $\text{K}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19}$ ($2,15 \cdot 10^{-2}$ M), H_2O_2 (0,4 M), pH naturel, 30°C .

Dans la suite, nous allons donc successivement nous intéresser plus précisément aux 2 types de POMs qui se sont révélés efficaces quant à la formation de $^1\text{O}_2$ et que nous avons donc étudiés en détail : $\text{Na}_4(\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2)_2\text{H}_6[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$ et les polyoxoniobates (PONb).

3.2 Cas du polyoxométallate $[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]^{14-}$

Le criblage des POMs couplé à la détection de la luminescence IR de $^1\text{O}_2$ a permis de confirmer de manière irréfutable que le POM décrit par Amanchi et al, $[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]^{14-}$, produit bien l'espèce excitée à partir de H_2O_2 . Ce POM appartient au groupe des composés « sandwich » : quatre métaux, $\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2$, sont pris en sandwich entre deux structures de Keggin trilacunaires $[\text{ZnW}_9\text{O}_{34}]^{12-}$ (Figure 30, à gauche). Le $[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]^{14-}$ fait partie des POMs obtenus par substitution d'un ou plusieurs métaux de « l'intercalaire du sandwich » $[\text{WZn}(\text{Zn}_2\text{H}_2\text{O})_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]^{12-}$, par Bi, Mn, Cu, Ni, Co, Pd, Pt, Fe ou V.^{205,216-218} Cet échange permet de varier les propriétés catalytiques du POM tout en gardant les mêmes morphologie et stabilité (les deux structures trilacunaires ne changeant pas). De plus, il est possible de solubiliser les POMs obtenus dans des solvants organiques par échange de leur cation sodium par une chaîne alkylammonium quaternaire, par exemple $[(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_3\text{NMe}]_{12}[\text{WZn}_3(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$ ou $[(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_3\text{NMe}]_{12}[\text{WZnMn}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$.^{217,219}

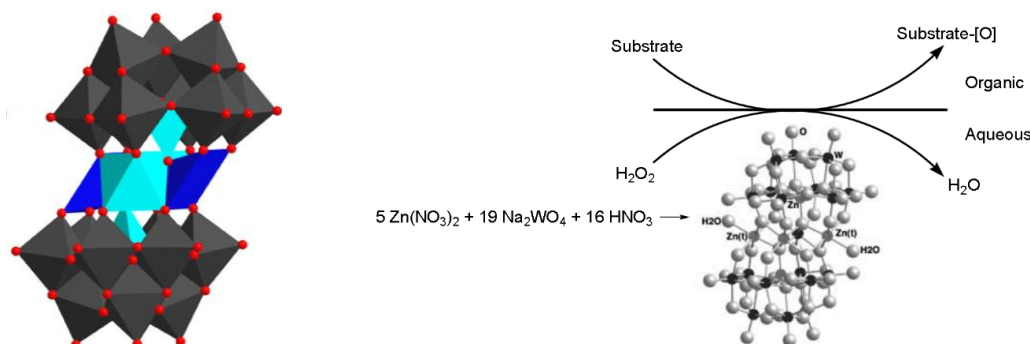


Figure 30. A gauche, représentation polyédrique de la structure « sandwich » de l'anion $[Zn_2Bi^{III}_2(ZnW_9O_{34})_2]^{14-}$: W (noir), O (rouge), Zn (cyan) et Bi (bleu).²⁰⁵ A droite, principe général d'oxydation en milieu biphasique de substrat organique à l'aide de H_2O_2 catalysé par $Na_{12}[WZn(Zn_2H_2O)_2(ZnW_9O_{34})_2]$.²¹⁵

$[WZn(Zn_2H_2O)_2(ZnW_9O_{34})_2]^{12-}$ fut découvert en 1991 par Tourné *et al.* et permet un large éventail de réactions à l'aide de H_2O_2 . Neumann et ses collaborateurs ont beaucoup contribué à développer les capacités catalytiques de ce composé notamment pour l'oxydation d'alcools primaires et secondaires en acides carboxyliques et cétones, de diols vicinaux en acides carboxyliques avec coupure de la liaison C-C, de la pyridine en pyridine N-oxyde (**Figure 30, à droite**).^{215,219} En parallèle, la nature des espèces obtenues par addition d'une forte concentration de H_2O_2 aqueux (2000 équivalents) a été étudiée par RMN ^{183}W . Les résultats indiquent la présence de deux monoperoxotungstates distincts, puisque deux nouveaux pics apparaissent vers 700 ppm. Aucune preuve de dégradation de la structure du POM n'a été mise en évidence. Le mécanisme proposé implique donc des espèces peroxotungstiques qui conservent la structure « sandwich » du POM, prouvant la nature robuste de la structure pour cette famille de POMs dans des conditions dures d'oxydation. Pour les POMs de type « sandwich », il existerait une interaction impliquant H_2O_2 entre le centre réactif tungstène et un site de Lewis adjacent, tels que Zn^{II} , vis-à-vis de la position terminale qui augmente l'électrophilie de l'atome d'oxygène de H_2O_2 , augmentant ainsi sa réactivité envers les nucléophiles (**Figure 31**).²⁰⁵ Une autre caractéristique de ce POM est sa facilité de préparation par « auto-assemblage » en milieu aqueux avec des rendements quantitatifs à partir de réactifs peu coûteux et facilement disponibles.²¹⁶ Pour cela, il suffit de mélanger dans les bonnes proportions $Zn(NO_3)_2$, $Na_2(WO_4)$ et HNO_3 . Les solutions aqueuses concentrées de $[WZn(Zn_2H_2O)_2(ZnW_9O_{34})_2]^{12-}$ peuvent être conservées pendant 20 ans à température ambiante sans dégradation.²¹⁶ Enfin, son efficacité catalytique, sa faible toxicité et sa facilité de recyclage (nanofiltration)²¹⁹ en font un catalyseur « vert » tout comme la plupart de ses dérivés.

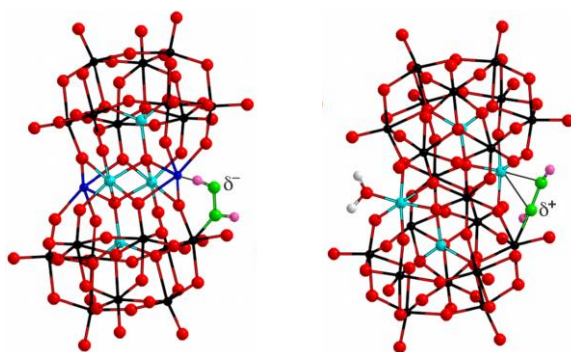


Figure 31. Espèces peroxydées envisageables (et non des structures cristallines) formées par réaction avec les anions $[Zn_2Bi^{III}_2(ZnW_9O_{34})_2]^{14-}$ (gauche) et $[WZn(Zn_2H_2O)_2(ZnW_9O_{34})_2]^{12-}$ (droite). Noir, W ; rouge, O ; turquoise, Zn ; bleu, Bi ; vert, O provenant de H_2O_2 ; rose, H provenant de H_2O_2 .²⁰⁵

Amanchi *et al.* expliquent la formation de $^1\text{O}_2$ par un « umpolung » (renversement de la polarité) de l'intermédiaire peroxydé induit par Bi(III) : électrophilique pour des substitutions avec Zn(II) ou Mn(III) et nucléophile avec Bi(III) (**Figure 31**), celui-ci conduisant à une ène réaction plutôt qu'à une époxydation du cyclooctène (**Figure 32**).²⁰⁵ On peut voir sur la **Figure 32** que l'utilisation d'UHP ou de H_2O_2 influence aussi le rendement global en plus de la sélectivité envers l'époxyde. Les auteurs expliquent que l'eau peut également être en compétition au niveau du site Bi(III), prévenant par conséquent la formation de l'espèce peroxydé nucléophile et ainsi décalant la chimiosélectivité vers l'époxydation. Néanmoins, nous avons montré que $^1\text{O}_2$ peut être produit dans l'eau. Le phénomène le plus incapacitant ne serait pas la compétition avec l'eau, mais plutôt le milieu biphasique obtenu par addition de H_2O_2 aqueux alors que le libre parcours moyen de $^1\text{O}_2$ n'est que 200 nm.²²⁰

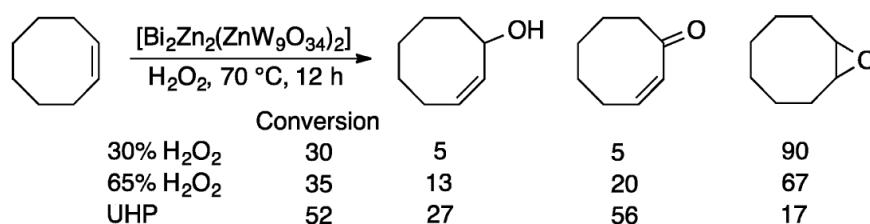


Figure 32. Oxydation du cyclooctène par H_2O_2 catalysée par $[(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3)_4\text{N}]_6\text{Zn}_x\text{Na}_y\text{H}_z[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$. Conditions : Cyclooctène (0,5 mmol), H_2O_2 (0,5 mmol), $[(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3)_4\text{N}]_6\text{Zn}_x\text{Na}_y\text{H}_z[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$ (2 μmol), 0,5 mL acétonitrile, 70 °C, 12 h.²⁰⁵

Nous avons ensuite étudié l'influence de différents paramètres susceptibles de jouer un rôle dans la production de $^1\text{O}_2$: la concentration en H_2O_2 , le pH et la température, afin de déterminer les conditions optimales de formation de $^1\text{O}_2$ à partir du système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Na}_4(\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2)_2\text{H}_6[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$. La recyclabilité du catalyseur et sa stabilité vis-à-vis de la production de $^1\text{O}_2$ ont également été examinées.

3.2.1 Synthèses des POMs « sandwich »

Comme vu précédemment, ces POMs se préparent par « auto-assemblage » en milieu aqueux à partir de réactifs peu coûteux et facilement disponibles. La synthèse du $\text{Na}_{12}[\text{WZn}(\text{Zn}_2\text{H}_2\text{O})_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$, le plus simple d'entre eux, est basée sur le protocole développé par Tourné *et al.*²¹⁶. Ce dernier est préparé en traitant le tungstate de sodium avec HNO_3 et $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, à pH 7,5, selon la stœchiométrie suivante : 11:10:2. Cette solution chauffée pendant 1h à 90 °C permet la formation de cristaux en forme d'aiguille lors du refroidissement à 40-50 °C. Afin d'augmenter le rendement, le nitrate de sodium produit peut être extrait avec de l'acétone, laissant une solution aqueuse dense riche en polyanions que l'on remet à cristalliser en chauffant de nouveau à 50 °C.

En ce qui concerne la synthèse de $\text{Na}_4(\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2)_2\text{H}_6[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$, celle-ci a été réalisée en collaboration avec l'équipe E-POM, dirigée par le Pr. Anna Proust de l'Institut Parisien de Chimie Moléculaire (IPCM, Sorbonne Université, Paris). Le protocole utilisé est celui de Amanchi *et al.*²⁰⁵ Pour l'obtenir, on effectue une substitution de plusieurs métaux, W et Zn, de « l'intercalaire du sandwich » de $[\text{WZn}(\text{Zn}_2\text{H}_2\text{O})_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]^{12-}$ en ajoutant, lors de la synthèse de ce dernier, le $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ lors du traitement de l'acide tungstique avec une stœchiométrie légèrement supérieure à 1 vis-à-vis du ratio présent précédemment.

3.2.2 Influence de la concentration en H₂O₂

La concentration en oxydant joue un rôle majeur sur la cinétique, l'équilibre des systèmes et la nature des espèces intermédiaires formées.²⁰⁶ L'influence de la concentration en H₂O₂ sur la formation de ¹O₂ engendré par le système H₂O₂/[Zn₂Bi^{III}₂(ZnW₉O₃₄)₂]¹⁴⁻ a donc été étudiée par luminescence, méthode qui permet rapidement d'établir la cinétique de la réaction et de déterminer le rendement en ¹O₂ par comparaison au système de référence H₂O₂/MoO₄²⁻. A noter que la quantité de H₂O₂ introduite sera exprimée par le rapport molaire n_{H₂O₂}/n_{atome Bi}. La **Figure 33** ci-dessous montre le profil des courbes ainsi obtenues (données disponibles en **partie expérimentale 6.7, Tableau 17**).

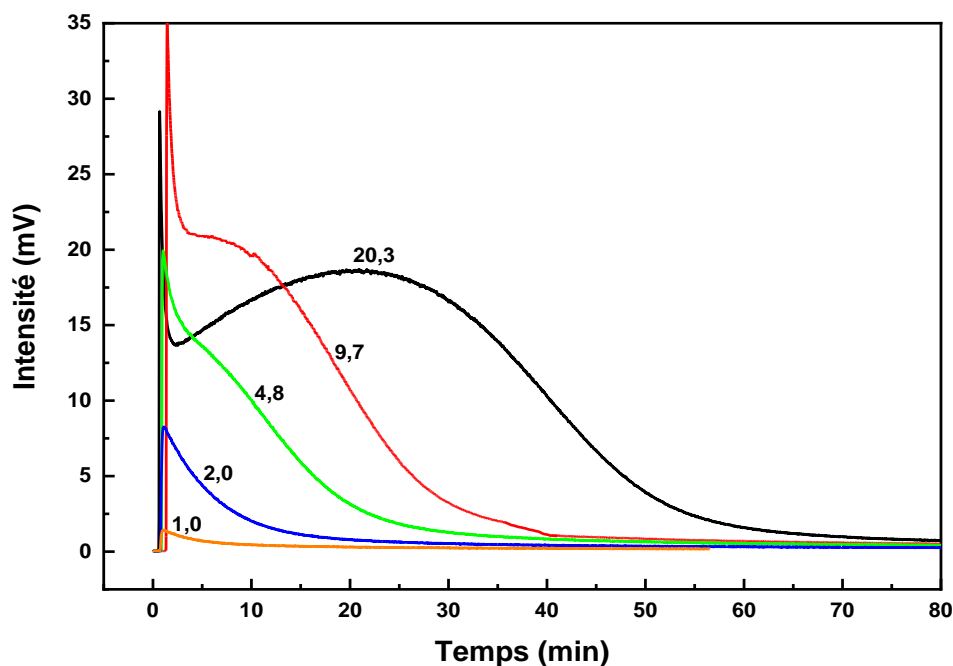


Figure 33. Luminescence IR de ¹O₂ engendré par Na₄(Zn(H₂O)₂)₂H₆[Zn₂Bi^{III}₂(ZnW₉O₃₄)₂] pour différents rapports n_{H₂O₂}/n_{atome Bi} (en étiquette). Conditions : Na₄(Zn(H₂O)₂)₂H₆[Zn₂Bi^{III}₂(ZnW₉O₃₄)₂] (1,010⁻² M) avec des quantités variables de H₂O₂ dans D₂O à pD naturel et à T = 50 °C.

Dans tous les cas, dès l'ajout de H₂O₂, un pic dont l'intensité dépend de la concentration en peroxyde d'hydrogène est observé. Ensuite, deux profils différents peuvent être distingués selon la quantité de H₂O₂ introduite. Pour n_{H₂O₂}/n_{atome Bi} < 4, le profil de formation de ¹O₂ correspond à un signal qui diminue progressivement après le premier pic. Pour n_{H₂O₂}/n_{atome Bi} > 4, on remarque que le profil de formation de ¹O₂ présente une diminution progressive du signal, suivi d'un second pic qui suggère soit l'apparition d'une nouvelle espèce active soit une nouvelle compétition d'équilibre entre les espèces présentes dans le système, une quantité importante de H₂O₂ dans le système changeant l'équilibre préalablement établi. La **Figure 34** représente l'évolution de l'aire des courbes (proportionnelle à la quantité totale de ¹O₂ formée) en fonction du rapport n_{H₂O₂}/n_{atome Bi}.

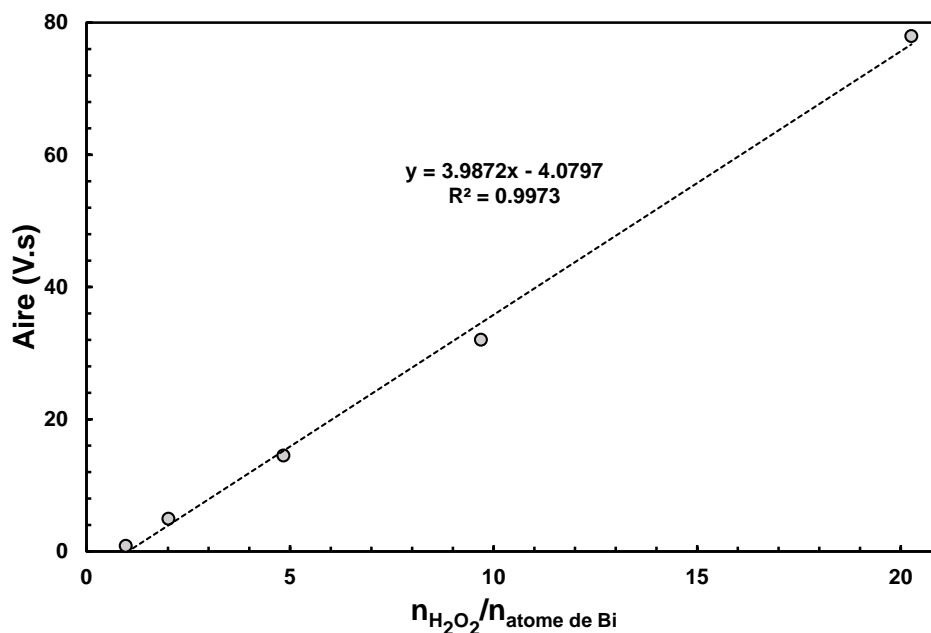


Figure 34. Evolution de l'aire des courbes des spectres de luminescence pour $\text{Na}_4(\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2)_2\text{H}_6[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$ à différents rapports $n_{\text{H}_2\text{O}_2}/n_{\text{atome Bi}}$. Conditions : $\text{Na}_4(\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2)_2\text{H}_6[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$ (1.10^{-2} M) avec des quantités variables de H_2O_2 dans D_2O à pD naturel et à $T = 50$ °C.

On constate que l'aire est linéairement proportionnelle au rapport $n_{\text{H}_2\text{O}_2}/n_{\text{atome Bi}}$ (coefficient de corrélation $> 0,99$). Aucune rupture de pente n'est observable. Ainsi, s'il existe plusieurs espèces actives, celles-ci ont la même activité. L'hypothèse impliquant une compétition d'équilibre serait donc plus probable. Sloboda-Rozner *et al.* ont reporté qu'en présence d'une forte quantité de H_2O_2 (2 000 équivalents), il y a formation de deux espèces distinctes de tungstate mono-peroxydées sur chaque fragment $\text{ZnW}_9\text{O}_{34}$ des POMs « sandwich »,²¹⁵ ces dernières intervenant dans le mécanisme d'oxydation des alcools allyliques : C-H activation via Bi(III) menant à la formation d'un intermédiaire alcoolate, qui est ensuite oxydé par les espèces peroxytungstates via une β -élimination pour former le carbonyle correspondant. Ainsi, il existerait une compétition entre la peroxydation des tungstates et la production de $^1\text{O}_2$ par Bi(III). La **Figure 34** montre également que plus on ajoute de H_2O_2 plus on forme de $^1\text{O}_2$, ce qui suggère que le précurseur de $^1\text{O}_2$ est l'espèce la plus peroxydée, contrairement aux autres systèmes homogènes : Mo(IV) et W(IV), où les précurseurs de $^1\text{O}_2$ sont les espèces di- et tri-peroxy alors que le tétraperoxy ne produit pas de $^1\text{O}_2$.^{40,41} En revanche, ce comportement est similaire à celui des systèmes hétérogènes à base de La(III) et Ca(II).^{43,221} Pour finir, les rapports inférieurs à 1 n'ont pas été étudiés, mais la **Figure 34** montre bien, que $^1\text{O}_2$ est généré à partir d'un rapport au moins égal à 1. Cela confirme que s'il y a compétition avec l'eau pour le site actif du Bi(III), celle-ci est très faible étant donné les temps de réaction obtenus en milieu aqueux (< 100 min). Ceci rend notre hypothèse du milieu biphasique plus plausible, même si une compétition avec H_2O peut tout de même exister.

3.2.3 Influence du pH

Le pH est également un facteur important sur la production de $^1\text{O}_2$, comme l'ont, entre autres, montré Nardello *et al.* sur les systèmes Mo(IV) et W(IV), optimaux à pH 10,5 et inefficaces en milieu acide, en raison des différentes espèces intermédiaires peroxydées formées.^{40,41} De plus, c'est un facteur important sur la stabilité des POMs en solution. Par exemple, le pH des POMs « sandwich » doit être ajusté à 8 lors de leur synthèse en milieu aqueux, car ils ne sont stables qu'entre pH 6 et 10,

sinon l'espèce $[\text{ZnW}_9\text{O}_{34}]^{12-}$ se décompose.²¹⁶ A noter enfin qu'en milieu très alcalin, la forme dissociée de H_2O_2 , *i.e.* HO_2^- , est majoritaire (pK_a de $\text{H}_2\text{O}_2 = 11,75$). Dans un premier temps, nous avons tout simplement réalisé un suivi du pD de la réaction au cours de la production de $^1\text{O}_2$ (**Figure 35**). Il en ressort que le pD diminue légèrement dès l'ajout de H_2O_2 et varie de moins d'une unité tout au long de la réaction, de 7,1 à 7,8.

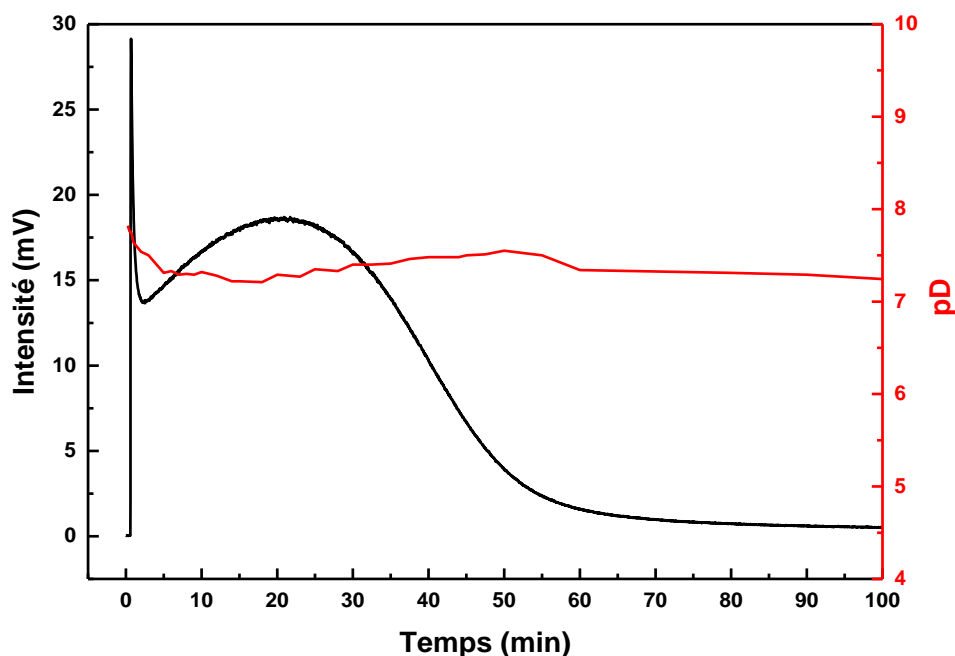


Figure 35. Evolution du pD lors de la production de $^1\text{O}_2$ par $\text{Na}_4(\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2)_2\text{H}_6[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$ suivie par LPIR avec H_2O_2 . Conditions : $\text{Na}_4(\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2)_2\text{H}_6[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$ ($1,010^{-2}$ M) avec H_2O_2 (0,4 M), $n_{\text{H}_2\text{O}_2}/n_{\text{atome Bi}} = 20$ dans D_2O à pD naturel et $T = 50^\circ\text{C}$.

Pour comprendre l'influence du pH, les profils de formation de $^1\text{O}_2$ et les aires pour le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Na}_4(\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2)_2\text{H}_6[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$ ont été déterminés dans D_2O en fonction du pD. Afin de fixer le pD, des tampons acétate, phosphate et carbonate ont été utilisés. L'utilisation de tampons a été préférée à de simples ajouts de base ou d'acide, car il est difficile de réguler correctement l'ajout en temps réel simultanément à la détection par LPIR. Contrairement à un suivi effectué avec une solution tamponnée, une fois la bonne concentration trouvée, le pH ne varie que très peu. Il a été supposé que les tampons n'interagissaient pas avec le POM. L'ensemble des profils obtenus est présenté sur la **Figure 36**, et les données extraites dans le **Tableau 6**.

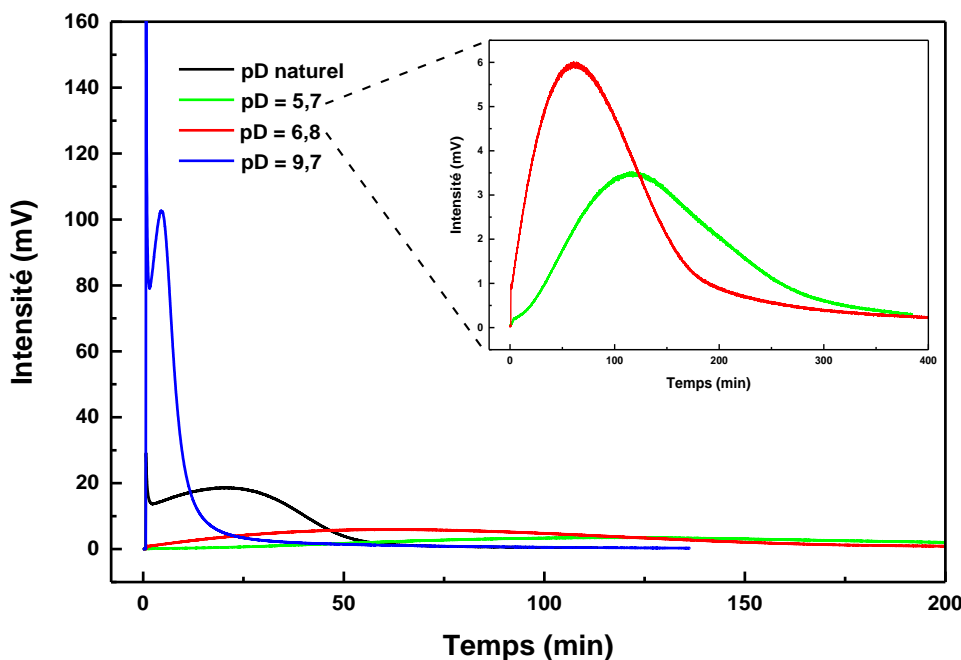


Figure 36. Influence du pD sur la production de $^1\text{O}_2$ détectée par luminescence. Conditions : $\text{Na}_4(\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2)_2\text{H}_6[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$ ($1 \cdot 10^{-2}$ M), H_2O_2 (0,4 M), D_2O (pD = 7,1 à 7,8), tampon acétate (0,1 M, pD = 5,7), tampon phosphate (0,1 M, pD = 7,2) ou tampon carbonate (0,1 M, pD = 9,7), à $T = 50^\circ\text{C}$.

La Figure 36 montre tout d'abord que les courbes présentent une forme générale similaire avec un pic dont le maximum d'intensité apparaît à un temps dépendant du pD. A $\text{pD} < 7$, le pic s'étale sur plus de 150 min, tandis qu'à $\text{pD} > 7$, un premier pic intense est observé dès l'ajout de H_2O_2 dont l'intensité augmente avec le pD. Cela traduit bien la gamme de pD dans laquelle se forme le précurseur de $^1\text{O}_2$. Par ailleurs, plus le milieu est acide, plus la réaction est lente. Enfin, l'aire sous chaque courbe (cf. Tableau 6) augmente avec le pD. Il convient de remarquer qu'à $\text{pD} > 7$, même si la quantité totale de $^1\text{O}_2$ produite est identique ($A_{\text{pD } 7,5} = 77,9$ vs $A_{\text{pD } 9,7} = 76,2$ V.s), la vitesse de formation de $^1\text{O}_2$ (proportionnelle à I_{max}) augmente à pD plus élevé. Ce comportement est similaire à celui observé pour MoO_4^{2-} et WO_4^{2-} , qui atteignent leurs maxima à pH 10,5.⁴¹

Tableau 6. Caractéristiques des courbes de luminescence IR de $^1\text{O}_2$ engendré par $\text{Na}_4(\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2)_2\text{H}_6[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$ en solutions tamponnées à différents pD. Conditions : $\text{Na}_4(\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2)_2\text{H}_6[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$ ($1 \cdot 10^{-2}$ M) avec H_2O_2 (0,4 M) dans des solutions de D_2O (pD = 7,1-7,8), tampon acétate (0,1 M, pD = 5,7), tampon phosphate (0,1 M, pD = 7,2) ou tampon carbonate (0,1 M, pD = 9,7), à $T = 50^\circ\text{C}$.

pD	Tampon	T (°C)	Δt (min)	I_{max} (mV)	Aire (V.s)	Aire/Aire _{max}	Rdt $^1\text{O}_2$ (%)
5,7	Acétate	50	400	3,5	44,7	0,57	62
6,8	Phosphate	50	450	6,0	61,5	0,79	86
7,5 ± 0,4	Naturel	50	120	18,7	77,9	1,00	> 98
9,7	Carbonate	50	50	102,4	76,2	0,98	> 98

Les pD naturel (~ 7,5) et 9,7 donnent les meilleures performances pour ce catalyseur. Sa zone optimale se situe donc en milieu basique (pH = 7 - 10), bien qu'il fonctionne également en milieu légèrement acide (pH ~ 6). Les rendements plus faibles suggèrent la formation d'autres espèces. A noter également que travailler proche des bornes de la zone de stabilité du POM, pH = 6 et pH = 10, pourrait entraîner à force des dégradations lentes du composé initial.²¹⁶

3.2.4 Influence de la température et énergie d'activation

La température est un paramètre important susceptible de modifier la cinétique des réactions et d'augmenter le rendement en $^1\text{O}_2$. Nous avons donc réalisé la même expérience à 3 températures différentes (**Figure 37**) et déterminé la vitesse moyenne de formation de $^1\text{O}_2$, $v_{\text{moy}}(^1\text{O}_2)$, pour le système $\text{Na}_4(\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2)_2\text{H}_6[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]/\text{H}_2\text{O}_2$. Cette dernière est calculée à l'aide de l'équation suivante (**Eq. 38**) directement issue de l'**Eq. 29** :

$$v_{\text{moy}}(^1\text{O}_2) = \frac{[^1\text{O}_2]_{\text{totale}}}{dt} \quad \text{Eq. 38}$$

Les résultats obtenus ont été exploités en utilisant la loi d'Arrhénius (**Eq. 39**) :

$$k = Ae^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \quad \text{Eq. 39}$$

où k représente la constante de vitesse, A le facteur de fréquence, R la constante des gaz parfaits ($2 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) et E_a l'énergie d'activation de la réaction.

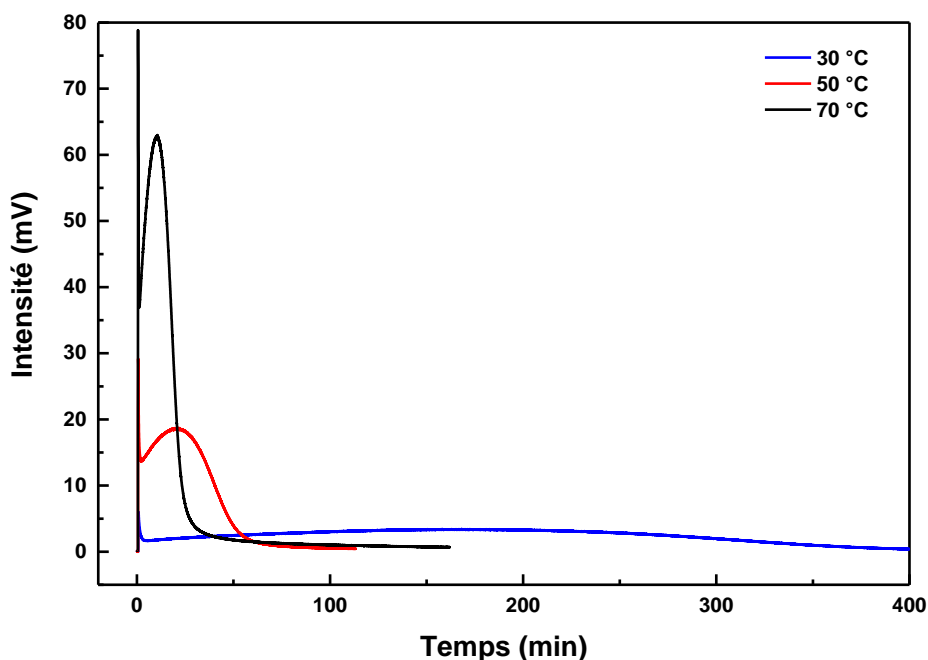


Figure 37. Influence de la température sur le signal LPIR de $^1\text{O}_2$. Conditions : $\text{Na}_4(\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2)_2\text{H}_6[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$ ($1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$) avec H_2O_2 ($0,4 \text{ M}$) dans D_2O à $\text{pD}_{\text{naturel}}$, $T = 30, 50$ et $70 \text{ }^\circ\text{C}$.

La **Figure 37** montre que le profil des courbes est indépendant de la température, avec un pic d'intensité maximale, alors que la cinétique de la réaction est, comme attendu, impactée.

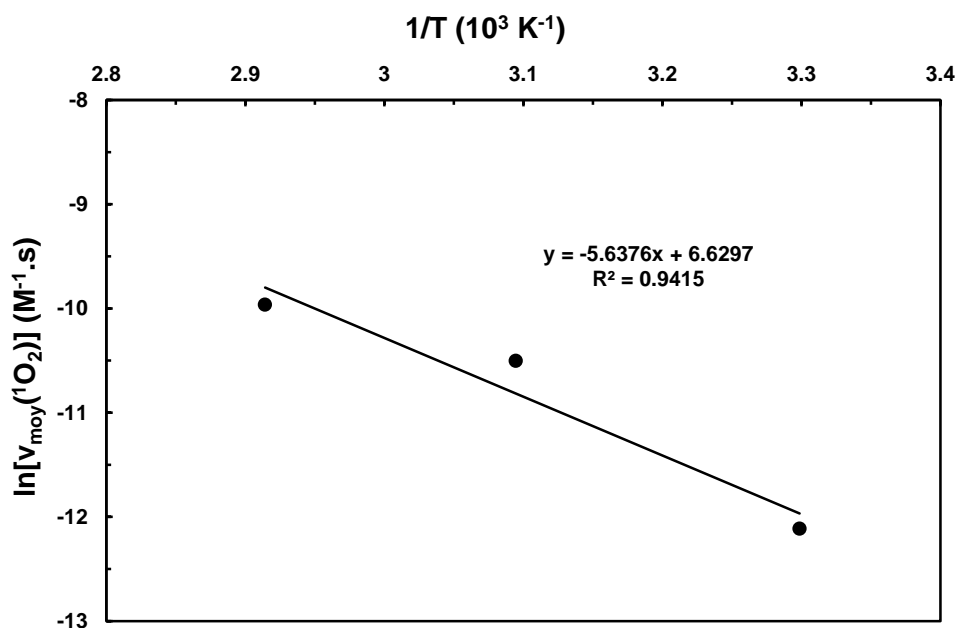


Figure 38. Influence de la température sur la vitesse moyenne de formation de $^1\text{O}_2$ pour $\text{Na}_4(\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2)_2\text{H}_6[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$. Conditions : $\text{Na}_4(\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2)_2\text{H}_6[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2](1.10^{-2} \text{ M})$ avec H_2O_2 (0,4 M) dans D_2O à pD naturel et à différentes températures.

La représentation de $\ln[v_{\text{moy}}(^1\text{O}_2)]$ en fonction de $1/T$ permet d'obtenir une droite dont la pente est égale à $-E_a/R$ (Figure 38), ce qui conduit à une énergie d'activation, E_a , égale à $11,3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ (soit $46 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) pour la formation de $^1\text{O}_2$ qui est engendré par le système $\text{Na}_4(\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2)_2\text{H}_6[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]/\text{H}_2\text{O}_2$. Cette valeur traduit un doublement de la vitesse tous les $10 \text{ }^\circ\text{C}$ environ lorsqu'on opère entre 30 et $70 \text{ }^\circ\text{C}$, alors que pour le système $\text{Na}_2\text{MoO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$, ce doublement de vitesse s'effectue tous les $5 \text{ }^\circ\text{C}$.²²² On retrouve la fameuse loi des photographes selon laquelle, pour les énergies d'activation de l'ordre de $50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, on a un doublement de la température tous les $10 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.2.5 Calcul du rendement en $^1\text{O}_2$ et recyclabilité du système

Le rendement en $^1\text{O}_2$ a ensuite été déterminé par deux méthodes : par luminescence IR en considérant que le système de référence $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Na}_2\text{MoO}_4$ donne 100% de $^1\text{O}_2$ et par piégeage chimique spécifique de $^1\text{O}_2$ à l'aide de l'anthracène-9,10-divinylsulfonate (AVS)²²³.

3.2.5.1 Détermination du rendement par luminescence

Les calculs permettant de déterminer le rendement en $^1\text{O}_2$ par LPIR sont présentés dans la partie 1.4.2. Le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Na}_2\text{MoO}_4$, qui engendre $^1\text{O}_2$ quantitativement lors de la dismutation de H_2O_2 , a été choisi comme référence pour déterminer la quantité de $^1\text{O}_2$ engendré en milieu aqueux par le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Na}_4(\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2)_2\text{H}_6[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$, par comparaison des aires. Les aires pour le molybdate de sodium, dans les conditions optimales décrites dans la littérature,²²⁴ ont été déterminées par ajouts multiples de H_2O_2 (0,4 M) dans H_2O et D_2O à $50 \text{ }^\circ\text{C}$ (Figure 39).

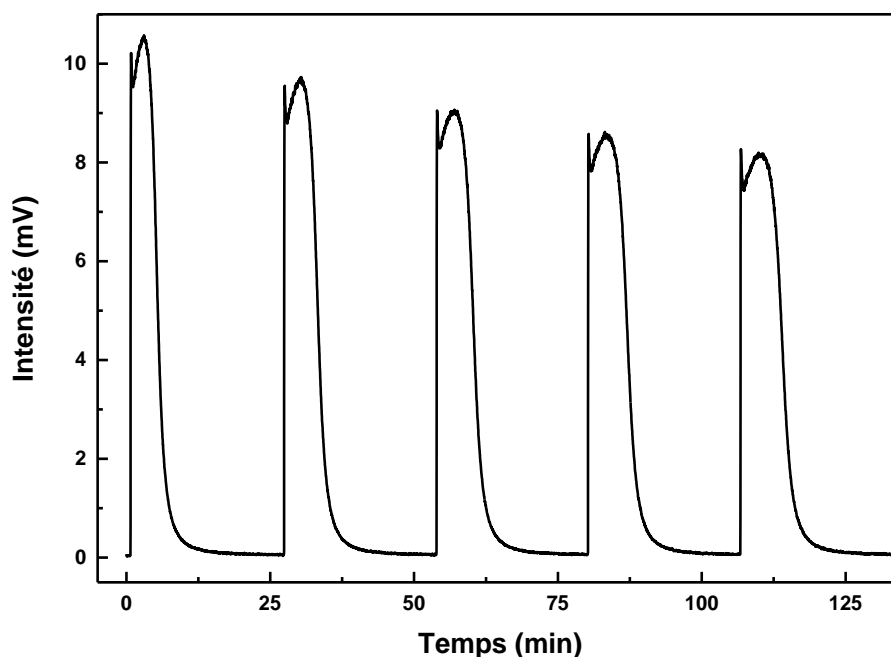


Figure 39. Courbes de luminescence IR de $^1\text{O}_2$ engendré par $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Na}_2\text{MoO}_4$ pour calculer les aires de références dans H_2O à 50°C . Conditions : Na_2MoO_4 ($1 \cdot 10^{-2}$ M) avec ajouts successifs de H_2O_2 (0,4 M) à $T = 50^\circ\text{C}$ dans H_2O .

Que ce soit dans H_2O ou D_2O , le profil des courbes est similaire et ne change quasiment pas en fonction des ajouts. Néanmoins, l'aire du premier pic n'a pas été retenue, car 1 équivalent de H_2O_2 est nécessaire pour conditionner le catalyseur et former le monoperoxomolybdate, stable (Tableau 7). Les aires moyennes, Aire_{moy} , obtenues sont de 3,58 V.s pour H_2O et 71,5 V.s pour D_2O . On retrouve bien l'effet des solvants deutérés, $\text{D}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$, le rapport des aires étant ici de 19,9, en accord avec la valeur théorique attendue de 19 ± 1 .

Tableau 7. Résultats des courbes de luminescence IR de $^1\text{O}_2$ engendré par $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Na}_2\text{MoO}_4$ pour calculer les aires de références dans D_2O et H_2O à 50°C . Conditions : Na_2MoO_4 ($1 \cdot 10^{-2}$ M), ajouts successifs de H_2O_2 (0,4 M) à $T = 50^\circ\text{C}$.

Catalyseur	Solvant	Température ($^\circ\text{C}$)	$\text{pD}_{\text{initial}}$	pD_{final}	Aire (V.s)	Aire_{moy} (V.s)
Na_2MoO_4	D_2O	50	9,5	-	63,6	71,5
			-	-	70,3	
			-	-	71,6	
			-	-	71,8	
			-	9,4	72,4	
Na_2MoO_4	H_2O	50	9,5	-	3,05	3,58
			-	-	3,49	
			-	-	3,57	
			-	-	3,61	
			-	9,4	3,66	

La détermination du rendement peut être effectuée indifféremment en solvant deutéré ou non. Lors de l'utilisation de solvants deutérés, il est nécessaire de connaître quantitativement la quantité de solvant non-deutééré présent dans le système, ainsi que la présence d'autres solvants (*e.g.* pour les milieux biphasiques), l'intensité, et donc l'aire, dépendant de la durée de vie de $^1\text{O}_2$ dans le milieu

réactionnel, τ_{Δ} , comme expliqué en **partie 1.4.3**. Une erreur d'estimation pourrait entraîner des erreurs importantes sur les rendements.

Pour le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Na}_4(\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2)_2\text{H}_6[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$, les rendements en $^1\text{O}_2$ ont été déterminés dans les conditions optimales décrites précédemment en solution aqueuse, pour des ajouts successifs de H_2O_2 . Les courbes obtenues sont présentées **Figure 40** (D_2O) et **Figure 41** (H_2O).

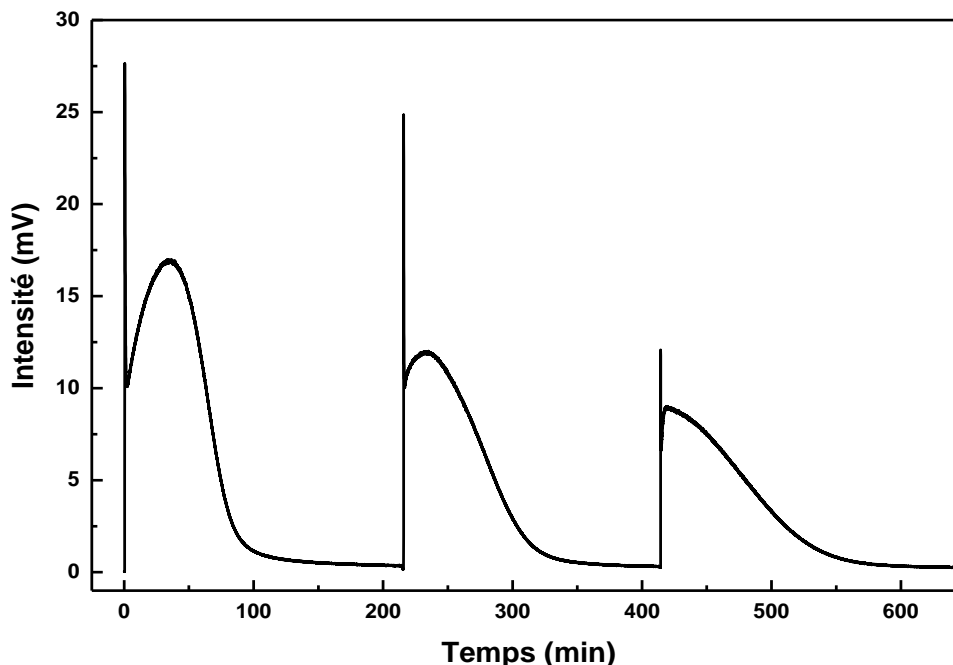


Figure 40. Luminescence IR de $^1\text{O}_2$ engendré par $\text{Na}_4(\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2)_2\text{H}_6[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$ dans D_2O . Conditions : $\text{Na}_4(\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2)_2\text{H}_6[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$ ($1 \cdot 10^{-2}$ M, D_2O , pD naturel (pD = 7,3 - 9,0)), 3 ajouts, de H_2O_2 (0,4 M), $T = 50$ °C.

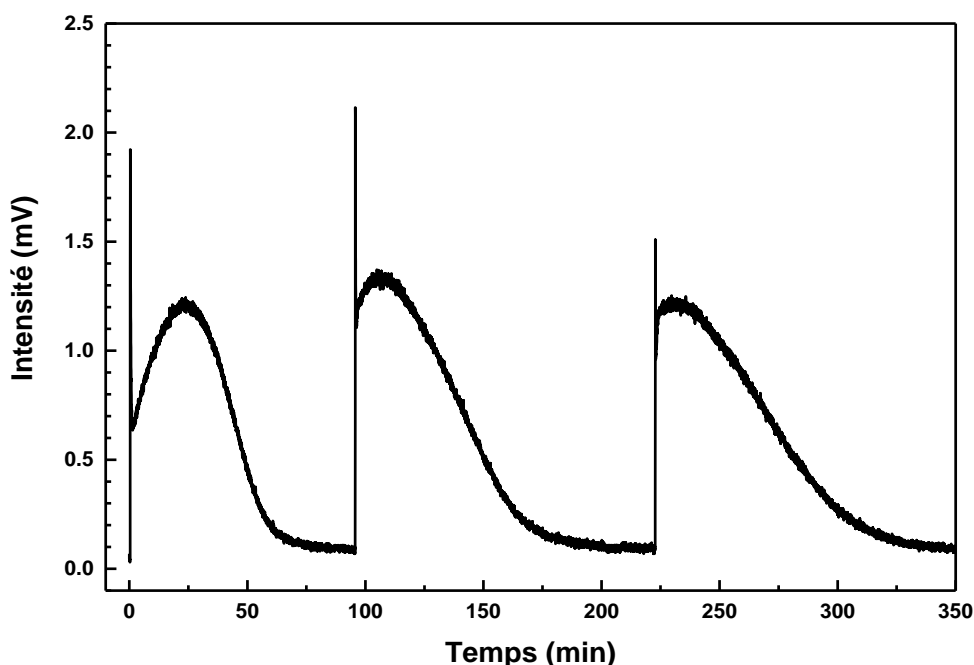


Figure 41. Luminescence IR de $^1\text{O}_2$ engendré par $\text{Na}_4(\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2)_2\text{H}_6[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$ dans H_2O . Le 1^{er} ajout active le catalyseur. Conditions : $\text{Na}_4(\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2)_2\text{H}_6[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$ ($1 \cdot 10^{-2}$ M, H_2O , pH naturel (pD = 6,8 - 8,7)), ajouts successifs de H_2O_2 (0,4 M) à $T = 50$ °C.

L'analyse des profils de luminescence obtenus permet de tirer des informations importantes sur le comportement des catalyseurs lors de plusieurs cycles d'utilisation. Au préalable, il convient de prendre en compte que la décroissance d'intensité observée dans D₂O à chaque ajout (**Figure 40**) est en partie imputable à l'addition d'eau H₂O via H₂O₂ et sa dismutation. Par ailleurs, indifféremment dans D₂O ou H₂O, le profil de la courbe initiale évolue à chaque ajout de H₂O₂ pour tendre à une forme avec un unique pic décroissant lentement, où le pic moins intense est plus allongé. La vitesse de production de ¹O₂ est donc ralentie sur chaque cycle, et est accompagnée d'un accroissement du temps de réaction global, n'impactant cependant pas le rendement total en ¹O₂.

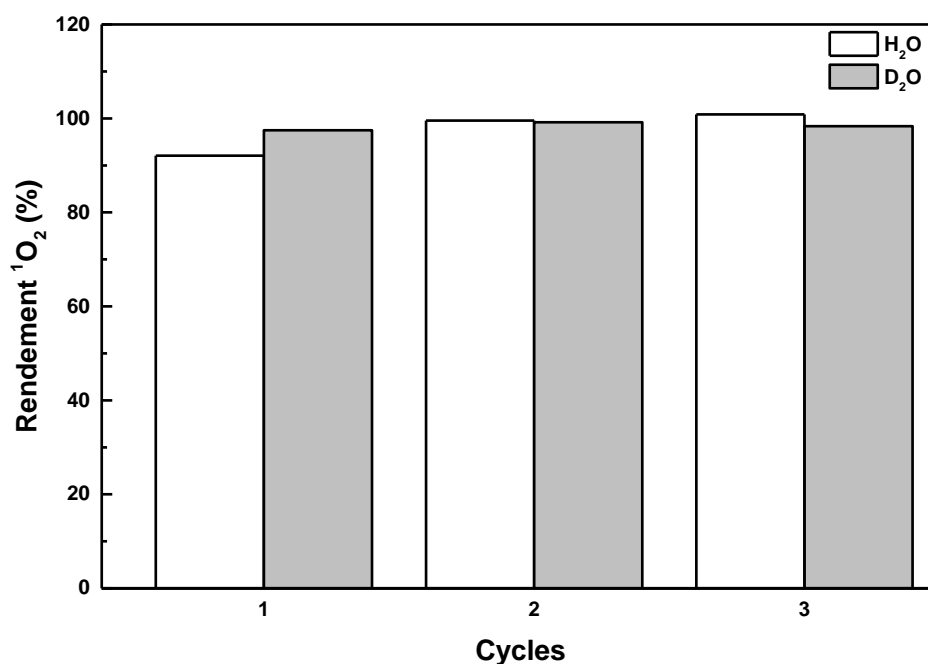


Figure 42. Recyclabilité du système H₂O₂/Na₄(Zn(H₂O)₂)₂H₆[Zn₂Bi^{III}₂(ZnW₉O₃₄)₂] en solution aqueuse (D₂O ou H₂O). Les données sont celles du Tableau 8. Conditions : Na₄(Zn(H₂O)₂)₂H₆[Zn₂Bi^{III}₂(ZnW₉O₃₄)₂] (1.10⁻² M, H₂O ou D₂O, pH naturel) avec ajouts successifs de H₂O₂ (0,4 M) à T = 50 °C.

Le fait d'avoir utilisé plusieurs ajouts successifs de H₂O₂ permet de juger de la recyclabilité du catalyseur *in situ*. La **Figure 42** reporte les rendements dans H₂O et D₂O pour chacun des cycles réalisés. On constate que le catalyseur peut maintenir son activité catalytique pendant au moins 3 cycles, et donc peut être réutilisable sans perte significative. Le rendement moyen en ¹O₂ (Rdt_{moy}) a été calculé sur les 3 cycles pour D₂O et H₂O. Les résultats sont rassemblés dans le **Tableau 8** ci-dessous.

Tableau 8. Résultats obtenus lors de la détermination des rendements moyens en $^1\text{O}_2$ pour la dismutation de H_2O_2 par $\text{Na}_4(\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2)_2\text{H}_6[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$ en solution aqueuse pour de multiples ajouts successifs de H_2O_2 , dans les conditions optimales déterminées précédemment. Conditions : $\text{Na}_4(\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2)_2\text{H}_6[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$ ($1 \cdot 10^{-2}$ M, H_2O et D_2O) avec plusieurs ajouts successifs de H_2O_2 (0,4 M) à $T = 50$ °C.

Catalyseur	Solvant	T (°C)	pD _{initial}	pD _{final}	Δt (min)	Aire (V.s)	Rdt $^1\text{O}_2$ (%)	Rdt _{moy} $^1\text{O}_2$ (%)
$\text{Na}_4(\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2)_2\text{H}_6[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$	D_2O	50	9,0	-	125	69,7	97,5	98,3
			-	-	150	70,9	99,2	
			-	7,3	200	70,4	98,3	
$\text{Na}_4(\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2)_2\text{H}_6[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$	H_2O	50	8,5	-	93	3,3	92,1	97,5
			-	-	113	3,5	99,5	
			-	6,8	135	3,6	100	

Les résultats obtenus mettent ainsi en évidence un nouveau catalyseur homogène de type polyoxométallate dont les performances sont équivalentes à celles des systèmes $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Mo}(\text{VI})$ et $\text{H}_2\text{O}_2/\text{W}(\text{VI})$. C'est le troisième catalyseur identifié après deux décennies comme donnant 100 % de $^1\text{O}_2$ lors de la dismutation de H_2O_2 . $\text{Na}_4(\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2)_2\text{H}_6[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$ est actif à faible basicité ($\text{pH} = 7 - 10$), mais il est cinétiquement ~ 6 fois plus lent que le molybdate de sodium.

3.2.5.2 Par piégeage chimique

Pour cette étude, l'anthracène-9,10-divinylsulfonate (AVS) a été choisi en raison de sa spécificité à $^1\text{O}_2$, son efficacité élevée de piégeage ($k_r + k_q = 4,3 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)²²³ et de ses groupes sulfonates anioniques non coordinants, qui n'interfèrent pas négativement avec les catalyseurs anioniques. Ainsi, on n'aura pas d'interaction avec le molybdate de sodium, catalyseur de référence utilisé pour la dismutation de H_2O_2 , ou les polyoxométallates. Pour finir, il présente l'avantage d'être détectable à la fois par RMN ^1H , HPLC et par spectroscopie UV/Visible ($\lambda_{\text{max}} = 397 \text{ nm}$). L'endoperoxyde correspondant (AVSO₂) est incolore et ne possède pas de bande d'absorption jusqu'à $\lambda = 500 \text{ nm}$, ainsi la production de $^1\text{O}_2$ peut être suivie par simple décoloration de AVS, qui possède une forte couleur jaune (Figure 43).²²³

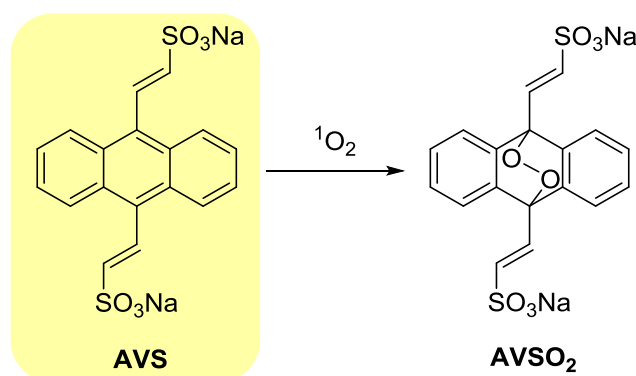


Figure 43. Cycloaddition (4 + 2) de $^1\text{O}_2$ sur l'anthracène-9,10-divinylsulfonate (AVS) pour former l'endoperoxyde correspondant (AVSO₂).

La réaction sera suivie par spectroscopie UV/Visible, et non par HPLC, car les catalyseurs pourraient détériorer la machine, ceux-ci n'étant pas toujours très solubles dans les phases organiques des

solvants d'éluion. En prenant le cas de la dismutation de l'eau oxygénée (**Eq. 2**), le rendement en oxygène singulet, Y , est alors défini par :

$$Y = \frac{2\gamma[{}^1\text{O}_2]_{\text{cumulé}}}{[\text{H}_2\text{O}_2]_0} \quad \text{Eq. 40}$$

Où, en reprenant **Eq. 23** :

$$\gamma[{}^1\text{O}_2]_{\text{cumulé}} = [\text{AVS}]_0 - [\text{AVS}]_\infty + \beta \ln \frac{[\text{AVS}]_0}{[\text{AVS}]_\infty} \quad \text{Eq. 41}$$

Or, la loi de Beer-Lambert permet de savoir que la concentration en AVS est proportionnelle à l'absorbance, ainsi :

$$[\text{AVS}]_0 - [\text{AVS}]_\infty = [\text{AVS}]_0 \frac{A_0 - A_\infty}{A_0} \quad \text{et} \quad \frac{[\text{AVS}]_0}{[\text{AVS}]_\infty} = \frac{A_0}{A_\infty} \quad \text{Eq. 42}$$

L'équation devient alors :

$$Y = 2 \frac{[\text{AVS}]_0 \frac{A_0 - A_\infty}{A_0} + \beta \ln \frac{A_0}{A_\infty}}{\gamma[\text{H}_2\text{O}_2]_0} \quad \text{Eq. 43}$$

Avec un γ de 0,58 calculé à l'aide du molybdate de sodium dans H_2O et D_2O (voir **partie expérimentale 6.9**).

Le rendement en ${}^1\text{O}_2$ en solution aqueuse a donc été déterminé pour $\text{Na}_4(\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2)_2\text{H}_6[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$ par piégeage chimique avec l'AVS. La concentration en AVS ($5 \cdot 10^{-3}$ M) a été choisie de façon à voir $\beta/[\text{AVS}]_0 < 10$, afin que ${}^1\text{O}_2$ réagisse majoritairement avec le substrat au lieu d'être désactivé par le solvant, pour cela D_2O a été utilisé : $\beta = 3,5 \cdot 10^{-3}$ M dans D_2O (**Tableau 9**). La quantité de H_2O_2 a été calculée pour obtenir ~ 75 % de conversion pour l'AVS, permettant d'avoir une faible erreur sur $(A_0 - A_\infty)/A_0$. Ainsi, la contribution du terme correctif $\beta \ln(A_0/A_\infty)$, connu avec une précision médiocre (± 10 %, à cause du terme β), est très faible face au terme restant : $[\text{AVS}]_0[(A_0 - A_\infty)/A_0]$. Pour finir, l'avancement de la réaction obtenu en UV/Visible, a quant à lui été confirmé par RMN ${}^1\text{H}$ (**Tableau 9**).

Tableau 9. Résultats obtenus lors de la détermination du rendement en ${}^1\text{O}_2$ pour la dismutation de H_2O_2 par $\text{Na}_4(\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2)_2\text{H}_6[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$ à l'aide de l'AVS dans D_2O . Conditions : AVS ($5 \cdot 10^{-3}$ M), $\text{Na}_4(\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2)_2\text{H}_6[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$ ($1,5 \cdot 10^{-3}$ M), avec H_2O_2 (15 mM) et NH_3 (60 μL), dans D_2O sous agitation à $T = 40$ °C pendant 2 h.

Catalyseur	Solvant	β (M)	k_r/k_q	γ	Rdt ${}^1\text{O}_2$ (%) UV _(397 nm)	Conv. (%)	
						UV _(397 nm)	RMN ${}^1\text{H}$
$\text{Na}_4(\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2)_2\text{H}_6[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$	D_2O	$3,52 \cdot 10^{-4}$	1,38	0,58	97	75	77

Le rendement obtenu par piégeage chimique est de 97 % pour $\text{Na}_4(\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2)_2\text{H}_6[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$ en 2 h (**Figure 44**), et confirme celui trouvé en LPIR, 97-98 % (**Tableau 8**). Ce résultat vient conforter l'intérêt de la méthode LPIR par rapport au piégeage chimique pour l'étude et la quantification de la formation de ${}^1\text{O}_2$ (**partie 1.4**). D'autre part, il démontre aussi que le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Na}_4(\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2)_2\text{H}_6[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$ peut être utilisé pour oxyder des substrats hydrophiles en milieu aqueux.

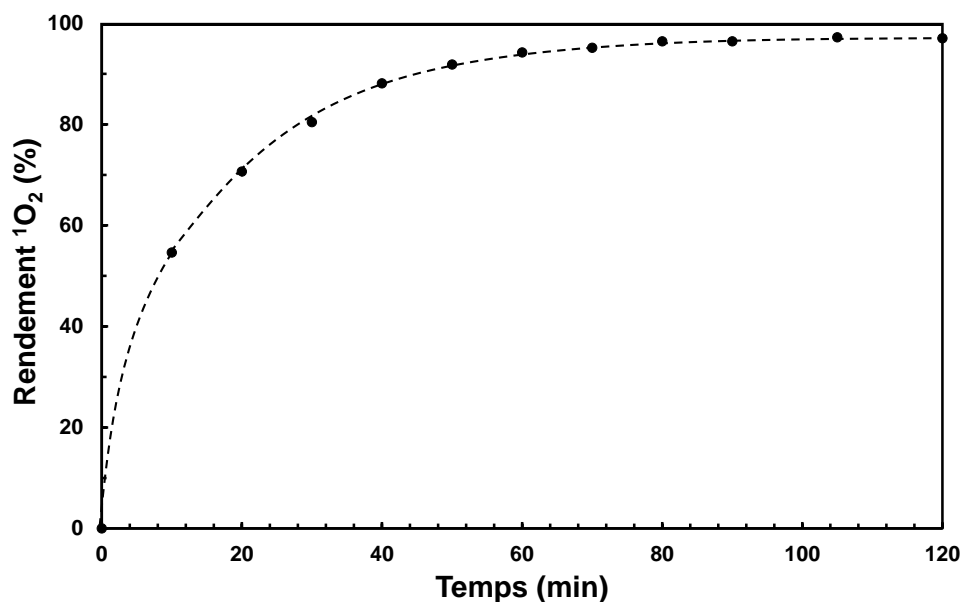


Figure 44. Suivi cinétique de la réaction de $^1\text{O}_2$, produit à l'aide du système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Na}_4(\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2)_2\text{H}_6[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$, sur l'anthracène-9,10-divinylsulfonate (AVS). Conditions : AVS (5.10^{-3} M), $\text{Na}_4(\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2)_2\text{H}_6[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$ ($1,5.10^{-3}$ M), avec H_2O_2 (15 mM) et NH_3 (60 μl), dans D_2O sous agitation à $T = 40^\circ\text{C}$ pendant 2 h.

3.2.6 Stabilité, confirmation de l'activité de Bi(III)

Comme vu précédemment, le catalyseur est réutilisable sans perte d'activité. La question de la stabilité de la partie $\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2$ en présence de H_2O_2 doit être confirmée, les composés ayant la même structure que $[\text{WZn}(\text{Zn}_2\text{H}_2\text{O})_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]^{12-}$ ayant montré une bonne stabilité au niveau de la partie $[\text{ZnW}_9\text{O}_{34}]^{12-}$ vis-à-vis de H_2O_2 . Les résultats obtenus en Raman (Figure 45), avant et après réaction avec 20 équivalents de H_2O_2 par atome de bismuth, montrent seulement une augmentation du pic à $\sim 880\text{ cm}^{-1}$ attribuable à la liaison O-O (peroxo). Les pics attribuables à Bi-O, quant à eux, sont bien visibles vers $\sim 350\text{ cm}^{-1}$ et $\sim 550\text{ cm}^{-1}$, et restent identiques avant et après ajout de H_2O_2 . Les valeurs attribuées au pic sont en accord avec celles reportées par Hardcastle et Wachs²²⁵ lors de leurs études sur les oxydes de bismuth. L'intérieur du « sandwich », $\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2$, est donc bien stable en présence de H_2O_2 . Au regard des résultats précédents, il est possible de conclure que $\text{Na}_4(\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2)_2\text{H}_6[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$ est stable en présence de H_2O_2 . Ce dernier doit néanmoins être conservé à basse température après utilisation, afin de préserver les espèces peroxotungstiques.

La plupart des POMs ne génèrent pas d'oxygène singulet, il est donc surprenant que $\text{Na}_4(\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2)_2\text{H}_6[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$ produise l'espèce excitée de manière quantitative. Afin de comprendre l'origine de cette activité, nous avons préparé $\text{Na}_{12}[\text{WZn}(\text{Zn}_2\text{H}_2\text{O})_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$, composé très proche exempt d'atomes de bismuth. La comparaison des courbes de luminescence (Figure 46), met clairement en évidence l'effet « bismuth », $\text{Na}_{12}[\text{WZn}(\text{Zn}_2\text{H}_2\text{O})_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$ n'engendrant pas ou très peu d'oxygène singulet dans les mêmes conditions. Une très faible activité pour la décomposition de H_2O_2 avait déjà été observée par Sloboda-Rozner *et al.* pour $\text{Na}_{12}[\text{WZn}(\text{Zn}_2\text{H}_2\text{O})_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$ en l'absence de Na_2WO_4 résiduel, même à forte température, celle-ci étant mesurée par la quantité de O_2 formée suite à la décomposition de H_2O_2 .²¹⁵ Finalement, le Bi(III) permet bien la formation quantitative de $^1\text{O}_2$ par dismutation de H_2O_2 lorsqu'il est présent dans $[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]^{14-}$ en accélérant de façon significative sa production par rapport au POM natif $[\text{WZn}(\text{Zn}_2\text{H}_2\text{O})_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]^{12-}$.

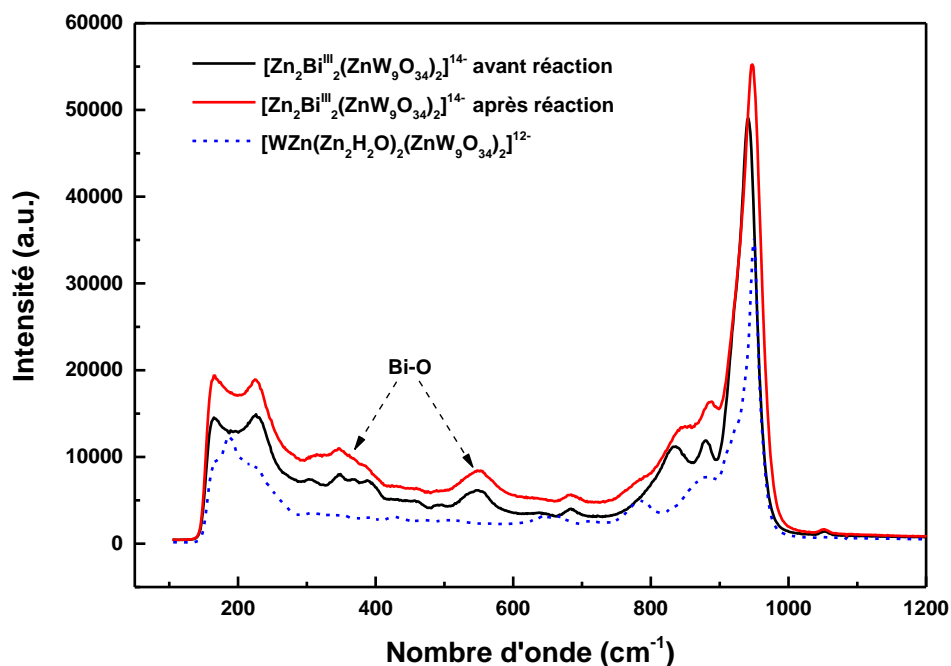


Figure 45. Spectre Raman de $\text{Na}_4(\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2)_2\text{H}_6[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$ avant (en noir) et après (en rouge) réaction avec H_2O_2 pour $n_{\text{H}_2\text{O}_2}/n_{\text{atome de Bi}} = 20$, et $\text{Na}_{12}[\text{WZn}(\text{Zn}_2\text{H}_2\text{O})_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$ (pointillé bleu).

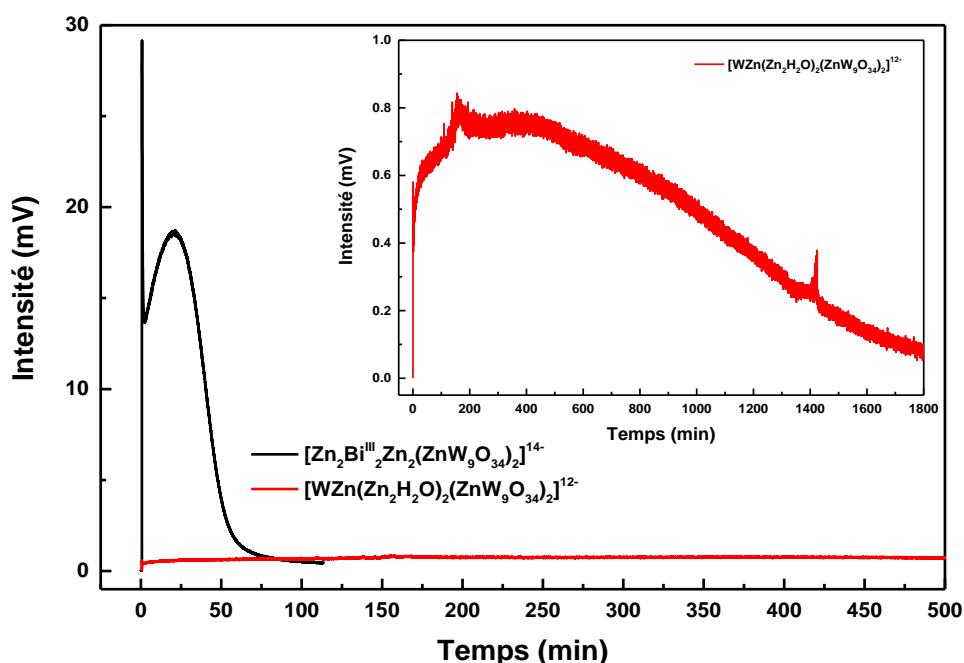


Figure 46. Comparaison des $\text{Na}_4(\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2)_2\text{H}_6[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$ et $\text{Na}_{12}[\text{WZn}(\text{Zn}_2\text{H}_2\text{O})_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$. En insert, zoom sur le profil obtenu pour $\text{Na}_{12}[\text{WZn}(\text{Zn}_2\text{H}_2\text{O})_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$. Conditions : $\text{Na}_4(\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2)_2\text{H}_6[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$ (1.10^{-2} M) et $\text{Na}_{12}[\text{WZn}(\text{Zn}_2\text{H}_2\text{O})_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$ (1.10^{-2} M) avec H_2O_2 (0,4 M) dans D_2O à $T = 50^\circ\text{C}$.

D'un point de vue mécanistique, Amanchi *et al.*²⁰⁵ expliquent la formation de $^1\text{O}_2$ via la formation d'un hydroperoxyde, HO_2^- , induit par un umpolung de H_2O_2 à l'aide de Bi(III). La réactivité du centre métallique change suivant la substitution : électrophilique avec Zn(II) ou Mn(II) et nucléophilique avec Bi(III) (Figure 31). Deux éléments de preuve soutiennent la formation d'un intermédiaire peroxyde nucléophile : (i) les sulfoxydes électrophiles sont plus réactifs que les sulfures nucléophiles, (ii) et les alcènes et diènes aliphatiques non fonctionnalisés ont montré une réactivité de type ène

plutôt qu'une époxydation indiquant la formation d'oxygène singulet à partir de l'intermédiaire peroxyde nucléophile. La formation de $^1\text{O}_2$ via la production de HO_2^- a déjà été reportée pour les réactions de NaOCl et Cl_2 sur H_2O_2 en milieu basique ($\text{pH} > \text{pK}_a$ de H_2O_2 étant égale à 11,75).^{32,226} L'activité des POMs « sandwich » a été attribuée à la proximité du W du site réactif parce que sa réactivité est fortement influencée par l'effet stérique.²²⁷ Nardello-Rataj *et al.*^{40,41} ont suggéré que pour Mo(VI) et W(VI) , le mécanisme de formation de $^1\text{O}_2$ passe par un processus rédox ayant lieu entre deux ponts peroxy sans aucun changement du degré d'oxydation, selon un mécanisme ionique ou concerté (**Figure 47**).

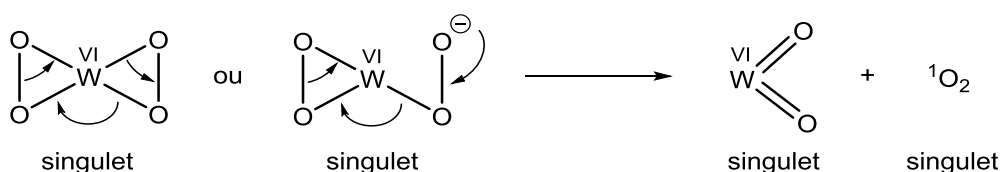


Figure 47. Mécanisme de formation de $^1\text{O}_2$ par le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{WO}_4^{2-}$. Adapté de Nardello *et al.*⁴⁰

En s'appuyant sur ces affirmations et les mécanismes propres, on suppose le mécanisme suivant : (i) formation de HO_2^- induit par un umpolung de H_2O_2 via Bi(III) , (ii) réaction du nucléophile formé sur le peroxotungstate à proximité du site réactif pour former $\text{W}^{\text{VI}}(\text{O}_2)\text{OOH}$, qui se déprotone via HO^- , (iii) mécanisme rédox entre les ponts peroxy, sans changement du degré d'oxydation, pour former $^1\text{O}_2$.

Pour conclure sur la réactivité, on rappellera seulement qu'il peut y avoir compétition entre H_2O_2 et H_2O au niveau du site Bi(III) , empêchant la formation de l'espèce peroxydée nucléophile et déplaçant ainsi la chimiosélectivité vers l'époxydation des alcènes au dépens de la peroxydation.²⁰⁵

4 Les systèmes polyoxoniobates/peroxyde d'hydrogène : étude des paramètres clés pour la formation d'oxygène singlet en solution aqueuse

Dans cette partie, nous étudierons l'influence des paramètres jouant un rôle dans la formation de $^1\text{O}_2$ par les PONbs : (i) nature du catalyseur, (ii) concentration en H_2O_2 , (iii) pH, (iv) température. Au regard des résultats obtenus, nous émettrons quelques hypothèses quant aux espèces actives et nous déterminerons les rendements en $^1\text{O}_2$ par deux méthodes : détection par luminescence en proche infrarouge et piégeage chimique à l'aide de l'antracène-9,10-divinylsulfonate.

4.1 Influence de la nature du catalyseur

Lors du criblage des POMs, nous avons vu que le PONb, $\text{K}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$, produisait de façon significative de l'oxygène singlet. Il est à noter qu'en 1985, le Nb_2O_5 (cristallin) a été reporté comme produisant moins de 1 % de $^1\text{O}_2$ à un pH voisin de 11-13.³⁹ Toutefois, selon Ziolk *et al.*, les formes cristalline et amorphe du Nb_2O_5 ne possèdent pas la même réactivité vis-à-vis de H_2O_2 , la forme cristalline étant inactive pour la formation d'espèce radicalaire.¹⁵⁶ Nous avons alors cherché à savoir si d'autres composés à base de Nb permettaient également de décomposer H_2O_2 en $^1\text{O}_2$. Notre choix s'est porté sur le $\text{K}_{10}\text{Na}_2[\text{H}_2\text{SiNb}_{18}\text{O}_{54}]$, un « hybride » entre les géométries les plus courantes des POMs (*i.e.* assemblage de deux Lindqvist et d'un fragment de Keggin), le niobium pentoxyde cristallin et sa forme amorphe hydratée (nommée aussi « acide niobique »), ainsi que la forme peroxydée de ce dernier, le peroxyde de niobium Nb_2O_7 . Ces catalyseurs ont été testés dans les mêmes conditions et comparés au molybdate de sodium utilisé comme référence. La quantité de Nb en solution, $[\text{Nb}_{\text{atome}}]$, a été fixée à $1,3 \cdot 10^{-1}$ M. La **Figure 48** ci-dessous donne les profils de luminescence obtenus pour ces différents catalyseurs.

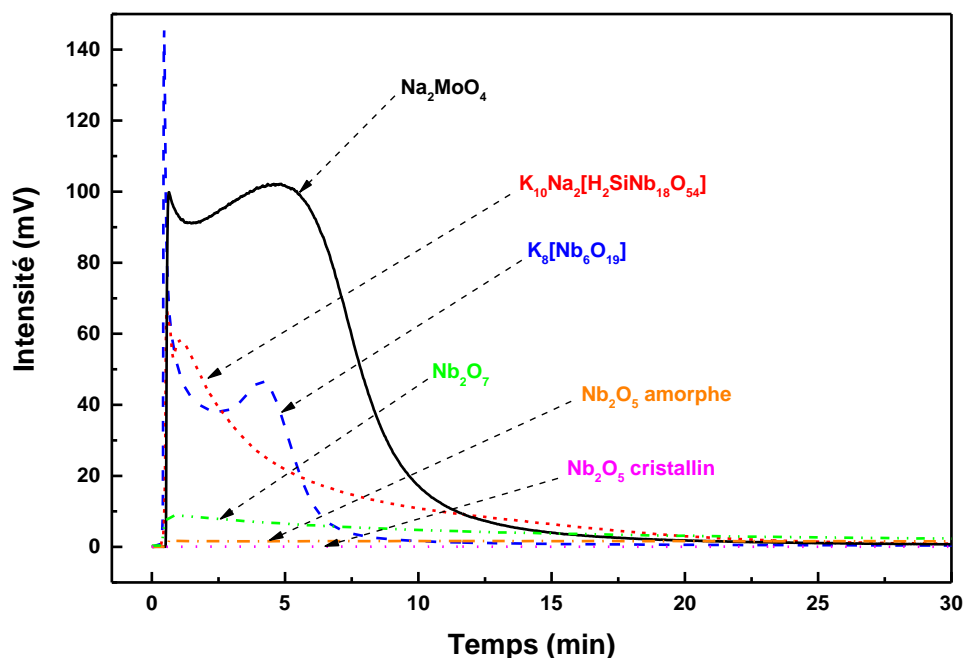


Figure 48. Evolution au cours du temps de l'intensité de la luminescence de $^1\text{O}_2$ à 1270 nm pour les systèmes $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Nb}_2\text{O}_7$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{K}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{K}_{10}\text{Na}_2[\text{H}_2\text{SiNb}_{18}\text{O}_{54}]$, et $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Na}_2\text{MoO}_4$ dans D_2O . Conditions : $\text{K}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$ ($2,15 \cdot 10^{-2}$ M), $\text{K}_{10}\text{Na}_2[\text{H}_2\text{SiNb}_{18}\text{O}_{54}]$ ($7,4 \cdot 10^{-3}$ M), Nb_2O_5 cristallin ($6,8 \cdot 10^{-2}$ M), Nb_2O_5 amorphe ($6,4 \cdot 10^{-2}$ M), Nb_2O_7 ($6,8 \cdot 10^{-2}$ M) et Na_2MoO_4 ($1,0 \cdot 10^{-2}$ M) avec 0,4 M de H_2O_2 dans D_2O (1 mL) à pD naturel et $T = 50^\circ\text{C}$.

Les courbes de la **Figure 48** montrent que les PONbs engendrent une quantité significative de $^1\text{O}_2$ sur un temps relativement court (< 40 min) tandis que Nb_2O_7 et Nb_2O_5 amorphe ont une vitesse de production très lente, mais sur un temps assez long (> 250 min). La différence de réactivité entre Nb_2O_5 cristallin et amorphe observée par Ziolk pour la production d'espèce radicalaire est aussi confirmée pour la production de $^1\text{O}_2$: Nb_2O_5 cristallin ne permet pas la formation de l'espèce excitée. En s'intéressant aux caractéristiques des courbes obtenues (**Tableau 10**), la production de $^1\text{O}_2$ par les PONbs semble plus favorable en milieu basique contrairement aux ONbs (milieu acide). En outre, le rendement en $^1\text{O}_2$ est sensiblement semblable pour les ONbs, $\sim 22\%$, alors qu'il est supérieur et différent pour les PONbs, respectivement 29 et 39 % pour $\text{K}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$ et $\text{K}_{10}\text{Na}_2[\text{H}_2\text{SiNb}_{18}\text{O}_{54}]$. Ces résultats, nouveaux et très intéressants, suggèrent que les PONbs et ONbs sont capables de catalyser la décomposition de H_2O_2 en $^1\text{O}_2$ en milieux acide et basique.

Tableau 10. Caractéristiques des courbes de luminescence IR à 1270 nm de $^1\text{O}_2$ engendrées par les systèmes $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Nb}_2\text{O}_7$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{K}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{K}_{10}\text{Na}_2[\text{H}_2\text{SiNb}_{18}\text{O}_{54}]$, et $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Na}_2\text{MoO}_4$ dans D_2O . Conditions : $\text{K}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$ ($2,15 \cdot 10^{-2}$ M), $\text{K}_{10}\text{Na}_2[\text{H}_2\text{SiNb}_{18}\text{O}_{54}]$ ($7,4 \cdot 10^{-3}$ M), Nb_2O_5 cristallin ($6,8 \cdot 10^{-2}$ M), Nb_2O_5 amorphe ($6,4 \cdot 10^{-2}$ M), Nb_2O_7 ($6,8 \cdot 10^{-2}$ M) et Na_2MoO_4 ($1,0 \cdot 10^{-2}$ M) avec 0,4 M de H_2O_2 dans D_2O (1 mL) à pD naturel et $T = 50^\circ\text{C}$.

Catalyseur	pD _{initial}	pD _{final}	I _{max} (mV)	Δt (min)	Aire (V.s)	Rdt $^1\text{O}_2$ (%)
Na_2MoO_4	9,5	9,4	102	30	71,5	100
$\text{K}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$	11,2	10,5	145	10	20,6	28,7
$\text{K}_{10}\text{Na}_2[\text{H}_2\text{SiNb}_{18}\text{O}_{54}]$	11,2	9,6	11,9	40	27,9	38,9
Nb_2O_7	2,7	1,6	8,8	250	16,5	23,1
Nb_2O_5 amorphe	4,7	2,1	2,1	800	15,3	21,3
Nb_2O_5 cristallin	6,4	3,7	$7,40 \cdot 10^{-2}$	15	0,04	0,06

4.2 Influence de la concentration en H_2O_2

L'étude des systèmes Mo(IV), W(IV), La(III) et Ca(II) a montré que la concentration en H_2O_2 avait une grande influence sur la cinétique de production de $^1\text{O}_2$ dans la mesure où elle détermine les intermédiaires formés, et en l'occurrence, celui responsable de la formation de l'espèce excitée.⁴⁰⁻⁴⁴ Deux grandes tendances ont été observées. Pour Mo(IV) et W(IV), catalyseurs homogènes, les espèces di- et triperoxo sont responsables de la formation de $^1\text{O}_2$ tandis que l'espèce la plus peroxydée, le tétraperoxo, ne forme pas $^1\text{O}_2$ (**Figure 49**).^{40,41}

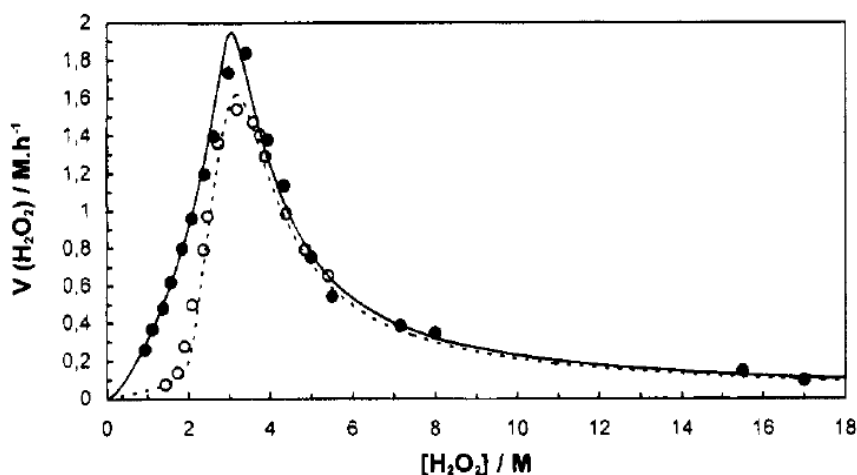


Figure 49. Vitesse de dismutation de H₂O₂ en fonction de sa concentration pour Na₂MoO₄ (1 M) à 0 °C et à pH naturel (●) et pH 10 (○).⁴⁰

Pour La(III) et Ca(II), catalyseurs hétérogènes, ce sont les espèces les plus peroxydées qui sont actives. Ainsi une certaine quantité de H₂O₂ sera nécessaire pour amorcer la réaction puis la vitesse de formation de ¹O₂ augmentera proportionnellement avec la quantité d'eau oxygénée. La(III), par exemple, nécessite un équivalent de H₂O₂ pour se peroxyder et former l'espèce active (Figure 50).⁴²⁻⁴⁴

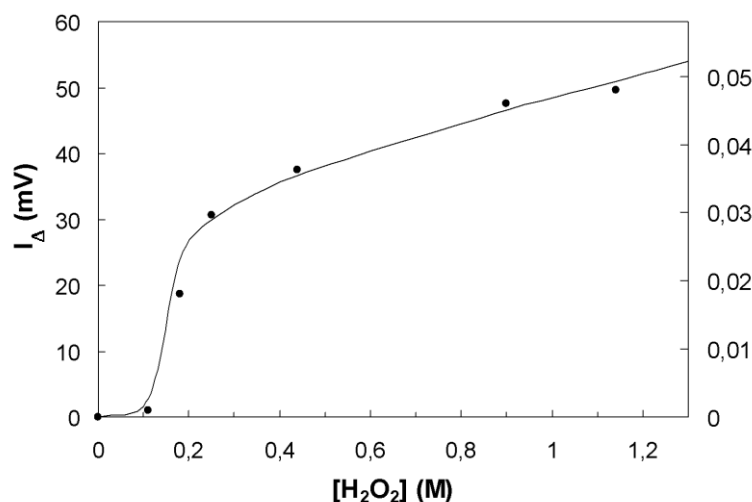


Figure 50. Influence de la concentration en H₂O₂ sur la vitesse de décomposition de H₂O₂ (points noirs) et la vitesse de formation de ¹O₂ (courbe continue). Conditions : [La(NO₃)₃·6H₂O] (0,1 M), [H₂O₂] (2 M), H₂O, pH 9,0, T = 25 °C.⁴³

En ce qui concerne la réactivité des PONbs avec H₂O₂, celle-ci est très peu décrite dans la littérature. A notre connaissance, seules quatre études ont été publiées : deux études sur la réactivité des IPONbs^{228,229}, les ions hexaniobates et décaniobates ; et deux sur un cluster mixte niobium-phosphate ressemblant à un Keggin, (TMA)₉H₃Nb₉P₅O₄₁·28H₂O,^{117,118} qui réagit de façon réversible avec H₂O₂. Seules les études sur les IPONbs seront présentées ici.

Ohlin *et al.*, lors de leurs études par couplage entre ESI-MS et RMN ¹⁷O, ont observé que la réaction entre l'anion décaniobate et H₂O₂ est presque instantanée, totale en quelques minutes, alors que l'ion hexaniobate réagit plus lentement avec H₂O₂. Les peroxodécaniobates se dissocient en présence de plusieurs équivalents de peroxyde pour donner des peroxohexaniobates avec une perte rapide et

complète du marquage isotopique, cette conversion est totale en présence de six équivalents d'eau oxygénée. Cette perte du signal isotopique indique que le groupement peroxy induit une dissociation suffisante de la structure de telle sorte qu'un échange isotopique se produit entre la solution et tous les atomes d'oxygène. En revanche, l'ion hexaniobate est stable vis-à-vis de fortes concentrations de peroxyde d'hydrogène sans dissociation. En présence de peroxyde, l'ion décaniobate réagit pour donner des espèces mono- et diperoxo. Par contre, les espèces tétra- et hexaperoxohexaniobates dominant pour $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$, bien que tous les degrés de substitution allant de un à six soient observés. Cependant, en présence de six équivalents de H_2O_2 , tout le marquage isotopique de la structure, ^{17}O , est perdu en quelques heures, indiquant la présence d'un processus dynamique conduisant à l'exposition de l'atome d'oxygène central, $\mu_6\text{-O}$, à l'eau non marquée utilisée en tant que solvant. Enfin, les solutions de peroxidécaniobate perdent lentement leurs peroxydes sur une période de plusieurs jours pour redonner le décaniobate. *A contrario*, les peroxohexaniobates peuvent être stockés en solution pendant trois mois sans perte significative des groupements peroxydes, et sous forme solide pendant plusieurs semaines avec une faible perte des groupements peroxydes. Pour finir, ils ont réussi à déterminer la structure cristalline de $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_5[\text{H}_3\text{Nb}_6\text{O}_{13}(\text{O}^{(1)}_2)_6] \cdot 9,5\text{H}_2\text{O}$, dans laquelle les six atomes d'oxygène terminaux sont remplacés par $\eta^2\text{-O}^{(1)}_2$. Cette structure cristalline est le premier exemple isolé d'un cluster de peroxisopolyoxoniobate.

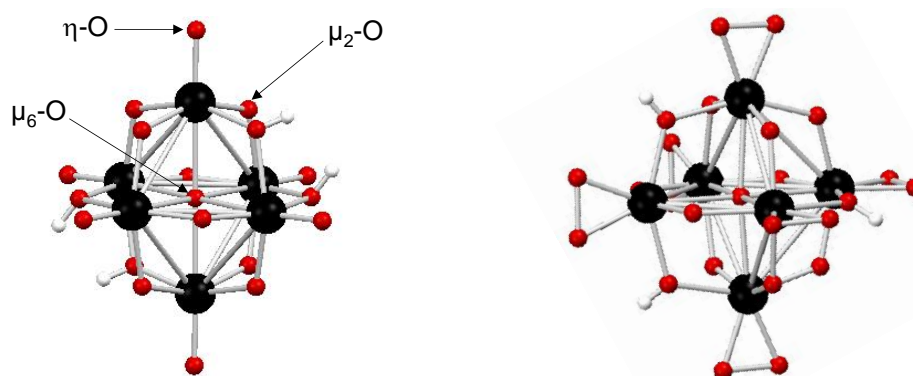
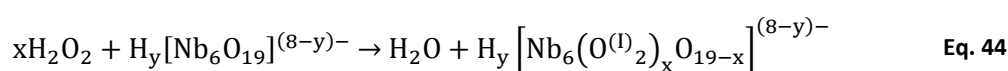


Figure 51. Représentation en boules-bâtons des ions $[\text{H}_3\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{5-}$ (gauche) et $[\text{H}_3\text{Nb}_6\text{O}_{13}(\text{O}^{(1)}_2)_6]^{8-}$ (droite) générés à partir des structures cristallographiques obtenues par diffractométrie de rayons X des sels de $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$. Nb (noir), O (rouge), H (blanc). Inspirée de Ohlin *et al.*.²²⁸

Ces résultats ont été confirmés quelques années plus tard pour l'hexaniobate, par Fullmer *et al.*²²⁹ qui précisèrent que la réaction de peroxydation de $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ est énergétiquement favorable. La réaction pouvant simplement s'écrire (**Eq. 44**) :



Bien qu'il y ait une certaine variation dans l'énergie associée à chaque addition de peroxyde, en moyenne, celle-ci est d'environ $-13 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. L'étude de la stabilité de l'hexaperoxohexaniobate par Raman a montré que celui-ci revient lentement à l'ion parent (**Figure 52**) : au bout de cinq mois, les pics liés à la liaison peroxy-métal, O-O à 865 cm^{-1} et M-O₂ à 617 cm^{-1} , sont réduits à un épaulement, et au bout de huit mois, le spectre est presque identique à l'hexaniobate d'origine avant la peroxydation.

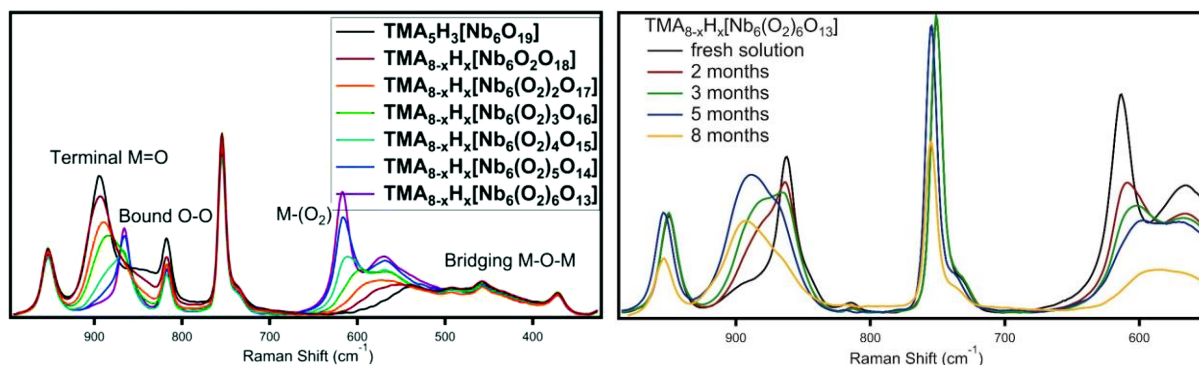


Figure 52. A gauche, spectres Raman de l'hexaniobate et de ses formes peroxydés (pics à ~ 950 et ~ 750 cm^{-1} dus au contre-ion TMA). A droite, spectres Raman de l'hexaperoxo-hexaniobate dissous dans l'eau au cours du temps.²²⁹

En se basant sur les résultats de la littérature, l'influence de la concentration en H_2O_2 sur la formation de $^1\text{O}_2$ par les PONbs a donc été étudiée par luminescence IR de $^1\text{O}_2$ à 1270 nm pour les systèmes $\text{H}_2\text{O}_2/\text{K}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$ et $\text{H}_2\text{O}_2/\text{K}_{10}\text{Na}_2[\text{H}_2\text{SiNb}_{18}\text{O}_{54}]$ pour différents rapports $n_{\text{H}_2\text{O}_2}/n_{\text{atome de Nb}}$. Il est à noter que, l'addition de H_2O_2 entraîne toujours une réaction exothermique (*i.e.* $\Delta H < 0$).

- $\text{K}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$

Pour $\text{K}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$ (Figure 53), il n'y a pas formation de $^1\text{O}_2$ dans tous les cas. Pour des rapports $n_{\text{H}_2\text{O}_2}/n_{\text{atome de Nb}}$ inférieur à 1, aucune formation de $^1\text{O}_2$ n'est observée, contrairement aux rapports supérieurs à 1. Cette différence de réactivité s'explique par le fait qu'il faille peroxyder complètement $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ pour commencer à former une espèce active et produire $^1\text{O}_2$.

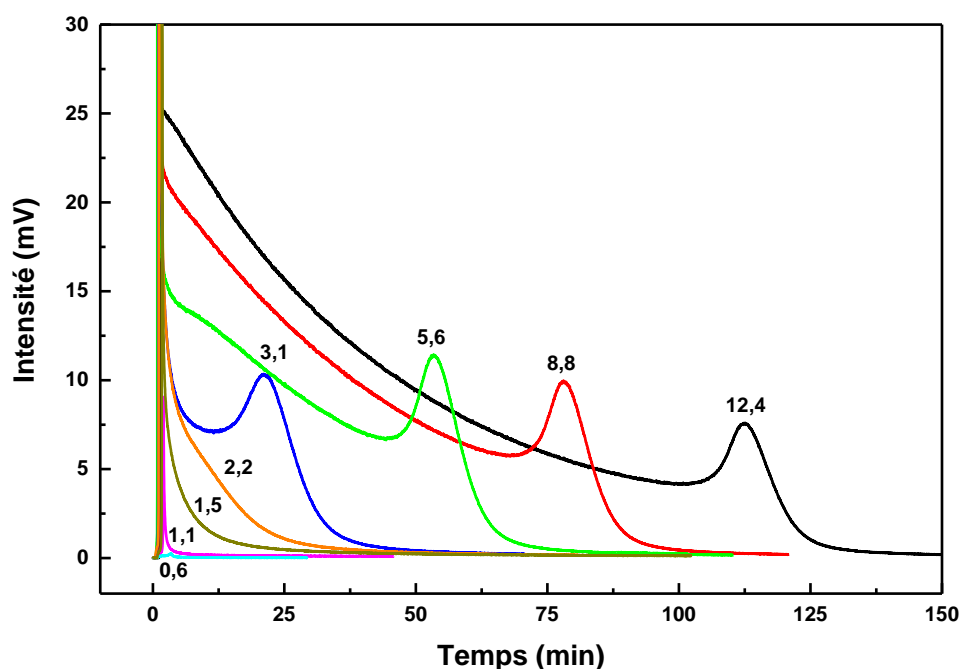


Figure 53. Luminescence IR de $^1\text{O}_2$ engendré par $\text{K}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$ pour différents rapport $n_{\text{H}_2\text{O}_2}/n_{\text{atome de Nb}}$ (en étiquette). Conditions : $\text{K}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$ ($2,15 \cdot 10^{-2}$ M) avec des quantités variables de H_2O_2 dans D_2O à pD naturel et $T = 30$ °C.

Pour les rapports supérieurs à 1, on note un pic de forte intensité dès l'ajout de H_2O_2 , phénomène dû à une surconcentration en H_2O_2 au moment de l'addition et à la mise en place de l'équilibre entre les différents peroxy-polyoxoniobates (PPONbs) pour former $[\text{Nb}_6\text{O}_{13}(\text{O}^{(I)}_2)_6]^{8-}$.²²⁸ Ensuite, deux cas sont

observés. Dans le premier cas, pour $n_{\text{H}_2\text{O}_2}/n_{\text{atome de Nb}} > 3$, on remarque que le profil de formation de $^1\text{O}_2$ présente une diminution progressive du signal, suivi d'un second pic d'intensité. Ce second pic est sûrement dû à l'apparition d'une ou plusieurs nouvelles espèces actives, combinées à une compétition d'équilibre entre les espèces présentes dans le système. Dans le second cas, pour $n_{\text{H}_2\text{O}_2}/n_{\text{atome de Nb}}$ compris entre 1 et 3, le profil de formation de $^1\text{O}_2$ est nettement différent, avec un signal important qui diminue progressivement après le premier pic d'intensité créé par l'ajout de H_2O_2 .

Afin d'identifier les espèces les plus actives, l'évolution de l'aire des courbes (proportionnelle à la quantité totale de $^1\text{O}_2$ formée) en fonction du ratio a été tracée (**Figure 54**). Ainsi, s'il existe une seule espèce active, une courbe affine devrait être obtenue, car la cinétique d'équilibre entre les espèces ne rentre pas en compte (si l'ensemble de la réaction est considéré) ; alors qu'une rupture de pente sera observée si une ou plusieurs nouvelles espèces actives rentrent dans l'équilibre. Si la rupture est concave, si celles-ci produisent moins de $^1\text{O}_2$ et convexe si celles-ci sont plus réactives. La **Figure 54** montre une rupture de pente aux alentours d'un rapport de 3, ce qui est en accord avec les observations visuelles des courbes de la **Figure 53**. Ainsi, la première espèce réactive formée est moins active que celle(s) formé(es) pour un rapport supérieur à 3. Ce résultat est très intéressant car il suggère que les espèces les plus peroxydées sont les plus réactives, contrairement à Mo(VI) et W(VI).^{40,41} On retrouve ici le comportement observé pour les systèmes à base de La(III) et Ca(II).^{43,221}

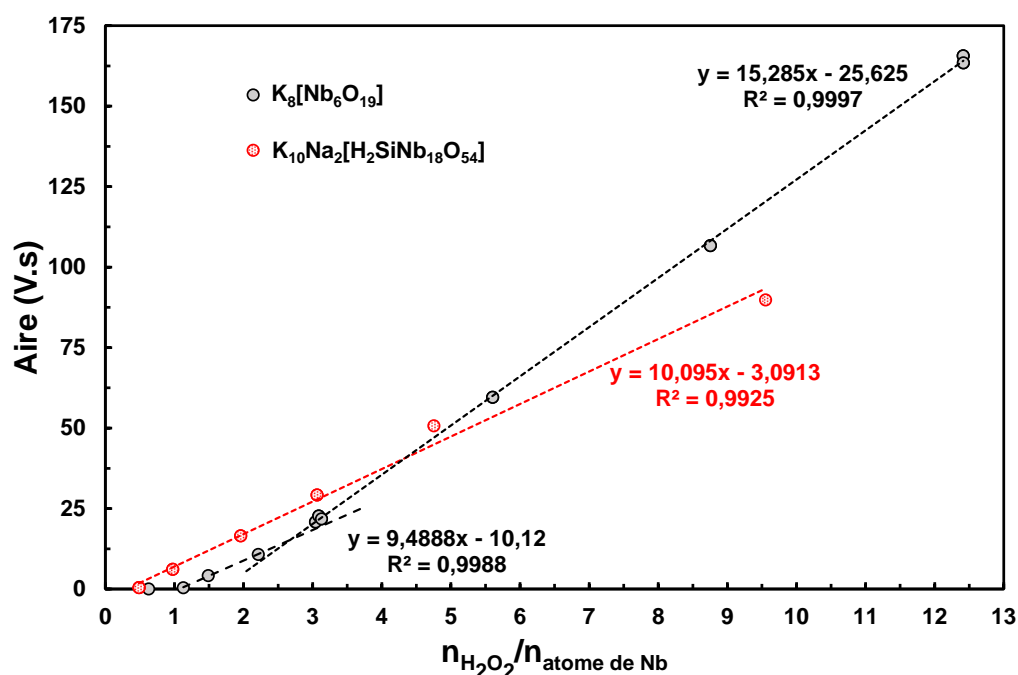


Figure 54. Evolution de l'aire des courbes mesurées sur les spectres de luminescence enregistrés pour $\text{K}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$ (noir) et $\text{K}_{10}\text{Na}_2[\text{H}_2\text{SiNb}_{18}\text{O}_{54}]$ (rouge) pour différents rapport $n_{\text{H}_2\text{O}_2}/n_{\text{atome de Nb}}$. Conditions : $\text{K}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$ ($2,15 \cdot 10^{-2}$ M) et $\text{K}_{10}\text{Na}_2[\text{H}_2\text{SiNb}_{18}\text{O}_{54}]$ ($7,4 \cdot 10^{-3}$ M) avec des quantités variables de H_2O_2 dans D_2O à pD naturel et $T = 30^\circ\text{C}$.

- $\text{K}_{10}\text{Na}_2[\text{H}_2\text{SiNb}_{18}\text{O}_{54}]$

Pour $\text{K}_{10}\text{Na}_2[\text{H}_2\text{SiNb}_{18}\text{O}_{54}]$ (**Figure 55**), il y a formation de $^1\text{O}_2$ dans tous les cas, pour un rapport $n_{\text{H}_2\text{O}_2}/n_{\text{atome de Nb}}$ supérieur ou égal à 0,5 (dans la **partie 5.6.1**, il sera néanmoins démontré qu'une activation est tout de même nécessaire, on supposera que celle-ci est égale à 0,5), et que $^1\text{O}_2$ est majoritairement produit en début de réaction. Ainsi, il n'y a pas besoin de peroxyder complètement

tous les niobiums pour former l'espèce excitée contrairement au $K_8[Nb_6O_{19}]$: le $n_{H_2O_2}/n_{\text{atome de Nb}}$ de 0,5 correspondant aux niobiums pouvant être peroxydés sans détruire la structure (10 sur 18, notés par la suite « disponibles »). Pour les rapports $n_{H_2O_2}/n_{\text{atome de Nb}}$ inférieurs à 3, le profil de formation de 1O_2 est nettement différent, avec un signal important qui diminue progressivement après le premier pic intense dû à l'ajout de H_2O_2 . Pour les rapports $n_{H_2O_2}/n_{\text{atome de Nb}}$ supérieur ou égaux à 3, le profil de formation de 1O_2 présente un signal important suivi d'une diminution rapide du signal, suivi d'un second pic d'intensité. Ce second pic est sûrement dû à l'apparition d'une ou plusieurs nouvelles espèces actives ou à une compétition d'équilibres entre les espèces présentes dans le système.

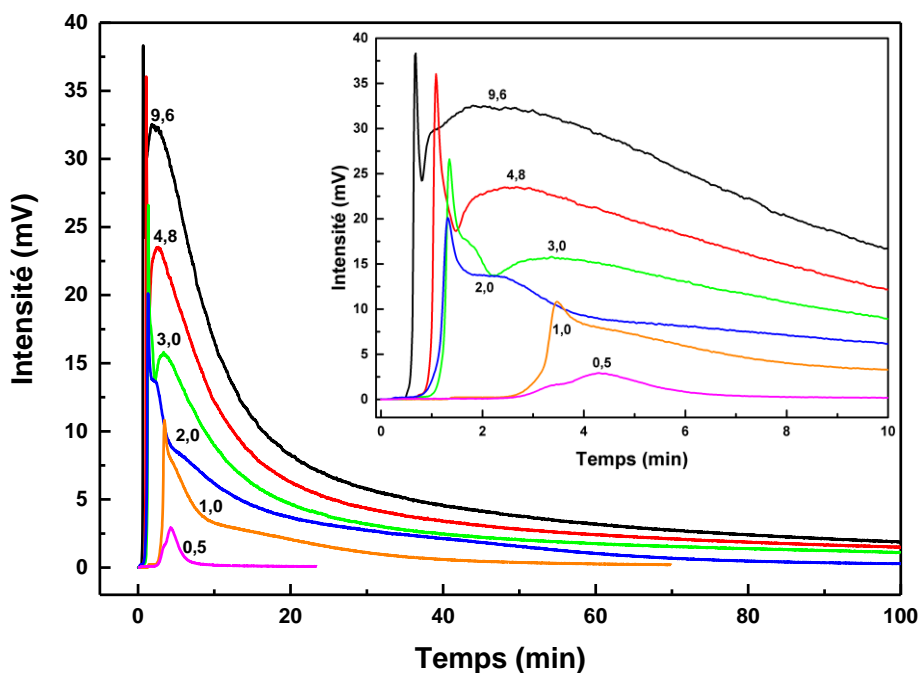


Figure 55. Luminescence IR de 1O_2 engendré par $K_{10}Na_2[H_2SiNb_{18}O_{54}]$ pour différents rapport $n_{H_2O_2}/n_{\text{atome de Nb}}$ (en étiquette). Conditions : $K_{10}Na_2[H_2SiNb_{18}O_{54}]$ ($7,4 \cdot 10^{-3}$ M), D_2O , pD naturel, $T = 30$ °C.

La Figure 54 suggère que l'espèce ou les espèces actives ont la même activité. De plus, le coefficient directeur de la courbe obtenue est sensiblement le même que pour $[Nb_6O_{19}]^{8-}$ avec $1 < n_{H_2O_2}/n_{\text{atome de Nb}} < 3$, respectivement 10 et 9,5. On peut donc supposer que l'espèce active est sûrement la même dans les deux cas.

Il ressort de cette étude sur l'influence de H_2O_2 que les systèmes $H_2O_2/PONbs$ doivent être activés en peroxydant les niobiums « disponibles » (*i.e.* non insérés au sein de la structure) et que les espèces les plus actives sont les plus peroxydées. Pour $K_8[Nb_6O_{19}]$, il ressort qu'il existe deux espèces actives, respectivement pour $n_{H_2O_2}/n_{\text{atome de Nb}} > 1$ et $n_{H_2O_2}/n_{\text{atome de Nb}} > 3$, que l'on peut attribuer à la formation d'espèces di- et tri-peroxo sur chaque niobium, notées « diperoxo » et « triperoxo », soit, par rapport à l'hexaniobate, les espèces dodéca- et octadeci-peroxohexaniobates. L'espèce « triperoxo » est la plus active. Dans le cas de $K_{10}Na_2[H_2SiNb_{18}O_{54}]$, il n'y a qu'une seule espèce active pouvant être attribuée à la formation de l'espèce diperoxo sur chaque niobium « disponible », *i.e.* l'espèce dodécaperoxo. Ce raisonnement est conforté par le fait que les deux espèces « diperoxo » de chaque PONbs ont la même activité (coefficient directeur de la Figure 54). Pour finir, on rappelle que Ohlin *et al.*²²⁸ ont montré que lors de la formation de l'hexaperoxo-hexaniobate, il existe un processus dynamique conduisant à l'exposition de l'atome d'oxygène central, μ_6-O . Ainsi, la formation des

espèces actives pourrait intervenir via l'ouverture de la structure du PONb. Il sera donc important d'étudier la stabilité et la recyclabilité du catalyseur.

4.3 Influence du pH

Hatchett a été le premier à étudier la chimie des niobates en solution aqueuse quand, en 1802, il prépara une solution aqueuse fortement alcaline de ce qui est aujourd'hui connu pour être Nb(V).²³⁰ Il a ensuite acidifié ces solutions, formant un précipité blanc maintenant appelé « acide niobique », et a démontré que ce matériau dissous dans une base forte pour former des solutions aqueuses a les mêmes propriétés que les solutions originales. Par la suite, la chimie des oxydes de niobium en solution en milieux basique ou acide a fait l'objet de quelques études à partir des années 1990, basées principalement sur des études par spectroscopie Raman et RMN ¹⁷O.

La première étude conséquente est celle par spectrométrie Raman de Jehng et Wachs, en 1991.²³¹ Ils expliquent qu'il existe pour $K_8[Nb_6O_{19}]$ différents types d'espèces en solutions suivant le pH telles que $[H_xNb_6O_{19}]^{(8-x)-}$ ($x = 0 - 3$), $[Nb_{12}O_{36}]^{12-}$ et $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ (**Tableau 11**). A pH élevé (*i.e.* 14,5), l'espèce existe $[Nb_6O_{19}]^{8-}$ en solution. Dans la gamme de pH 11,5 - 14,5, un équilibre entre les espèces ioniques $[H_xNb_6O_{19}]^{(8-x)-}$ ($x = 0 - 3$) existe. En milieu acide (pH < 6,5), l'hexaniobate commence à polymériser pour former $[Nb_{12}O_{36}]^{12-}$, en outre il forme aussi le précipité $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$.

Tableau 11. Espèces aqueuses provenant de $K_8[Nb_6O_{19}]$ et les bandes de Raman correspondantes pour la gamme de pH 0,55 – 14,5.²³¹

pH	Espèces	Bandes Raman (cm ⁻¹)
14,4	$[Nb_6O_{19}]^{8-}$	865 (s), 815 (w), 730 (w), 520 (rn), 290 (s), 230 (w)
11,5	$[H_xNb_6O_{19}]^{(8-x)-}$ ($x = 1, 2, 3$)	880 (s), 820 (w), 520 (rn), 420 (w), 290 (w)
6,5	$[Nb_{12}O_{36}]^{12-}$ $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$	901 (s), 480 (m), 420 (w). 880 (vw), 630 (w)
3,65	$[Nb_{12}O_{36}]^{12-}$ $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$	901 (w), 420 (w) 880 (w), 630 (m), 280 (w)
0,55	$Nb_2O_5 \cdot nH_2O$	880 (w), 630 (s), 420 (w), 280 (w)

Il a été vu précédemment qu'en raison de sa forte densité de charge, l'hexaniobate est protoné à la fois en solution et à l'état solide. Ainsi, lorsqu'il est dissout en solution aqueuse, il se tamponne automatiquement vers un pH de 12, indiquant la présence de liaisons de protons. Black *et al.* reportent dans un système tamponné en ions K^+ que $[H_3Nb_6O_{19}]^{5-}$, $[H_2Nb_6O_{19}]^{6-}$, $[H_1Nb_6O_{19}]^{7-}$ et $[Nb_6O_{19}]^{8-}$ sont respectivement les espèces dominantes à pH ~ 8, 10, 12 et 14.²³² Ils observent également une oligomérisation de $[H_xNb_6O_{19}]^{(8-x)-}$ (Nb_6) pour un pH inférieur à 8,5, en suspectant la condensation de deux ions pour former des structures plus larges ressemblant à des dimères, peut être similaires à $[Nb_{10}O_{28}]^{6-}$ et $[Nb_{20}O_{54}]^{8-}$. Il existe une relation apparente entre l'hexaniobate et le décaniobate, que ce soit par similitude géométrique ou par voie de synthèse. Dans une étude par RMN¹⁷O, Villa *et al.* ont observé la conversion du décaniobate en hexaniobate pour des pH > 9,3 (la dissociation étant totale à pH ~ 12,5) ; en utilisant l'ESI-MS, ils ont pu observer un des intermédiaires de cette conversion : l'ion $[Nb_7O_{22}]^{9-}$ (Nb_7).¹⁰⁰ Par la suite, ils ont établi le diagramme de spéciation pour $[H_xNb_{10}O_{28}]^{(6-x)-}$ (Nb_{10}), le décaniobate n'est pas stable à pH inférieur à 5 en solution et le $[HNb_{10}O_{28}]^{5-}$ ne devient prédominant qu'à pH < 6,5.²³³ Leurs résultats ont été confirmés par une

étude en spectrométrie Raman menée par Aureliano *et al.*, ceux-ci précisant que le Nb₁₀ est présent entre pH 5,5 et 9,9, et reste détectable jusqu'à pH 10,8 où il se transforme en Nb₆.²³⁴ Quelques années plus tard, une autre étude par RMN ¹⁷O conduite par Klemperer et Marek sur le Nb₁₀ a montré que lors de l'ajout de base dans une solution de Nb₁₀, une nouvelle espèce était produite : la forme protonée de [Nb₂₄O₇₂]²⁴⁻, qui consiste en plusieurs unités de Nb₇ liées entre elle par [trans-NbO(OH₂)]³⁺ pour donner [(NbO₂)(Nb₇O₂₂)]₃²⁴⁻, en plus de Nb₆ et Nb₇.²³⁵

Enfin, il convient de noter que la chimie des polyoxoniobates en solution aqueuse à pH < 5 reste à explorer. Ainsi, comme Hatchett l'a observé,⁸² l'acidification de solutions de niobate fortement basiques conduit à un « acide niobique » insoluble, n'impliquant pas que les PONbs soient instables en milieu acide. Ainsi, l'idée généralement admise, suggérant que l'acidification de solution aqueuse de niobate faiblement acide produirait un « acide niobique » insoluble, ne devrait pas être prise en compte pour conclure que les polyoxoniobates sont intrinsèquement instables à pH < 5.²³⁵ L'ensemble de ces données nous a permis d'élaborer un diagramme de prédominance des espèces « Niobium » en solution (**Figure 56**).

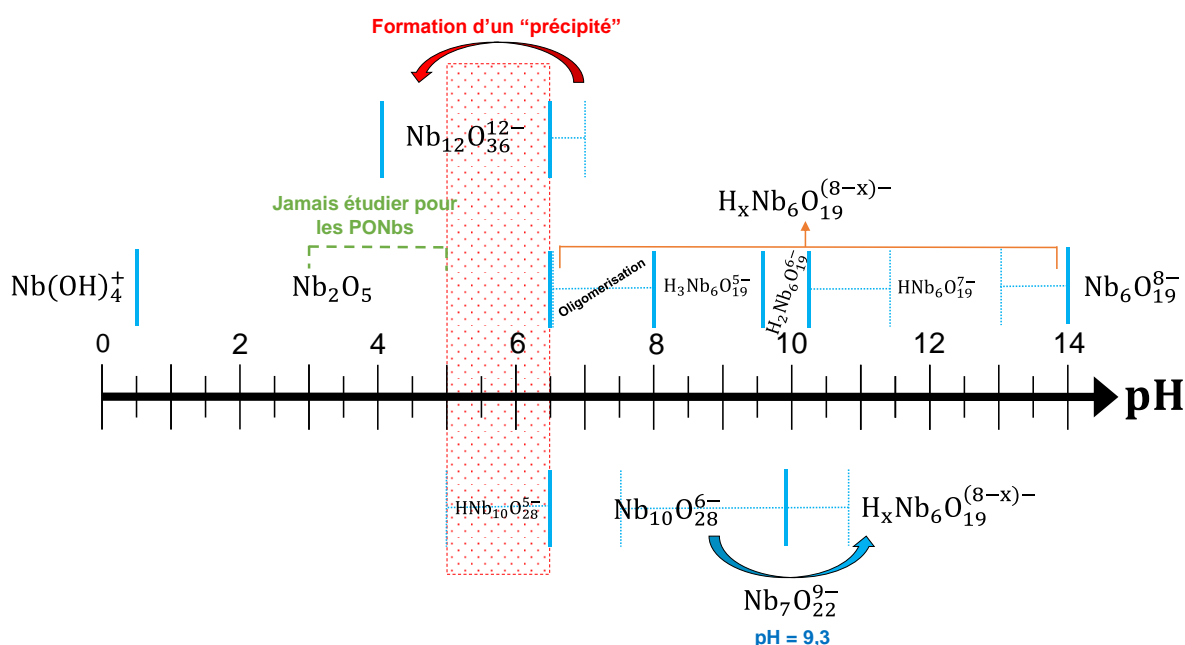


Figure 56. Diagramme de prédominance du Nb en solution aqueuse établi à partir des références 98, 101, 229 à 236.^{97,100,231-238}

Le pH est un paramètre jouant un rôle important sur la production de ¹O₂, comme l'ont montré Nardello *et al.* pour les systèmes Mo(IV) et W(IV) qui sont optimaux à pH 10,5 et ne fonctionnent pas en milieu acide.^{40,41} Il vient d'être vu que les espèces issues du Nb en solution varient énormément en fonction du pH. De plus, l'utilisation de H₂O₂ est impossible en milieu très alcalin (pK_a de H₂O₂ = 11,75), HO₂⁻ pouvant facilement être formé par dissociation.

Un suivi du pD, car on est dans D₂O, des réactions pour les PONbs et ONbs au cours de la production de ¹O₂ a été réalisé (**Figure 72**, en **partie expérimentale 6.7**). Les valeurs de pD peuvent être facilement obtenues à partir d'une électrode étalonnée à l'aide de tampons en solution aqueuse en ajoutant une constante de correction de 0,4 lors des mesures dans D₂O (Eq. 45).^{239,240}

$$pD = pH_{\text{mesuré}} + 0,4 \quad \text{Eq. 45}$$

Il en ressort que la production de $^1\text{O}_2$ a lieu respectivement de pD 6 à 9,5 pour $\text{K}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$ et de pD 5 à 8 pour $\text{K}_{10}\text{Na}_2[\text{H}_2\text{SiNb}_{18}\text{O}_{54}]$. De plus, le pD revient toujours à 10-11 pour chacun après un certain temps, $\text{K}_{10}\text{Na}_2[\text{H}_2\text{SiNb}_{18}\text{O}_{54}]$ étant un peu plus long. Les espèces réactives de $\text{K}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$ semblent être formées à pD autour de 6 pour la première espèce active et de ~ 7 pour la seconde espèce active (que ce soit pour le premier ou second ajout), et celle de $\text{K}_{10}\text{Na}_2[\text{H}_2\text{SiNb}_{18}\text{O}_{54}]$ autour de pD = 5. En ce qui concerne les ONbs, dans le cas de Nb_2O_5 amorphe et Nb_2O_7 , la production de $^1\text{O}_2$ a lieu respectivement de pD 2,4 à 2,7 et à pD $\sim 2,2$. Notons que bien que Nb_2O_5 cristallin ne produise pas $^1\text{O}_2$, le pD varie de 7,4 à 4,8 après ajout de H_2O_2 suggérant la formation d'intermédiaires.

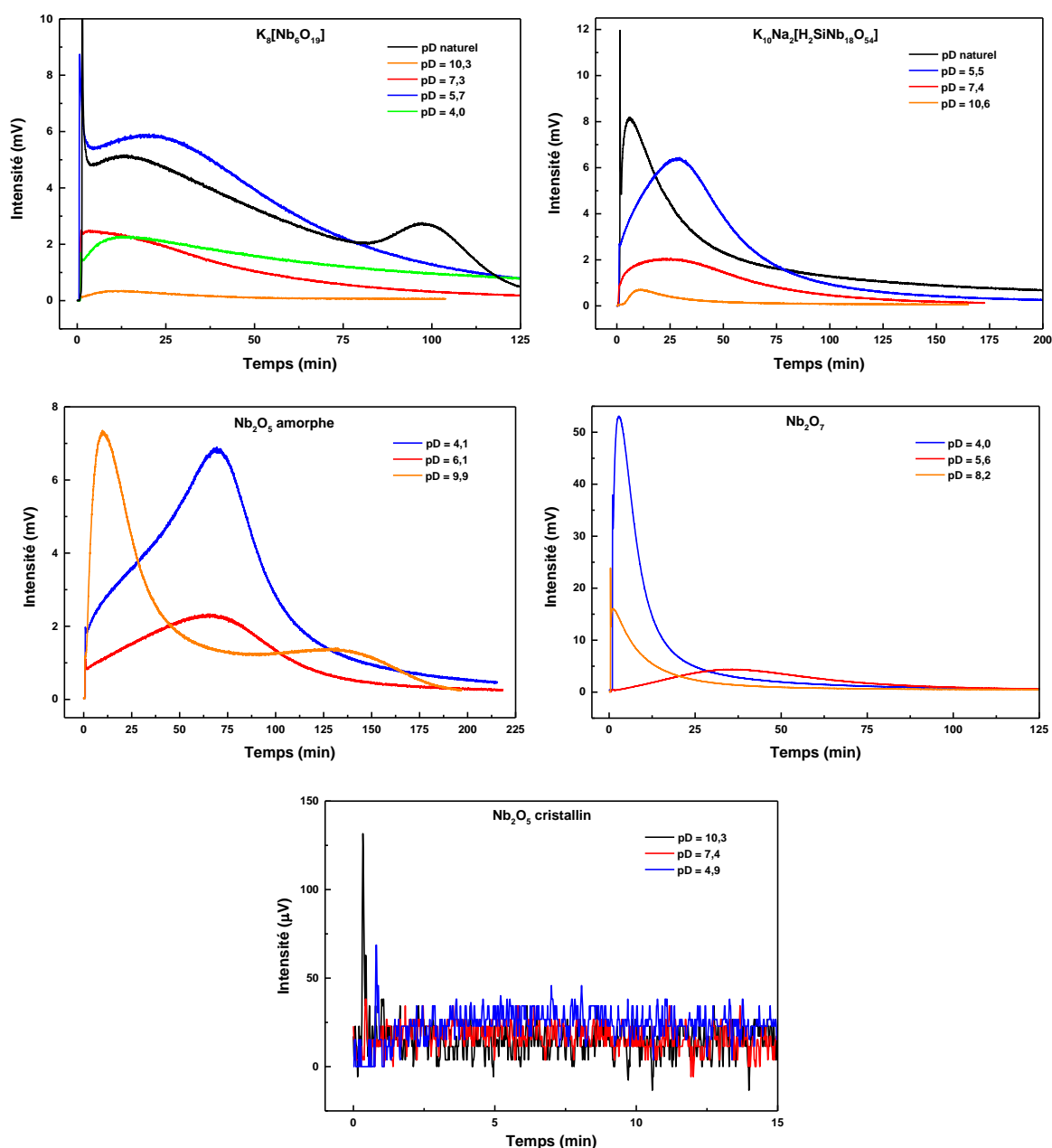


Figure 57. Influence du pD sur la production de $^1\text{O}_2$ observé par LPIR. Conditions : $\text{K}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$ ($7,2 \cdot 10^{-3}$ M), $\text{K}_{10}\text{Na}_2[\text{H}_2\text{SiNb}_{18}\text{O}_{54}]$ ($2,5 \cdot 10^{-3}$ M), Nb_2O_5 amorphe ($3,8 \cdot 10^{-2}$ M), Nb_2O_7 ($3,5 \cdot 10^{-2}$ M) et Nb_2O_5 cristallin ($3,8 \cdot 10^{-2}$ M) avec H_2O_2 (0,4 M) dans D_2O , tampon (0,1 M) : acétate (pD $\sim 3,8$ et pD $\sim 4,3$), phosphate (pD $\sim 7,2$) ou carbonate (pD $\sim 10,3$), T = 50 °C pour Nb_2O_5 amorphe et Nb_2O_7 , et T = 30 °C pour les autres.

Nous avons ensuite étudié l'influence du pH sur la production de $^1\text{O}_2$ via les profils de formation de $^1\text{O}_2$ et les aires obtenues pour les systèmes $\text{H}_2\text{O}_2/\text{PONbs}$ et $\text{H}_2\text{O}_2/\text{ONbs}$. Pour fixer le pD, nous avons utilisé des tampons (0,1 M) à l'exception du tampon borate qui accélère le taux d'échange entre l'oxygène de l'eau et les isotopes des PONbs marqués en milieu aqueux.²⁴¹ Les tampons acétate, phosphate et carbonate ont été préférés. Etant donné que les PONbs et ONbs sont des anions (lorsqu'ils sont solubles), tout comme les tampons, nous supposons que les tampons n'interagissent pas avec les composés à base de Nb pour en changer la réactivité. Le fait d'utiliser des tampons nécessite de diminuer la quantité de catalyseur, et donc d'utiliser D_2O afin d'avoir un bon rapport signal/bruit. L'ensemble des profils obtenus pour les systèmes, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{K}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{K}_{10}\text{Na}_2[\text{H}_2\text{SiNb}_{18}\text{O}_{54}]$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Nb}_2\text{O}_7$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ amorphe et $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ cristallin sont présentés sur la **Figure 57**, et les données extraites sont rassemblées dans le **Tableau 12**.

La **Figure 57** montre que l'allure des courbes dépend fortement du pD, à l'exception de Nb_2O_5 cristallin qui ne produit pas d'oxygène singulet. De plus, pour les PONbs, plus le pD diminue, plus le temps de réaction augmente. A l'inverse, pour les ONbs, celui-ci reste constant. Analysons chaque cas dans un premier temps :

- **$\text{K}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$** : formation d'une seule espèce active lorsque le milieu est tamponné, le second pic observé à pD naturel n'apparaît plus, alors qu'on est à un rapport $n_{\text{H}_2\text{O}_2}/n_{\text{atome de Nb}}$ de 9. Ce second pic correspondant, pour le pD naturel, à la remontée du pD à ~ 7 . Il est cependant étonnant de ne pas observer ce second pic pour la solution tamponnée à pD = 7,3 alors qu'à pD naturel, il apparaît vers 7. Nous verrons dans les paragraphes suivants que la production de $^1\text{O}_2$ est cependant la même à pD naturel ou à pD tamponné à 5,8, alors qu'aucun pic n'est observé pour le milieu tamponné, néanmoins le premier pic est plus intense. On suppose alors que les espèces actives sont formées préférentiellement en milieu acide, à un pH d'environ 5,8 - 6, puis libèrent plus rapidement $^1\text{O}_2$ en revenant en milieu basique, sûrement via un changement d'équilibre induit par le pD.
- **$\text{K}_{10}\text{Na}_2[\text{H}_2\text{SiNb}_{18}\text{O}_{54}]$** : par rapport au signal à pD naturel, les solutions tamponnées n'ont pas de pic de forte intensité lors de l'ajout de H_2O_2 et l'apparition du second pic a lieu plus tard. Le pic de forte intensité à pD naturel pourrait être dû à une mise en équilibre des espèces dues à l'importante variation de pD couplée à une surconcentration locale en H_2O_2 , pour rappel le pD varie entre 11 et 5 sans tampon. Concernant le second pic, celui-ci apparaît de plus en plus tard lorsque le pD baisse avec une aire qui augmente, cela serait dû à un changement d'équilibre de l'espèce peroxydée active se formant préférentiellement à pD acide. Pour rappel, sans tampon, le pD descend à 5 pendant la production de $^1\text{O}_2$ correspondant au second pic.
- **Nb_2O_5 amorphe** : on note des changements importants par rapport au pD naturel (**Figure 72**, en **partie expérimentale 6.7**). A la place d'un pic décroissant lentement après ajout de H_2O_2 , pour des pDs de 4,1 et 6,1, on observe un pic dont l'intensité est maximale après ~ 70 min et dont l'intensité est maximale à pD = 4,1. Par ailleurs à pD 9,9, le profil est semblable à celui obtenu pour $\text{K}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$ à pD naturel, ce qui semble logique, car $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ en milieu basique tend à former l'ion hexaniobate.²⁴²
- **Nb_2O_7** : le profil à pD 4 est semblable à celui du pD naturel avec un pic intense dont le signal diminue progressivement. La courbe pour pD 8,2 ressemble à celle de $\text{K}_{10}\text{Na}_2[\text{H}_2\text{SiNb}_{18}\text{O}_{54}]$. Il est possible d'y voir la formation d'un PONb, la formation de PONb via des tétraperoxoniobates étant reportée par chauffage en milieu alcalin.²⁴³ Il faut noter que le

signal à pD 4 est semblable avec un pic plus intense. Pour finir, à pD 5,6, la forme de la courbe obtenue est la même que pour Nb₂O₅ amorphe au même pD (6,1).

En résumé, une grande variété de profils peut être observée en fonction du pD et de la nature du catalyseur à base de niobium, avec des recouvrements dans certains cas. Cette étude est un premier pas vers la compréhension du mécanisme de formation de ¹O₂, qui sera développé en **partie 4.6**. Il y a une autre information importante à corrélérer avec le pD : c'est l'aire sous la courbe de luminescence puisqu'elle est proportionnelle à la quantité totale de ¹O₂ produit.

Tableau 12. Caractéristiques des courbes de luminescence IR de ¹O₂ en solutions tamponnées à différents pD, sans conditionnement. Conditions : K₈[Nb₆O₁₉] (7,2.10⁻³ M), K₁₀Na₂[H₂SiNb₁₈O₅₄] (2,5.10⁻³ M), Nb₂O₅ amorphe (3,8.10⁻² M), Nb₂O₇ (3,5.10⁻² M) et Nb₂O₅ cristallin (3,8.10⁻² M) avec H₂O₂ (0,4 M) dans des solutions de D₂O, tampon acétate (0,1 M), tampon phosphate (0,1 M) ou tampon carbonate (0,1 M), à T = 30 °C ou T = 50 °C.

Catalyseur	pD	Tampon	T (°C)	Δt (min)	Aire (V.s)	Aire/Aire _{max}
K ₈ [Nb ₆ O ₁₉]	6 -11,3	Naturel	30	140	30,2	0,97
	4,0	Acétate	30	200	18,1	0,58
	5,7	Acétate	30	150	31,1	1,00
	7,3	Phosphate	30	150	9,8	0,32
	10,3	Carbonate	30	80	1,1	0,04
K ₁₀ Na ₂ [H ₂ SiNb ₁₈ O ₅₄]	5 - 11	Naturel	30	500	41,0	1,00
	5,5	Acétate	30	200	30,0	0,73
	7,4	Phosphate	30	175	11,0	0,27
	10,6	Carbonate	30	80	1,8	0,04
Nb ₂ O ₅ amorphe	2,4 - 4,5	Naturel	50	-	15,3 ^[a,b]	0,37
	4,1	Acétate	50	200	41,6	1,00
	6,1	Phosphate	50	200	16,5	0,40
	9,9	Carbonate	50	200	27,5	0,66
Nb ₂ O ₇	2,2	Naturel	50	-	16,5 ^[a,c]	0,34
	4	Acétate	50	150	49,0	1,00
	5,6	Phosphate	50	150	20,0	0,41
	8,2	Carbonate	50	125	17,8	0,36
Nb ₂ O ₅ cristallin	4,8 - 7,4	Naturel	50	-	0,0 ^[a,d]	0,00
	4,9	Acétate	30	0,1	0,0	0,00
	7,4	Phosphate	30	0,1	0,0	0,00
	10,3	Carbonate	30	0,1	0,0	0,00

[a] Valeurs provenant d'autres expériences n'ayant pas la même quantité de catalyseur, données à titre indicatif (une légère variation de l'aire étant possible, pour les catalyseurs nécessitant un conditionnement : l'aire sera plus faible que prévu). [b] Nb₂O₅ amorphe (6,4.10⁻² M). [c] Nb₂O₇ (6,8.10⁻² M). [d] Nb₂O₅ cristallin (6,8.10⁻² M).

Les résultats rassemblés dans le **Tableau 12** indiquent que le pD a un effet significatif sur les rendements en ¹O₂ (cf. les aires). Pour des raisons de lisibilité, la production relative en ¹O₂ représentant aire/aire_{max} aux différents pDs est représentée sur la **Figure 58**. Pour rappel, dans le cas des ONbs, l'aire à pD naturel est légèrement sous-évaluée, car le rapport n_{H₂O₂}/n_{atome de Nb} est différent pour une même quantité de H₂O₂.

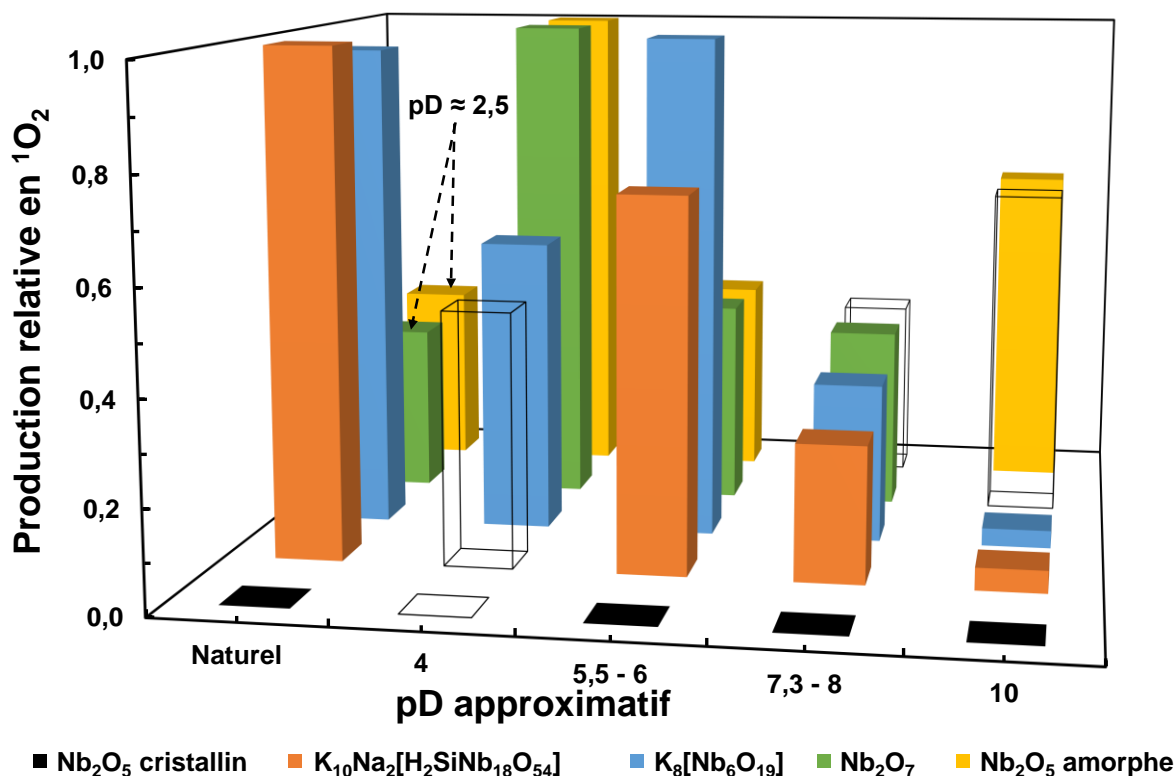


Figure 58. Production relative en $^1\text{O}_2$ mesurée par LPIR pour $\text{K}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$, $\text{K}_{10}\text{Na}_2[\text{H}_2\text{SiNb}_{18}\text{O}_{54}]$, Nb_2O_5 amorphe, Nb_2O_7 et Nb_2O_5 cristallin en solutions tamponnées à différents pD, sans conditionnement. Les valeurs à pD naturel pour Nb_2O_5 amorphe, Nb_2O_7 et Nb_2O_5 cristallin correspondent à des quantités différentes de catalyseur, l'aire obtenue est donc sous-estimée pour les catalyseurs nécessitant un conditionnement comme Nb_2O_5 amorphe. En contour noir, valeurs supposées. Conditions : $\text{K}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$ ($7,2 \cdot 10^{-3}$ M), $\text{K}_{10}\text{Na}_2[\text{H}_2\text{SiNb}_{18}\text{O}_{54}]$ ($2,5 \cdot 10^{-3}$ M), Nb_2O_5 amorphe ($3,8 \cdot 10^{-2}$ M), Nb_2O_7 ($3,5 \cdot 10^{-2}$ M) et Nb_2O_5 cristallin ($3,8 \cdot 10^{-2}$ M) avec H_2O_2 (0,4 M) dans D_2O , tamponnées à 0,1 M avec de l'acétate, du phosphate et du carbonate (0,1 M), à $T = 30$ °C pour les PONbs et $T = 50$ °C pour les ONbs.

En analysant la **Figure 58**, on note que les tendances obtenues sont semblables pour les PONbs et les ONbs, à l'exception de Nb_2O_5 cristallin qui ne réagit pas. Pour $\text{K}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$, la production est maximale à pD 5,7, cependant le pD naturel est très proche avec une faible variation de 3 %. Les deux conditions sont acceptables puisqu'elles ont en plus le même temps de réaction. Concernant $\text{K}_{10}\text{Na}_2[\text{H}_2\text{SiNb}_{18}\text{O}_{54}]$, les meilleurs rendements sont obtenus à pD naturel. Par contre pour Nb_2O_5 amorphe et Nb_2O_7 , la production est maximale à pD 4 (tampon acétate), alors que le pD naturel est de $\sim 2,5$. Notons que l'expérience à pD 4 pour $\text{K}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$ a été réalisée afin de s'assurer que celui-ci n'a pas la même zone de pD optimal que les ONbs (il a toujours été suggéré et non démontré qu'il est instable dans cette zone et forme $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), ainsi les PONbs et ONbs ne conduiraient pas à la même espèce réactive. Il est possible de compléter la **Figure 58**, à l'aide d'hypothèses se basant sur les résultats observés. Nb_2O_7 est la forme peroxydée de Nb_2O_5 amorphe, on peut extrapoler que leurs résultats à pD 8,2 et 9,9 devraient être sensiblement les mêmes, la formation de l'hexaniobate étant possible dans les deux cas en milieu alcalin.^{242,243} De même, dans le cas de Nb_2O_5 cristallin, celui-ci ne produisant pas de d'oxygène singlet sur une large gamme de pH et n'ayant pas la même réactivité de Nb_2O_5 amorphe selon la littérature,¹⁵⁶ nous pouvons supposer qu'il est inerte quel que soit le pH. Dans le cas de $\text{K}_{10}\text{Na}_2[\text{H}_2\text{SiNb}_{18}\text{O}_{54}]$, celui-ci résultant de l'assemblage de deux Lindqvist, $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$, et d'un fragment de Keggin, $[\text{SiNb}_6\text{O}_{16}]^{4-}$, sa réactivité n'est pas exactement la même que l'hexaniobate (influence de H_2O_2 , du pH, rendement, etc.). Il est très plausible que la production de $^1\text{O}_2$ diminue à pD = 4, en considérant les groupements hexaniobates, cependant le devenir du Keggin

est inconnu. Ainsi, on suppose que la production relative devrait être légèrement inférieure à celle observée pour $K_8[Nb_6O_{19}]$: nous verrons en **partie 4.5** que $K_8[Nb_6O_{19}]$ a un rendement en 1O_2 supérieur à celui de $K_{10}Na_2[H_2SiNb_{18}O_{54}]$ à pD naturel.

En conclusion, il semble que le pD naturel parait plus adapté pour l'utilisation des PONbs. En effet, pour $K_8[Nb_6O_{19}]$, la variation par rapport à l'utilisation d'un tampon acétate à pD = 5,7 n'entraîne que 3 % de variation relative. De plus, le pD naturel a l'avantage de descendre dans la zone optimale au cours de la réaction, sans nécessiter de tampon, et retourne dans la zone de stabilité des PONbs en fin de réaction, en milieu alcalin, tout en produisant la même quantité de 1O_2 ou plus dans le cas de $K_{10}Na_2[H_2SiNb_{18}O_{54}]$. A contrario, les ONbs présentent un meilleur rendement en 1O_2 pour un milieu tamponné à un pD de 4.

4.4 Influence de la température

La température est également un paramètre important susceptible de modifier la cinétique des réactions. Par conséquent, la vitesse moyenne de formation de 1O_2 , $v_{moy}(^1O_2)$ a été mesurée à différentes températures (30, 50 et 70 °C) pour des solutions contenant les systèmes $K_8[Nb_6O_{19}]/H_2O_2$ et $K_{10}Na_2[H_2SiNb_{18}O_{54}]/H_2O_2$. Les résultats obtenus ont été exploités en utilisant la loi d'Arrhénius présentés en **partie 3.2.4**.

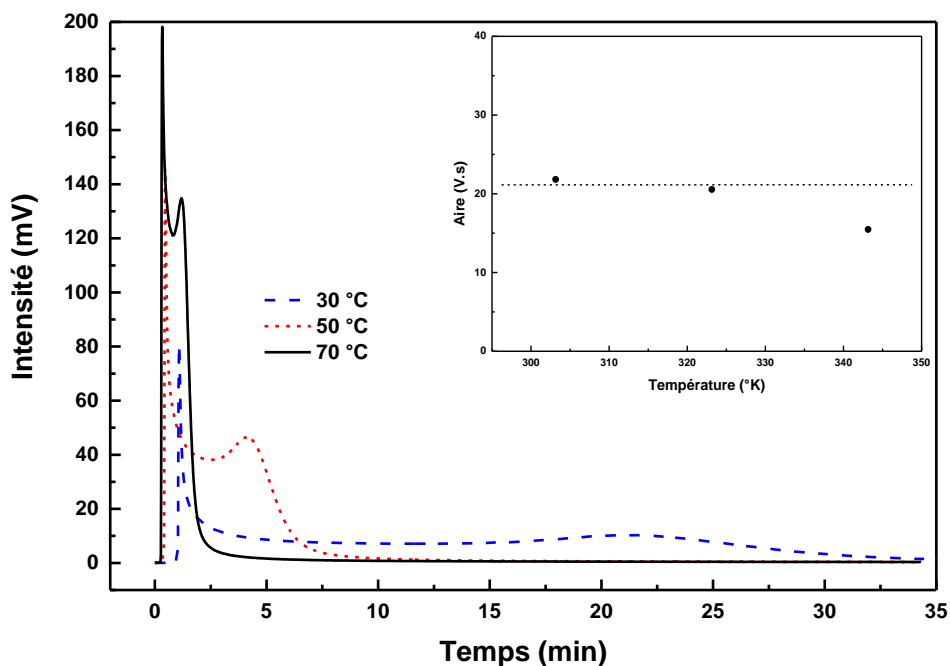


Figure 59. Influence de la température sur les spectres obtenus en LPIR pour $K_8[Nb_6O_{19}]$. En insert, l'effet de la température sur la quantité de 1O_2 produite pour le même système. Conditions : $K_8[Nb_6O_{19}]$ ($2,15 \cdot 10^{-2}$ M) avec H_2O_2 (0,4 M) dans D_2O à pD naturel et différentes températures.

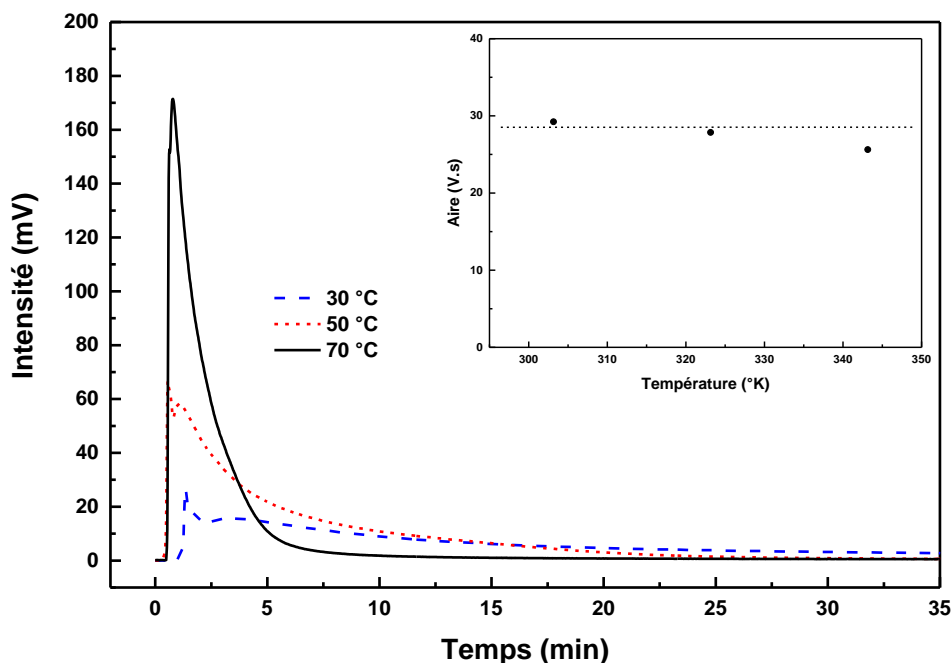


Figure 60. Influence de la température sur les spectres obtenus en LPIR pour $K_{10}Na_2[H_2SiNb_{18}O_{54}]$. En insert, l'effet de la température sur la quantité de 1O_2 produite pour le même système. Conditions : $K_{10}Na_2[H_2SiNb_{18}O_{54}]$ ($7,4 \cdot 10^{-3}$ M) avec H_2O_2 (0,4 M) dans D_2O à pD naturel et différentes températures.

Les Figures 59 et 60 montrent que les profils des courbes obtenues sont les mêmes indépendamment de la température. Cependant dans les 2 cas, une baisse significative de l'aire est observée à 70 °C. Ce phénomène est dû en partie à une vitesse de réaction trop rapide pour être contenue dans la cellule de mesure (projections sur les parois en dehors de la zone de détection) et d'autre part à la décomposition thermique de H_2O_2 , celle-ci commençant au moins à partir de 80 °C.²⁴⁴ Le même phénomène a été observé pour le molybdate de sodium : à 70 °C, la réaction est tellement rapide et exothermique que la solution est, pour le coup, littéralement projetée hors de la cellule de mesure. L'ensemble des tests sera donc réalisé à 30 et 50 °C pour être reproductible.

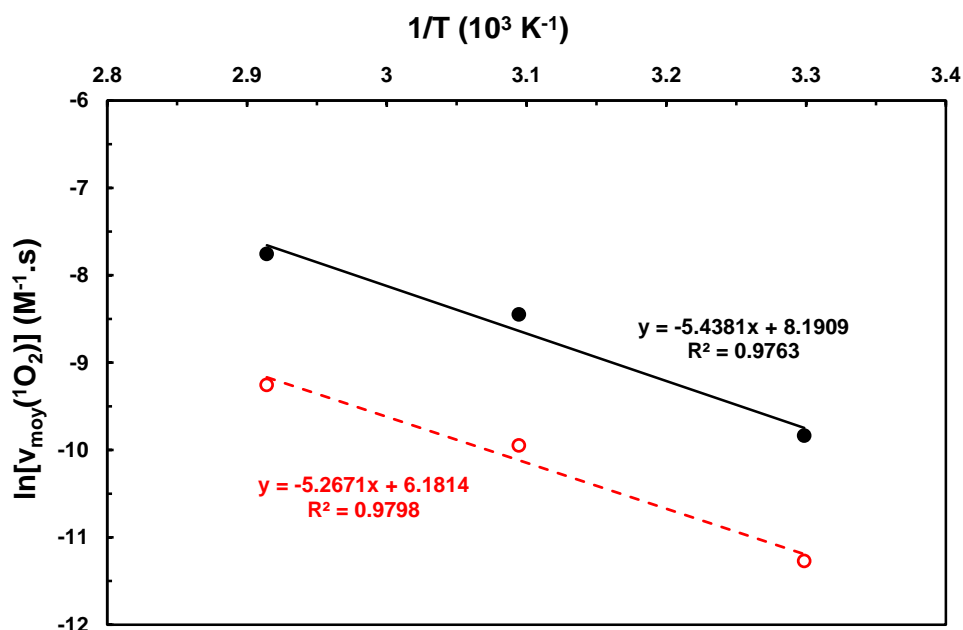


Figure 61. Influence de la température sur la vitesse moyenne de formation de $^1\text{O}_2$ pour $\text{K}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$ (●) et $\text{K}_{10}\text{Na}_2[\text{H}_2\text{SiNb}_{18}\text{O}_{54}]$ (○). Conditions : $\text{K}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$ ($2,15 \cdot 10^{-2}$ M) et $\text{K}_{10}\text{Na}_2[\text{H}_2\text{SiNb}_{18}\text{O}_{54}]$ ($7,4 \cdot 10^{-3}$ M) avec H_2O_2 (0,4 M) dans D_2O à pD naturel et différentes températures.

La représentation de $\ln[v_{\text{moy}}(^1\text{O}_2)]$ en fonction de $1/T$ permet d'obtenir une droite dont la pente est égale à $-E_a/R$ (Figure 61), ce qui conduit à une énergie d'activation, E_a , égale à 10,9 et 10,5 kcal.mol⁻¹ pour la formation d'oxygène singlet engendré par respectivement les systèmes $\text{K}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]/\text{H}_2\text{O}_2$ et $\text{K}_{10}\text{Na}_2[\text{H}_2\text{SiNb}_{18}\text{O}_{54}]/\text{H}_2\text{O}_2$. Ces valeurs, environs deux fois plus faibles que celle associée à $\text{Na}_2\text{MoO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ (23,4 kcal.mol⁻¹) et légèrement inférieures à $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{H}_2\text{O}_2$ (12,4 kcal.mol⁻¹),^{222,224} traduisent un doublement de la vitesse tous les 10 °C environ lorsqu'on opère entre 25 et 70 °C, alors que pour le système $\text{Na}_2\text{MoO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$, ce doublement de vitesse s'effectue tous les 5 °C.

4.5 Détermination du rendement en $^1\text{O}_2$

Comme précédemment, le rendement en $^1\text{O}_2$ en solution aqueuse a été déterminé par deux méthodes : (i) détection de la luminescence IR de $^1\text{O}_2$ et comparaison au système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Na}_2\text{MoO}_4$, (ii) utilisation d'un capteur chimique spécifique de $^1\text{O}_2$, l'anthracène-9,10-divinylsulfonate.

4.5.1 Par détection de $^1\text{O}_2$ dans le proche infrarouge

La détermination du rendement en $^1\text{O}_2$ par LPIR et ses calculs ont été présentés dans la **partie 1.4.2**. Pour notre étude, le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Na}_2\text{MoO}_4$, qui génère rapidement 100 % de $^1\text{O}_2$ lors de la dismutation de H_2O_2 , a été choisi comme référence pour déterminer la quantité d'oxygène singlet produit en milieu aqueux par nos systèmes à base de niobium. Les aires de référence utilisées sont celles obtenues précédemment à 50 °C dans la **section 3.2.5**.

La détermination du rendement peut être effectuée indifféremment en solvant deutéré ou non. Dans le cas des solvants deutérés, ici D_2O , il suffit d'évaluer de façon précise la quantité de solvant non-deutééré, ici H_2O , dans le système. Une mauvaise appréciation peut générer des erreurs importantes sur les aires obtenues, car l'intensité, et donc l'aire, dépendent, selon **Eq. 28** (en **partie 1.4.2**), de la durée de vie de $^1\text{O}_2$ dans le milieu, τ_Δ . Ainsi, l'utilisation de tampons peut fausser en partie les calculs même si ceux-ci sont pris en compte. Pour H_2O , il suffit seulement d'obtenir un

rapport signal/bruit assez important pour minimiser les erreurs. L'ensemble des systèmes à base de niobium sera testé dans H_2O , à l'exception de $K_8[Nb_6O_{19}]$ qui sera aussi testé dans D_2O . Les données pour D_2O ne seront pas présentées directement, seulement les conclusions, mais disponibles dans le **Tableau 19** de la **partie expérimentale 6.8**.

Les rendements en 1O_2 ont été déterminés pour les différents systèmes dans les conditions optimales définies précédemment en solution aqueuse, pour de multiples ajouts successifs de H_2O_2 . Les courbes obtenues sont présentées dans la **Figure 62**.

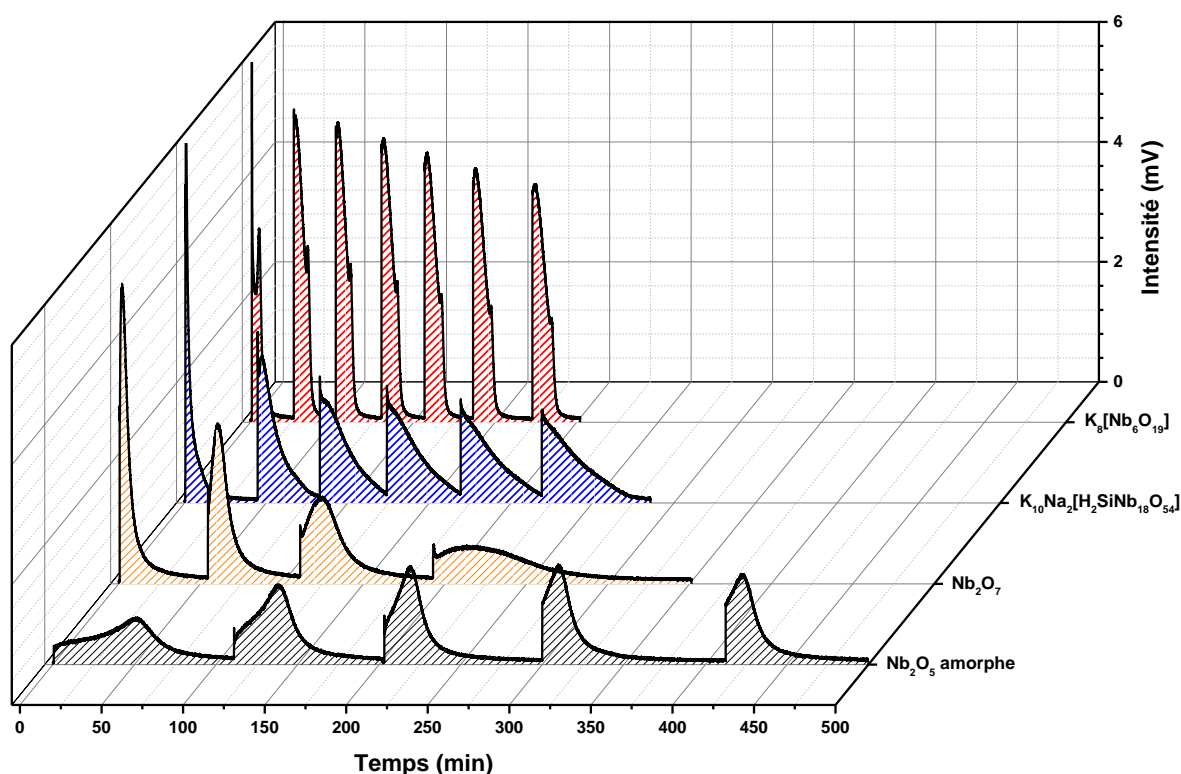


Figure 62. Luminescence IR de 1O_2 engendré par les catalyseurs à base de Nb (PONbs et ONbs) pour des ajouts successifs de H_2O_2 , dans les conditions optimales déterminées précédemment, dans H_2O . Le 1^{er} ajout est pour l'activation du catalyseur à l'exception de Nb_2O_7 . Pour des raisons de lisibilité, le temps entre les deux derniers ajouts pour Nb_2O_5 amorphe a été tronqué par rapport au signal enregistré. Conditions : $K_8[Nb_6O_{19}]$ ($2,15 \cdot 10^{-2}$ M, H_2O , pH naturel), $K_{10}Na_2[H_2SiNb_{18}O_{54}]$ ($7,4 \cdot 10^{-3}$ M, H_2O , pH naturel), Nb_2O_7 ($3,4 \cdot 10^{-2}$ M, tampon acétate 0,1 M, pH 4,65) et Nb_2O_5 amorphe ($3,8 \cdot 10^{-2}$ M, tampon acétate 0,1 M, pH 4,65), ajouts successifs de H_2O_2 (0,4 M) à $T = 50$ °C.

L'analyse des profils obtenus permet de tirer des informations importantes sur le comportement des catalyseurs lors de plusieurs cycles d'utilisation. Au préalable, d'après la **Figure 62**, il peut être constaté que le temps de réaction dans le cas des systèmes H_2O_2 /PONbs est plus rapide, c'est principalement dû au fait que la quantité de Nb est plus faible pour Nb_2O_5 amorphe et Nb_2O_7 dans le milieu : 70 mM au lieu 130 mM, afin de pouvoir les tamponner efficacement.

En premier lieu, les profils des courbes ont tendance à changer au cours des ajouts de l'oxydant, surtout dans le cas des ONbs. Pour Nb_2O_7 , le pic évolue drastiquement à chaque ajout de H_2O_2 pour devenir moins intense et plus étalé : le système devient plus lent. *A contrario*, le profil de Nb_2O_5 amorphe ne varie pas énormément, seul un tassement temporel peut être remarqué et dès le second ajout son profil a tendance à se stabiliser en forme et en temps, même si un élargissement est perceptible sur le 5^{ème} ajout de H_2O_2 . Il est fort probable que celui-ci après de nombreux ajouts

(> 5) se détériore comme le peroxyde de niobium : Nb_2O_7 étant obtenu par simple peroxydation « totale » de Nb_2O_5 amorphe. Par ailleurs, pour $\text{K}_{10}\text{Na}_2[\text{H}_2\text{SiNb}_{18}\text{O}_{54}]$, le profil des courbes converge vers une forme définitive à partir du second ajout de H_2O_2 après activation avec un unique pic décroissant lentement. Cependant une légère augmentation du temps de réaction peut aussi être observée, comparativement aux ONbs (passage de 40 à 55 min en 5 cycles). Dans le cas de $\text{K}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$, le profil final est obtenu directement après l'activation. Il se traduit par un renforcement du premier pic avec une décroissance plus longue, et une diminution du second menant à l'incorporation presque complète de celui-ci dans la décroissance du premier. De surcroît, le temps de réaction ne varie pas pour $\text{K}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$ et est le plus court de tous, rendant ce catalyseur le plus attractif si on ne prend pas en compte les rendements.

Les ajouts successifs de H_2O_2 permettent de juger de la recyclabilité des catalyseurs. Comme le montre la **Figure 63**, les catalyseurs actifs à base de Nb peuvent maintenir leur activité catalytique pendant au moins 4 cycles (5 pour les PONbs et Nb_2O_5 amorphe) en plus de l'activation, sauf pour les ONbs qui ne nécessitent pas réellement d'activation.

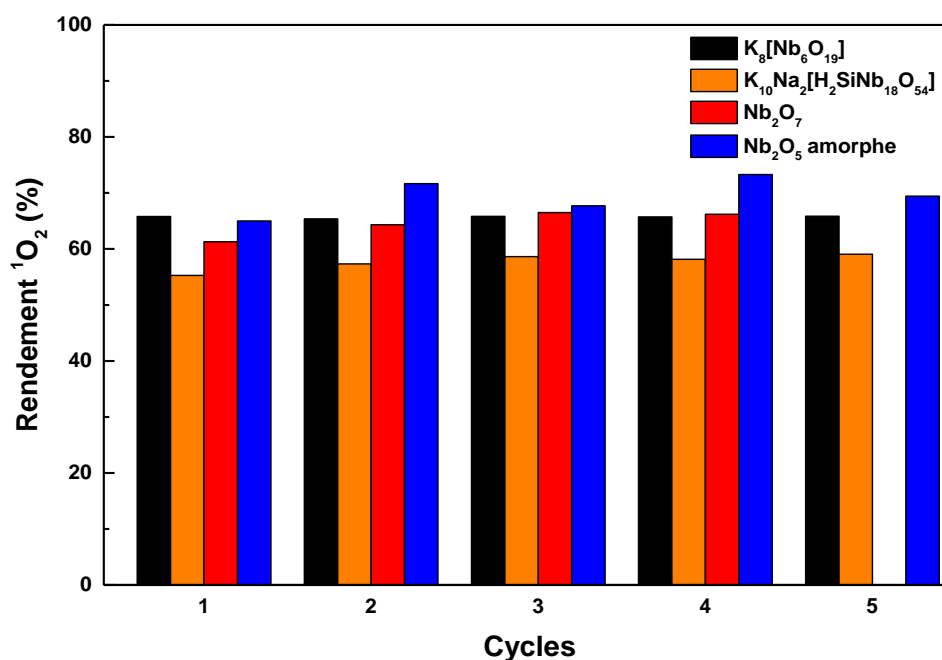


Figure 63. Cycles d'utilisation des systèmes $\text{H}_2\text{O}_2/\text{PONbs}$ et $\text{H}_2\text{O}_2/\text{ONbs}$ après activation (sauf pour Nb_2O_7) en solution aqueuse. Les données sont celles des courbes obtenues sur la Figure 62. Conditions : $\text{K}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$ (22 mmol), $\text{K}_{10}\text{Na}_2[\text{H}_2\text{SiNb}_{18}\text{O}_{54}]$ (7,4 mmol), Nb_2O_5 amorphe (38 mmol), Nb_2O_7 (34 mmol), avec H_2O_2 (0,4 mmol), dans 1 mL de solvant sous agitation à $T = 50^\circ\text{C}$. Les PONbs sont dans H_2O et les ONbs dans un tampon acétate à 0,1 M.

L'ensemble des résultats issus de l'analyse des courbes de luminescence est récapitulé dans le **Tableau 13**. Le rendement a été calculé pour chaque ajout en dehors de l'activation, puis un rendement moyen ($\text{rendement}_{\text{moy}}$) a été calculé sur 4 à 5 cycles pour chacun. L'ensemble des rendements et données est disponible en **partie expérimentale 6.8**.

Tableau 13. Tableau récapitulatif des résultats obtenus lors de la détermination des rendements en $^1\text{O}_2$ pour les catalyseurs à base de Nb. Conditions : $\text{K}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$ ($2,15 \cdot 10^{-2}$ M, H_2O ou D_2O , pH naturel), $\text{K}_{10}\text{Na}_2[\text{H}_2\text{SiNb}_{18}\text{O}_{54}]$ ($7,4 \cdot 10^{-3}$ M, H_2O , pH naturel), Nb_2O_7 ($3,4 \cdot 10^{-2}$ M, tampon acétate 0,1 M, pH 4,65) et Nb_2O_5 amorphe ($3,8 \cdot 10^{-2}$ M, tampon acétate 0,1 M, pH 4,65) avec plusieurs ajouts successifs de H_2O_2 (0,4 M) à $T = 50$ °C.

Catalyseur	pH optimal	I_{max} (mV) ^[a]	Δt (min) ^[b]	Rendement $_{\text{moy}} \text{}^1\text{O}_2$ (%) ^[c]
Nb₂O₅ amorphe	4,5	0,8 (t = 1 min)	100	69
		1,6 (t = 17 min)		
Nb₂O₇	4	1,6 (t = 29 s)	75	65
		2,7 (t = 6 min)		
K₈[Nb₆O₁₉]	Naturel (6 - 11,3)	5,1 (t = 25 s)	25	65 (65 - 69) ^[d]
		5,1 (t = 1 min)		
		2,9 (t = 8,8 min)		
K₁₀Na₂[H₂SiNb₁₈O₅₄]	Naturel (5 - 11)	2,8 (t = 33 s)	45	58
		2,4 (t = 2,9 min)		

[a] Mesuré sur le pic après activation ou second pic dans le cas de Nb_2O_7 . [b] Déterminé après activation des catalyseurs sur 4 à 5 cycles. [c] Calculé sur au moins 4 ajouts de H_2O_2 sur le même échantillon, après activation pour les ONbs, dans les conditions optimales déterminées pour chaque système. [d] Résultats obtenus dans D_2O .

D'après les résultats rassemblés dans le **Tableau 13**, les rendements moyens pour les systèmes à base de niobium sont compris entre 58 et 69 % : 58 % pour $\text{K}_{10}\text{Na}_2[\text{H}_2\text{SiNb}_{18}\text{O}_{54}]$, 65-69 % pour $\text{K}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$, 65 % pour Nb_2O_7 , et 71 % pour Nb_2O_5 amorphe. Ce qui est plus que les catalyseurs hétérogènes précédemment étudiés, La(III) et Ca(II) avec respectivement 45 et 25 %, mais moins que les catalyseurs homogènes Mo(IV) et W(IV) (100 %). Les PONbs et ONbs permettent néanmoins de travailler dans des conditions acides ou neutres contrairement aux molybdate et tungstate. Un classement par rendement moyen donne : $\text{K}_{10}\text{Na}_2[\text{H}_2\text{SiNb}_{18}\text{O}_{54}] < \text{Nb}_2\text{O}_7 = \text{K}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \leq \text{Nb}_2\text{O}_5$ amorphe. En s'intéressant plus particulièrement à l'ion hexaniobate, il est observé que son rendement moyen est similaire aux ONbs réactifs (65 - 69 %). Mais surtout comme vu précédemment, il ne nécessite pas de milieu tamponné, possède une meilleure régularité dans son profil de formation de $^1\text{O}_2$ et un temps très court de réaction qui ne varie pas avec les cycles, ce qui représente un avantage pratique considérable que ce soit pour un usage en laboratoire ou pour un usage industriel. Pour toutes ces raisons, $\text{K}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$ est le meilleur catalyseur au niobium pour produire l'espèce active qui permettra la formation de l'oxygène singulet.

4.5.2 Par piégeage chimique avec l'anthracène-9,10-divinylsulfonate

Pour cette étude, l'anthracène-9,10-divinylsulfonate (AVS) a été choisi, pour rappel, en raison de sa spécificité à $^1\text{O}_2$, son efficacité élevée de piégeage ($k_r + k_q = 4,3 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)²²³ et de ses groupes sulfonates anioniques non coordinants, qui n'interfèrent pas négativement avec les catalyseurs anioniques. La détermination du rendement en $^1\text{O}_2$ par piégeage chimique avec l'AVS et ses calculs ont été présentés précédemment dans la **partie 4.5.2**.

Toutefois, le traitement de Nb_2O_5 amorphe avec H_2O_2 conduit à un changement significatif de couleur : du blanc au jaune, ce dernier étant typique de l'espèce peroxy-métallique. Cela se traduit par une augmentation de l'absorption entre 300 et 400 nm, via deux bandes à 320 et 380 nm attribuables au transfert de charge ligand-métal pour respectivement une espèce superoxyo-Nb et peroxyo-Nb.²⁰⁴ Ainsi, il n'est pas possible de suivre l'évolution de l'AVS pour Nb_2O_5 amorphe et Nb_2O_7 par spectrométrie UV/Visible. Contrairement aux PONbs qui ne forment pas d'espèces de couleur

jaune lors de la peroxydation, aucune variation d'absorbance n'est observée aux alentours de 400 nm (**Figure 64**). Seul le déplacement lors de la peroxydation d'un pic de 230 nm à 265 nm est observable.

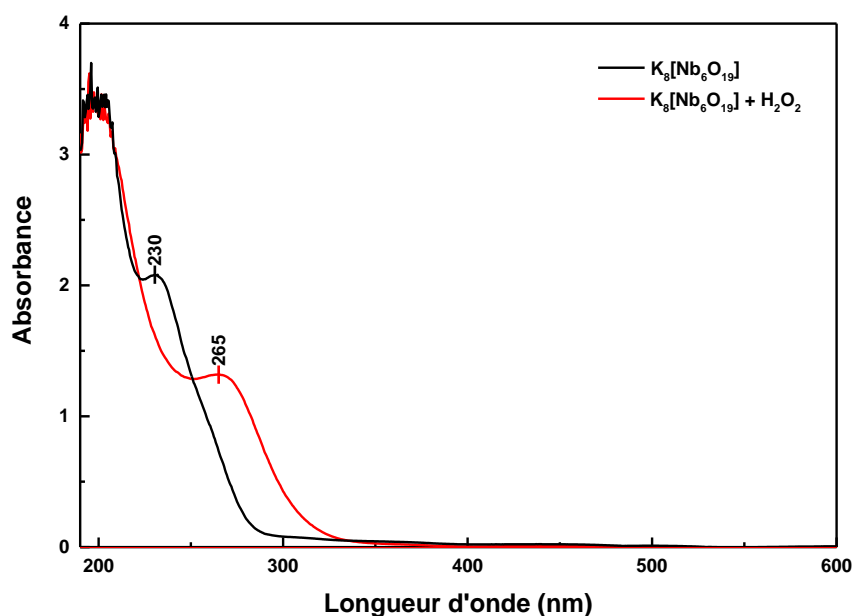


Figure 64. Spectre UV/visible de $K_8[Nb_6O_{19}]$ dans l'eau (en noir) et traité avec H_2O_2 (en rouge). Conditions : $K_8[Nb_6O_{19}]$ ($2,4 \cdot 10^{-3} M$) dans l'eau à $T = 20^\circ C$, traité ou non avec H_2O_2 ($2,16 \cdot 10^{-2} M$). Observé à $3 \cdot 10^{-4} M$.

Le rendement γ en 1O_2 en solution aqueuse a donc été déterminé pour $K_8[Nb_6O_{19}]$ et $K_{10}Na_2[H_2SiNb_{18}O_{54}]$ par piégeage chimique avec l'AVS. La concentration en AVS ($5 \cdot 10^{-3} M$) a été choisie de façon à avoir $\beta/[AVS]_0 < 10$ afin que 1O_2 réagisse majoritairement avec le substrat au lieu d'être désactivé par le solvant. Pour cela, D_2O a été préféré : $\beta = 6,64 \cdot 10^{-3} M$ dans H_2O et $3,55 \cdot 10^{-3} M$ dans D_2O (**Tableau 14**). La quantité de H_2O_2 a été calculée pour obtenir environ 75 % de conversion pour l'AVS, résultant en une faible erreur sur $(A_0 - A_\infty)/A_0$. Ainsi, la contribution du terme correctif $\beta \ln(A_0/A_\infty)$, connu avec une précision médiocre ($\pm 10\%$, à cause du terme β), est très faible face au terme restant : $[AVS]_0[(A_0 - A_\infty)/A_0]$. Enfin, afin d'avoir des systèmes comparables à la luminescence, les catalyseurs ont été activés avec 1,5 et 1 équivalent de H_2O_2 par atome de Nb pour respectivement $K_8[Nb_6O_{19}]$ et $K_{10}Na_2[H_2SiNb_{18}O_{54}]$; cet ajustement a été pris en compte dans les calculs. Les avancements des réactions suivies par UV/Visible ont été confirmés par RMN 1H (**Tableau 14**).

Tableau 14. Résultats obtenus lors de la détermination du rendement en 1O_2 pour la dismutation de H_2O_2 par les PONbs à l'aide de l'AVS dans D_2O . Conditions : AVS ($5 \cdot 10^{-3} M$), $K_8[Nb_6O_{19}]$ ($1,0 \cdot 10^{-3} M$) ou $K_{10}Na_2[H_2SiNb_{18}O_{54}]$ ($3,3 \cdot 10^{-4} M$), avec H_2O_2 (respectivement 29 mM et 26 mM), dans D_2O sous agitation à $T = 30^\circ C$ pendant 120 h.

Catalyseur	Solvant	β (M)	k_r/k_q	γ	Rdt 1O_2 (%)		Conv. (%)	
					UV _(397 nm)	UV _(397 nm)	UV _(397 nm)	RMN 1H
$K_8[Nb_6O_{19}]$	D_2O	$3,56 \cdot 10^{-4}$	1,38	0,58	69	80	79	
$K_{10}Na_2[H_2SiNb_{18}O_{54}]$	D_2O	$3,55 \cdot 10^{-4}$	1,38	0,58	56	75	74	

Les rendements obtenus par piégeage chimique, respectivement 69 et 56 % pour $K_8[Nb_6O_{19}]$ et $K_{10}Na_2[H_2SiNb_{18}O_{54}]$ confirment ceux trouvés en LPIR, 65 - 69 % pour $K_8[Nb_6O_{19}]$ et 58 % pour $K_{10}Na_2[H_2SiNb_{18}O_{54}]$ (**Tableau 13 et 14**). Ces résultats viennent renforcer l'intérêt de la méthode LPIR

par rapport au piégeage chimique pour l'étude et la quantification de la formation de $^1\text{O}_2$ (**partie 1.4**). Il devient alors possible d'extrapoler qu'on aurait sensiblement le même résultat par piégeage chimique qu'en LPIR, pour Nb_2O_5 amorphe et Nb_2O_7 ; et ainsi, valider les résultats obtenus par LPIR pour n'importe quel système. Cependant, il faut faire attention, car ce raisonnement n'est pas réciproque : par exemple, dans le cas où le catalyseur interagirait avec le piège chimique, d'où la nécessité de bien choisir son capteur chimique. Pour finir, l'oxydation de l'AVS atteste que les systèmes $\text{H}_2\text{O}_2/\text{PONbs}$ peuvent être utilisés pour oxyder des substrats hydrophiles en milieu aqueux.

4.6 Hypothèses sur l'espèce active

Avant d'appréhender l'identification de l'espèce active, il doit être noté que la solubilité de nos catalyseurs, particulièrement celles des espèces peroxydées, est difficile à évaluer. Par exemple, pour l'hexaniobate en solution aqueuse (20 mM), lors de l'ajout d'un excès de H_2O_2 (3 M) à température ambiante ou $T = 40\text{ }^\circ\text{C}$, on obtient une solution limpide dans laquelle le catalyseur est complètement dissous pendant la production de $^1\text{O}_2$. Par ailleurs, $[\text{Nb}_6\text{O}_{13}(\text{O}^{II})_6]^{8-}$ (1,3 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en solution aqueuse) est insoluble à $20\text{ }^\circ\text{C}$, mais donne une solution limpide à $30\text{ }^\circ\text{C}$. En ce qui concerne les ONbs en présence de H_2O_2 , ceux-ci donnent des solutions aqueuses troubles mais sans précipités : pour rappel, Nb_2O_5 , qui est le précurseur, n'est pas soluble dans l'eau. Sachant que, dans le cas des PONbs et ONbs, ce sont les espèces les plus peroxydées qui sont les plus actives pour la production de $^1\text{O}_2$, ces observations laissent penser que les espèces actives sont bien celles solubles en solution. En effet, divers peroxoniobium sont reportés en milieu aqueux, tels que le peroxohexaniobate $[\text{Nb}_6\text{O}_{13}(\text{O}^{II})_6]^{8-}$ vu précédemment et le peroxoniobate $[\text{Nb}(\text{O}_2)_4]^{3-}$, ceux-ci existant en milieu neutre à basique. Pour plus de détails, une importante revue sur les complexes du niobium(V) a été publiée par Bayot et Devillers en 2006.²⁴⁵

Le fait d'avoir utilisé l'hexaniobate et montré qu'il fallait complètement le peroxyder pour qu'il commence à former $^1\text{O}_2$, permet de s'affranchir de faire la même étude sur le décaniobate. Rappelons qu'Ohlin *et al.* ont montré que ce dernier se transforme en peroxohexaniobates en présence de six équivalents d'eau oxygénée.²²⁸ L'étude de l'influence de la concentration en H_2O_2 (**partie 4.2**) a montré qu'il était nécessaire d'activer les PONbs en peroxydant les niobiums « disponibles ». Pour $\text{K}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$, il ressort qu'il existe deux espèces actives, respectivement pour $n_{\text{H}_2\text{O}_2}/n_{\text{atome de Nb}} > 1$ et $n_{\text{H}_2\text{O}_2}/n_{\text{atome de Nb}} > 3$, qu'on a supposées correspondre à des espèces « diperoxo » et « triperoxo », l'espèce « triperoxo » étant la plus active. Dans le cas de $\text{K}_{10}\text{Na}_2[\text{H}_2\text{SiNb}_{18}\text{O}_{54}]$, il n'y a qu'une seule espèce active : l'espèce « diperoxo ». Il existerait un processus dynamique conduisant à l'exposition de l'atome d'oxygène central, $\mu_6\text{-O}$, lors de la formation de l'hexaperoxo hexaniobate.²²⁸ Ainsi, la formation des espèces actives pourrait intervenir via l'ouverture de la structure des hexaniobates.

Il a été vu précédemment, en **partie 4.3**, que le pic attribuable à la seconde espèce active n'apparaît pas lorsque le pD est tamponné à 5,8 (**Figure 72**, en **partie expérimentale 6.7**), celui-ci apparaissant vers $\sim 7,5$ lors du suivi en pD naturel. Cependant, la production en milieu tamponné diminue entre 5,8 et 7,3 (**Figure 57**). L'effet du conditionnement lors de l'utilisation de tampon acétate à un pD de 5,8 pour $\text{K}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$ a été testé par LPIR, directement après mélange des composés et après 24 h sous agitation, afin d'observer si une dégradation possible du catalyseur s'opérait au cours du temps à ce pD. Aucune différence n'a pu être constatée que ce soit sur les profils ou les aires obtenus, l'espèce existant à un pD de 5,8 doit se former rapidement et être stable par la suite, le changement d'espèce en fonction du pH pouvant prendre moins de 1 h.²³⁵ La production d'oxygène singulet est cependant

la même à pD naturel ou pD tamponné à 5,8, alors qu'aucun second pic n'est observé pour le milieu tamponné, néanmoins le premier pic est plus intense (**Figure 57 et 73**). Pour rappel, on a supposé que les espèces actives sont formées préférentiellement en milieu acide, à un pD d'environ 5,8 - 6, puis libèrent plus rapidement $^1\text{O}_2$ en revenant en milieu basique, sûrement via un changement d'équilibre induit par le pD. Il faut remarquer que $\text{K}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$ produit plus de $^1\text{O}_2$ en milieu acide que basique, bien qu'il soit « sensé » précipiter pour former Nb_2O_5 . Or cela n'est pas possible, car lorsqu'on est au pD optimal de formation de $^1\text{O}_2$ pour les ONbs, ce dernier est bien moins actif. Les peroxyhexaniobates semblent donc stables en milieu acide et sont donc des candidats intéressants pour l'étude des PONbs en condition acide. En effet, H_2O_2 , qui est utilisée pour solubiliser Nb(V) en milieu aqueux, prévient aussi la formation de Nb_2O_5 en condition acide,²⁴⁶ sûrement via la formation de complexes peroxydés. Les espèces peroxydées du Nb auraient donc une stabilité particulière en milieu acide, ce qui est conforté par l'étude de Son *et al.* sur $\text{TMA}_3[\text{H}_7\text{Nb}_6\text{P}_4\text{O}_{24}(\text{O}_2)_6]$, stable sur une gamme de pH de 3 à 12.

Une étude Raman (**Figure 65, gauche**), avant et après réaction, a été menée afin d'observer si la nature des catalyseurs change. L'addition de H_2O_2 sur l'hexaniobate conduit à la disparition des bandes Nb=O à environ 830, 875 et 900 cm^{-1} et montre l'apparition de trois bandes larges centrées à 870, 600 (500–700) et 225 cm^{-1} appartenant respectivement aux liaisons O-O (vibrations d'étirements), Nb-O (vibrations d'étirements dans des octaédres légèrement déformés) et Nb-O-Nb (vibrations de flexion).^{204,231,242,247}

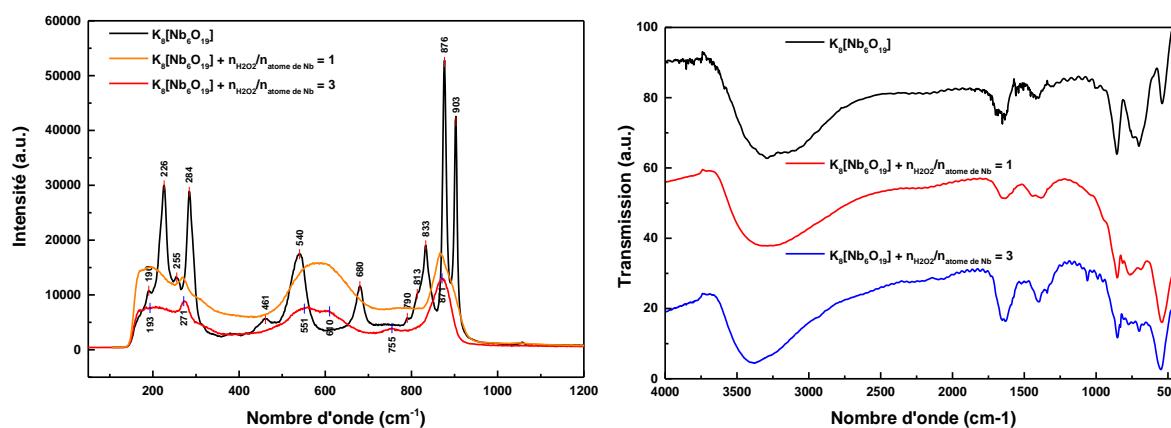


Figure 65. A gauche, spectres Raman de $\text{K}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$ avant (noir) et après réaction avec H_2O_2 pour $n_{\text{H}_2\text{O}_2}/n_{\text{atome de Nb}} = 1$ (orange) et $n_{\text{H}_2\text{O}_2}/n_{\text{atome de Nb}} = 3$ (rouge). A droite, spectres IR de $\text{K}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$ avant (noir) et après réaction avec H_2O_2 pour $n_{\text{H}_2\text{O}_2}/n_{\text{atome de Nb}} = 1$ (rouge) et $n_{\text{H}_2\text{O}_2}/n_{\text{atome de Nb}} = 3$ (bleu).

La **Figure 65** montre que pour $n_{\text{H}_2\text{O}_2}/n_{\text{atome de Nb}} = 1$ ou 3, les spectres obtenus en Raman et IR ne changent pas. Ainsi, l'espèce peroxydée formée est la même dans les deux cas en fin de réaction. De plus, il a été vu précédemment que celle-ci peut être réutilisée sans perte de rendement. Il est alors certain que $[\text{Nb}_6\text{O}_{13}(\text{O}^{(1)}_2)_6]^{8-}$ est le précurseur de l'espèce active et l'espèce stable obtenue en fin de réaction. En s'appuyant sur ces affirmations et nos résultats, on suppose le mécanisme réactionnel suivant pour la production de $^1\text{O}_2$ par le système hexaniobate/ H_2O_2 (**Figure 66**) : (i) formation de $[\text{Nb}_6\text{O}_{13}(\text{O}^{(1)}_2)_6]^{8-}$ par peroxydation de $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ avec 6 équivalents de H_2O_2 , cette-dernière étant réversible sur quelques mois²²⁹ ; (ii) réaction avec 1 à 6 équivalents de H_2O_2 pour former l'espèce active 1, notée « diperoxo » menant à la formation de $^1\text{O}_2$ par dismutation de H_2O_2 en redonnant $[\text{Nb}_6\text{O}_{13}(\text{O}^{(1)}_2)_6]^{8-}$; (iii) réaction avec 6 équivalents ou plus de H_2O_2 pour former l'espèce active 2,

notée « triperoxo » et plus réactive, à partir de l'espèce active 1 conduisant à la formation de $^1\text{O}_2$ par dismutation de H_2O_2 en redonnant l'espèce « diperoxo ».

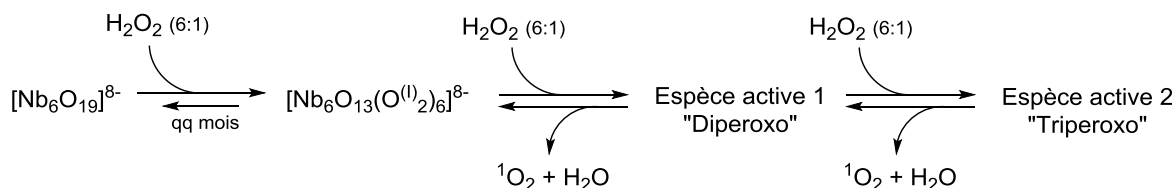


Figure 66. Mécanisme proposé pour la production de $^1\text{O}_2$ en présence de $\text{K}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$ et de H_2O_2 .

Pour $\text{K}_{10}\text{Na}_2[\text{H}_2\text{SiNb}_{18}\text{O}_{54}]$, le spectre Raman après réaction avec H_2O_2 (Figure 67, gauche), pour $n_{\text{H}_2\text{O}_2}/n_{\text{atome de Nb}} = 3$, est sensiblement le même que l'hexaniobate : avec ses bandes à 890 et 578 cm^{-1} respectivement dues aux vibrations d'étirements de $\nu(\text{O}-\text{O})$ et $\nu(\text{Nb}-\text{O})$.^{204,231,242,247} On en déduit qu'une espèce monoperoxydée, où les atomes d'oxygène terminaux sont remplacés par $\eta^2-\text{O}^{(I)2-}$, est l'intermédiaire formé et stable récupéré en fin de réaction. De plus, celui-ci nécessite un rapport $n_{\text{H}_2\text{O}_2}/n_{\text{atome de Nb}} = 0,55$ pour être formé : c'est la quantité nécessaire à la formation de $^1\text{O}_2$ déterminée en partie 4.2 pour ce dernier. Le mécanisme réactionnel doit être le même que pour l'hexaniobate, à l'exception qu'il n'existe pas d'espèce « triperoxo ».

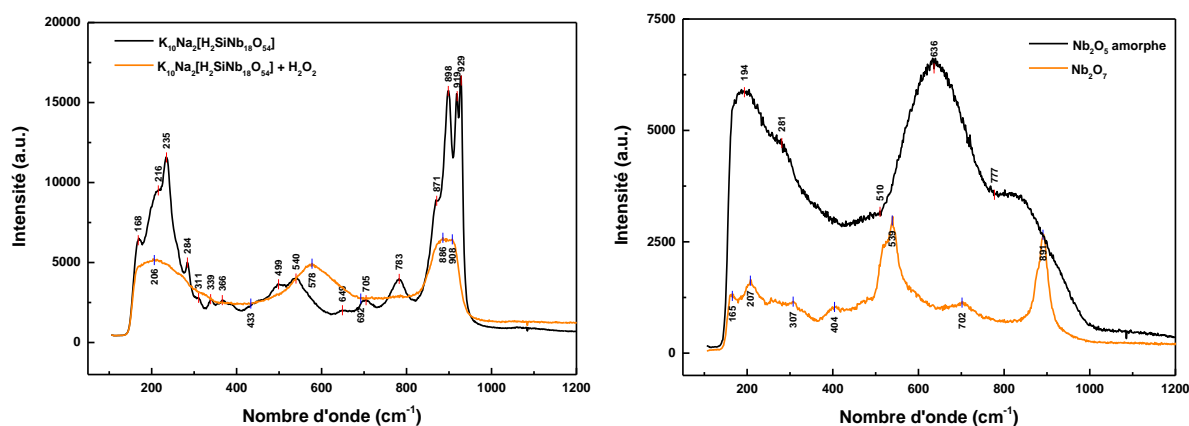


Figure 67. A gauche, spectres Raman de $\text{K}_{10}\text{Na}_2[\text{H}_2\text{SiNb}_{18}\text{O}_{54}]$ avant (noir) et après (orange) réaction avec H_2O_2 pour $n_{\text{H}_2\text{O}_2}/n_{\text{atome de Nb}} = 3$. A droite, spectres Raman de Nb_2O_5 amorphe (noir) et Nb_2O_7 (orange), i.e. après addition de H_2O_2 sur Nb_2O_5 amorphe.

Dans le cas de Nb_2O_5 amorphe et Nb_2O_7 (Figure 67, droite), l'apparition des bandes Raman à env. 880 cm^{-1} , liées aux vibrations d'étirement $\nu(\text{O}-\text{O})$ (peroxo), confirment la formation d'espèces peroxydées.^{231,247} Néanmoins, il est impossible en Raman de différencier les bandes peroxo et hydroperoxo. On peut penser qu'au lieu de former des espèces peroxydées, tels que $[\text{Nb}(\text{O}_2)_4]^{3-}$, des espèces peroxo-hydroperoxydées seraient préférées. Dans leur publication Chen *et al.* montrent que lors de l'addition d'une grande quantité d'eau oxygénée sur le tétraperoxoniobate, $\text{K}_3[\text{Nb}(\text{O}_2)_4]$, en présence d'acide acétique à pH de 3 - 4 ou sur leurs liquides ioniques à base de monoperoxoniobate, $[\text{A}][\text{Nb}=\text{O}(\text{O}-\text{O})(\text{OH})_2]$, une nouvelle espèce est formée qu'ils identifient comme $[\text{Nb}(\text{O}-\text{O})_2(\text{OOH})_2]$.¹⁷⁵ Cependant l'addition d'un piège chimique à radicaux libres, hydroxytoluène butylé (BHT), à leur milieu réactionnel (époxydation d'alcool allylique par H_2O_2 en présence de leur liquide ionique à 0 °C) n'influence pas la vitesse de la réaction observée pour la conversion. Or, en plus d'être un piège à radicaux, le BHT désactive $^1\text{O}_2$ par un mécanisme presque uniquement physique, k_d ; la désactivation chimique, k_r , ne représentant que 3,61 % de la désactivation totale.²⁴⁸ Il est bien connu par ailleurs

que l'oxygène singulet réagit avec les alcools allyliques.⁵⁰ Cela revient à déduire que $[\text{Nb}(\text{O}-\text{O})_2(\text{OOH})_2]^-$ ne permet pas la production de $^1\text{O}_2$ à 0 °C. Ce résultat n'est pas facilement transposable à température ambiante, les peroxométallates d'ordinaire instables ayant tendance à être stables à 0 °C, la cinétique de formation de $^1\text{O}_2$ est donc considérablement ralentie, mais non nulle.²²⁴ Cependant, la réaction de H_2O_2 avec le niobium est exothermique et Chen *et al.* précisent dans leur protocole que les réactifs sont placés dans un ballon puis mélangés à 0 °C, la réaction a donc largement le temps de s'amorcer et de commencer à produire $^1\text{O}_2$ et le temps de réaction est assez long, 45 min pour $n_{\text{H}_2\text{O}_2}/n_{\text{atome de Nb}} = 40$ (sachant que leur composé est déjà peroxydé une fois, et que 3 équivalents de H_2O_2 sont nécessaires pour former leur espèce réactive). Ainsi, une légère variation devrait néanmoins être observée. Vu que ce n'est pas le cas, on en conclut que notre extrapolation doit être juste à température ambiante. Cela n'exclut pas qu'une espèce issue de la décomposition de $[\text{Nb}(\text{O}-\text{O})_2(\text{OOH})_2]^-$ induit la production de $^1\text{O}_2$. Enfin, il a été vu dans la partie précédente que le peroxyde de niobium ne nécessite pas d'activation pour former $^1\text{O}_2$. De plus, ce dernier peut être retransformé en Nb_2O_5 en étant chauffé à 80 °C, provoquant une forte décomposition isothermique. Cependant, si on chauffe trop, on risque de le déshydrater et de le rendre cristallin.²⁴⁹ Fort de ces constatations, le mécanisme suivant est proposé (**Figure 68**) : (i) formation de Nb_2O_7 ou $[\text{Nb}(\text{O}_2)_4]^{3-}$ par peroxydation avec H_2O_2 ($[\text{Nb}(\text{O}_2)_4]^{3-}$ étant juste la forme cristalline isolée)²⁴⁵ ; (ii) réaction avec H_2O_2 des espèces peroxydées pour former l'espèce active menant à la formation de $^1\text{O}_2$ par dismutation de H_2O_2 en redonnant l'espèce peroxydée de départ.

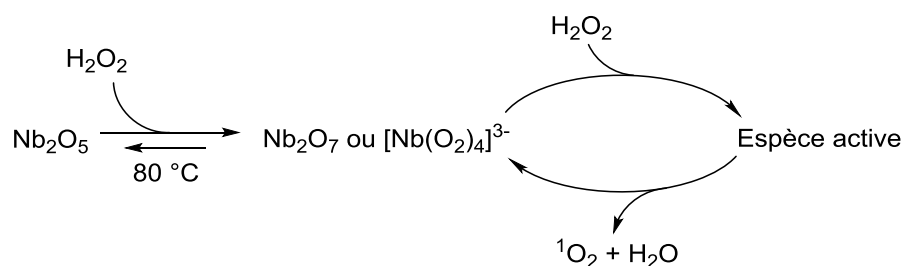


Figure 68. Mécanisme proposé pour la production de $^1\text{O}_2$ en présence de $\text{K}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$ et de H_2O_2 .

Afin d'éviter tout problème de réactivité ultérieure, un mécanisme important doit être souligné : le diméthylsulfoxyde (DMSO) a été utilisé comme accélérateur cinétique pour la production de $^1\text{O}_2$ par le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Na}_2\text{MoO}_4$ (**Figure 69-A**).²⁵⁰ Cependant, cet effet se fait au détriment du rendement en $^1\text{O}_2$. Dans le cas des peroxoniobates, il a été montré que l'utilisation de sulfoxyde, *i.e.* le DMSO, entraîne leur déperoxydation (**Figure 69-B**).²⁵¹ Ainsi, dans le cas des PONbs ou ONbs, où l'espèce la plus peroxydée est l'espèce active, l'ajout de sulfoxyde entrainera la déperoxydation du catalyseur (le rendant inactif), d'où une baisse du rendement. Cette remarque est importante, car elle implique que nos systèmes seront moins performants si la molécule cible ou le système réactionnel possède des fonctions sulfoxydes ou sulfures.

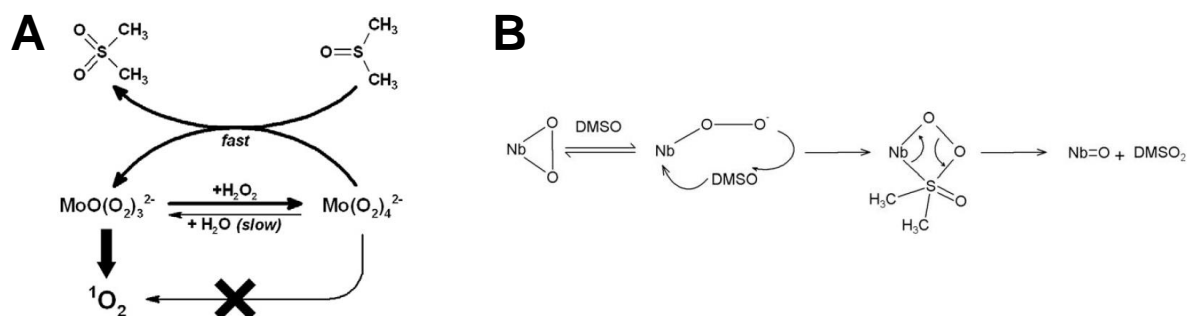


Figure 69. A : Mécanisme de formation de $^1\text{O}_2$ par $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Na}_2\text{MoO}_4$ en présence de DMSO.²⁵⁰ B : Mécanisme proposé par Maniatakou *et al.* pour le transfert d'oxygène lors de la réaction entre le DMSO et les complexes à base de peroxoniobates.²⁵¹

Les différentes hypothèses émises quant aux mécanismes n'ont pas pu être confirmées. Cependant, une étude couplant la spectrométrie ESI-MS et la spectroscopie RMN du ^{93}Nb en milieu liquide pourrait permettre de caractériser les espèces actives et leurs mécanismes de formation de façon certaine. Le couplage de ces deux techniques a en effet démontré son intérêt à plusieurs reprises pour l'étude des PONbs : (i) ESI-MS avec RMN ^{17}O , mais elle ne permet pas d'étudier les espèces formées une fois que les isotopes de l'oxygène contenus dans le PONb sont échangés^{100,228,235} ; (ii) ESI-MS avec RMN ^{31}P ou ^{51}V qui nécessite d'avoir un atome dont la détection en RMN est plus commune^{116,117}. Une telle étude pourrait s'appuyer sur les travaux de Ohlin et son excellente revue sur l'étude de la chimie des POMs par ESI-MS.²⁵² Par ailleurs, le couplage peut aussi être réalisé avec la spectrométrie Raman, celle-ci étant très largement utilisée pour l'étude des PONbs en solution. Cependant, elle reste moins pertinente pour l'étude des espèces peroxydées (montrant juste leur formation).^{204,229,231,234} Enfin, une telle étude permettrait, en plus de déterminer avec certitude les espèces actives, leurs mécanismes de formation et de savoir si elles sont homogènes ou hétérogènes, d'enrichir la compréhension des PONbs en solution ainsi que les espèces peroxydées obtenues à partir du Nb.

4.7 Illustration de l'oxydation de substrat d'intérêt hydrophile

On vient de voir que les catalyseurs PONbs sont capables d'oxyder un substrat hydrophile en solution aqueuse : l'anthracène-9,10-divinylsulfonate, qui nous a notamment servi de piègeur spécifique pour calculer le rendement en $^1\text{O}_2$. Un second substrat d'intérêt a été choisi, c'est l'acide tiglique, car cet acide α,β -insaturé est hydrosoluble, disponible commercialement et bien connu pour réagir à la fois par époxydation, pour donner l'acide 2,3-diméthylloxirane-2-carboxylique, et par peroxydation avec $^1\text{O}_2$ selon une réaction conduisant à la formation d'un hydroperoxyde allylique, l'acide 3-hydroperoxy-2-méthylbutanoïque, (**Figure 70**).²⁵³ Il est à noter que l'époxyde peut facilement s'ouvrir en milieu acide pour obtenir le diol correspondant, l'acide 2,3-dihydroxy-2-méthylbutanoïque (**Figure 70**). Pour rappel, une des applications majeures des catalyseurs à base de niobium est la catalyse d'oxydation avec H_2O_2 (**partie 2.2.2**), par exemple : l'époxydation d'alcènes avec Nb_2O_5 ,²⁰⁴ ou l'oxydation d'alcools allyliques avec $\text{Na}_8\{\text{Ni}[\text{Ni}(\text{en})]_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{32}\}$ (en = éthanediamine) ou $\text{K}_7\text{H}[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$.¹³⁶ Il est donc probable d'observer des réactions d'époxydation avec nos PONbs et ONbs, et plus particulièrement avec $\text{K}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$ et Nb_2O_7 . Dans la mesure où la réaction d'époxydation se produit beaucoup plus rapidement que la peroxydation, il apparaît difficile d'observer, dans les mêmes conditions, une compétition entre ces deux réactions d'oxydation, à moins que des conditions expérimentales favorisant le deuxième processus ne puissent être utilisées.

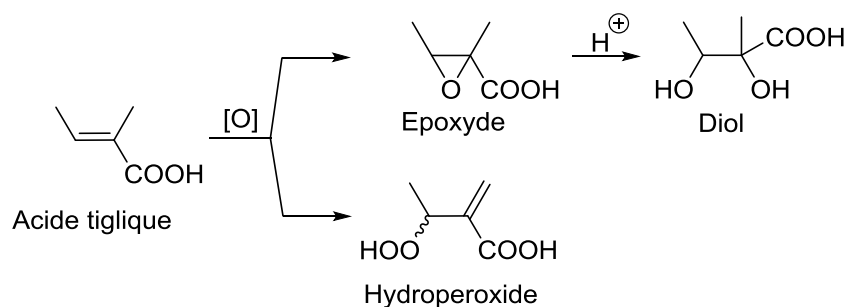


Figure 70. Réaction d'oxydation de l'acide tiglique.

L'acide tiglique est une oléfine appauvrie en électron en raison de la présence de la fonction carboxylique (électroattracteur) en position α , sa réactivité vis-à-vis de l'espèce électrophile 1O_2 est par conséquent relativement peu élevée.^{253,254} En revanche, sa forme basique (pKa = 4,96) devrait être beaucoup plus réactive, à cause de la présence du groupement carboxylate légèrement électro-donneur, Nardello-Rataj²²⁴ ayant montré une réactivité de la forme basique environ neuf fois plus élevée dans CD₃OD. Par ailleurs, la réactivité de 1O_2 par cycloaddition [4 + 2] vis-à-vis des 1,3-diènes, notamment cycliques, est beaucoup plus élevée dans l'eau que dans les solvants organiques usuels,²⁵⁵ cette réactivité pouvant encore être accentuée en utilisant D₂O, puisque la durée de vie de 1O_2 y est environ 19 fois plus longue que dans H₂O (voir **parties 1.4.3** et **1.3.3.2**). Par conséquent, l'utilisation de D₂O, nous a permis d'observer une compétition entre la peroxydation et l'époxydation, en utilisant une concentration relativement élevée en acide tiglique, à 0,1 M : pour rappel, afin que 1O_2 réagisse majoritairement avec le substrat au lieu d'être désactivé par le solvant, il faut que $\beta/[acide\ tiglique]_0 < 10$ (ici $\beta = 5,8 \cdot 10^{-2}$ M dans D₂O). De plus, l'utilisation de D₂O permet l'analyse directe du milieu réactionnel par RMN. La réaction a été réalisée à 50 °C sur 24 h, et, quels que soient le catalyseur ou le pD de la réaction, une conversion totale a été obtenue (**Tableau 15**).

Tableau 15. Résultats obtenus pour l'oxydation de l'acide tiglique avec K₈[Nb₆O₁₉] et Nb₂O₇ en présence de H₂O₂ dans D₂O ou en solution deutérée tamponnée. Conditions : Acide tiglique (0,1 M), K₈[Nb₆O₁₉] (1,5.10⁻²M) ou Nb₂O₇ (4,5.10⁻² M), avec H₂O₂ (respectivement 0,84 M et 0,75 M), dans D₂O ou des solutions deutérées de tampons acétate, phosphate ou carbonate (0,05 M) sous agitation à T = 50 °C pendant 24 h.

Catalyseur	pD	Rendement (%)		
		Epoxyde	Diol	Hydroperoxyde
Nb ₂ O ₇	Naturel (~ 1,5)	0	100	0
	3	0	100	0
	5	0	100	0
	6	22	71	7
	7	17	36	47
K ₈ [Nb ₆ O ₁₉]	Naturel (5 - 11)	0	95	5
	3	0	100	0
	5	0	100	0
	6	34	62	4
	7	44	23	32

Les résultats, présentés dans le **Tableau 15**, mettent en évidence la compétition entre les deux processus réactionnels en fonction de la valeur du pD. De façon générale, lorsque pD ≤ 5, la réaction

est totale avec comme seul produit le diol (résultat attendu puisque la réactivité de l'acide tiglique sous forme acide vis-à-vis de $^1\text{O}_2$ est très faible), tandis que pour $\text{pD} > 5$, on obtient un mélange d'hydroperoxyde, d'époxyde et de diol, avec des proportions variables, où la formation de l'hydroperoxyde semble privilégié lorsque le pD augmente. Ce type de comportement est similaire à ceux observés par Nardello-Rataj *et al.* pour les systèmes $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MoO}_4^{2-}$ et $\text{H}_2\text{O}_2/\text{WO}_4^{2-}$.^{224,254}

Il existe donc pour les PONbs et ONbs, comme pour le Mo(IV) et W(IV), une compétition entre l'époxydation et la formation de $^1\text{O}_2$, ce qui n'est pas étonnant vu que Ziolk *et al.*²⁰⁴ ont reporté pour Nb_2O_5 la formation d'espèces peroxydes ou superperoxydes en fonction du pH (décrit en **partie 2.2.2**) et que les rendements de formation de $^1\text{O}_2$ par dismutation de H_2O_2 ne soient pas de 100 %, laissant la porte ouverte à la formation d'autres espèces réactives (pour rappel, la luminescence ne nous permet pas de connaître les autres espèces formées). Ces observations viennent renforcer l'intérêt de réaliser une étude mécanistique par couplage de différentes techniques (voir ci-dessus, **partie 4.6**), on peut dorénavant rajouter la résonance paramagnétique électronique (RPE) à l'aide de différents pièges (*e.g.*, TEMP, DMPO, BMPO, TPC) afin de déterminer quels dérivés réactifs de l'oxygène (ROS) sont formés en fonction du pH (*e.g.*, $^1\text{O}_2$, HO_2^- , HO^\bullet).^{204,256–258} Cela permettra de trouver les paramètres clés pour choisir préférentiellement le type de réactivité désirée.

5 Conclusion

Dans ce chapitre, le passage au crible d'un grand nombre de polyoxométallates (POMs) en luminescence en présence de peroxyde d'hydrogène a permis de prouver, pour la première fois, de façon formelle que certains POMs catalysent la décomposition de H_2O_2 en oxygène singulet $^1\text{O}_2$. A notre connaissance, le seul article décrivant cela est celui de Amanchi *et al.* qui ont supposé la formation de $^1\text{O}_2$ à partir de peroxyde d'urée hydrogénée en présence du polyoxométallate $[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]^{14-}$,²⁰⁵ bien que les POMs soient bien connus pour activer à la fois l'oxygène et le peroxyde d'hydrogène, et largement utilisés en catalyse d'oxydation.²⁰⁶

Plus particulièrement, les polyoxoniobates PONbs se sont révélés particulièrement actifs et ont fait l'objet d'une étude approfondie par luminescence en proche infrarouge dans le but de déterminer les conditions optimales de ces systèmes. Cette étude s'est aussi étendue aux oxydes de niobium, démontrant que ceux-ci, à l'exception de Nb_2O_5 cristallin, produisent également $^1\text{O}_2$. Une fois les conditions identifiées, les rendements en $^1\text{O}_2$ ont été déterminés par deux méthodes : la luminescence et le piégeage chimique, afin de s'assurer de la cohérence des résultats obtenus. En parallèle, le POM « sandwich », $\text{Na}_4(\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2)_2\text{H}_6[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$ a lui aussi fait l'objet d'une étude semblable pour identifier les paramètres clés de ce système. L'ensemble des résultats a été synthétisé dans le **Tableau 16** ci-dessous. Précisons que l'optimisation des paramètres (*e.g.* concentration en H_2O_2 , pH, température, etc.) grâce à la luminescence a permis d'augmenter de façon significative les rendements issus des premiers tests.

Tableau 16. Récapitulatif du rendement en $^1\text{O}_2$ obtenu pour la décomposition de H_2O_2 par les PONbs et ONbs dans différentes conditions. Les conditions explicitées ci-après sont celles optimales. Conditions : $\text{K}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$ ($2,15 \cdot 10^{-2}$ M, H_2O), $\text{K}_{10}\text{Na}_2[\text{H}_2\text{SiNb}_{18}\text{O}_{54}]$ ($7,4 \cdot 10^{-3}$ M, H_2O), Nb_2O_7 ($3,4 \cdot 10^{-2}$ M, tampon acétate 0,1 M, pH 4), Nb_2O_5 amorphe ($3,8 \cdot 10^{-2}$ M, tampon acétate 0,1 M, pH 4,5) et $\text{Na}_4(\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2)_2\text{H}_6[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$ ($1 \cdot 10^{-2}$ M, H_2O) avec plusieurs ajouts successifs de H_2O_2 (0,4 M) à $T = 50^\circ\text{C}$.

Catalyseur	pD naturel	Gamme de pD naturel pour $^1\text{O}_2$ ^[a]	Rendement $^1\text{O}_2$ (naturel) (%) ^[a]	Rendement _{moy} $^1\text{O}_2$ (conditions optimales) (%) ^[b]	pH optimal	Δt (min)
Nb_2O_5 cristallin	5,5	-	0	0	-	-
Nb_2O_5 amorphe	5,8	2,4 - 3	21	71	4,5	100
Nb_2O_7	2,7	2 - 2,5	23	65	4	75
$\text{K}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$	11,3	6 - 9,5	32	65 - 69	Naturel (6 - 11,3)	25
$\text{K}_{10}\text{Na}_2[\text{H}_2\text{SiNb}_{18}\text{O}_{54}]$	10,5	5 - 8,5	37	56 - 58	Naturel (5 - 11)	45
$\text{Na}_4(\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2)_2\text{H}_6[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$	7,4	7,1 - 7,8	98	97 - 98	Naturel (7 - 9)	115

[a] Obtenues dans D_2O . [b] Déterminé après activation des catalyseurs, sauf pour Nb_2O_7 et $\text{Na}_4(\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2)_2\text{H}_6[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$, dans les conditions optimales déterminées pour chaque système.

$\text{Na}_4(\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2)_2\text{H}_6[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$ est le troisième catalyseur identifié après deux décennies comme formant $^1\text{O}_2$ avec un rendement quantitatif (100 %) pour la dismutation de H_2O_2 . C'est un catalyseur homogène à l'instar des autres systèmes quantitatifs : Mo(VI) et W(VI). En outre, $\text{Na}_4(\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2)_2\text{H}_6[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$ est actif à faible basicité (pH = 7 - 10) mais il est cinétiquement plus lent que le molybdate de sodium d'un facteur d'environ 6 et d'un facteur 3 par rapport au

tungstate de sodium. Son avantage, par rapport au système existant, est que l'espèce la plus peroxydée est l'espèce active.

Les composés à base de Nb permettent, eux aussi, la formation de $^1\text{O}_2$ par dismutation de H_2O_2 avec des rendements conséquents : 58 à 71 %, même en milieu acide (pH 4 - 6) ; contrairement à tous les systèmes précédemment décrits : Mo(VI), W(VI), La(III) et Ca(II).⁴⁰⁻⁴⁴ Le plus prometteur et le plus intéressant est $\text{K}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$, qui permet la formation de $^1\text{O}_2$ avec un rendement de 65 - 69 % sans modification du temps de réaction ou du profil de formation de $^1\text{O}_2$, une fois qu'il a été activé avec 1 équivalent de H_2O_2 par atome de niobium. L'intermédiaire le plus peroxydé est toujours l'espèce active pour les PONbs, cette observation peut s'étendre aux oxydes de niobium (sauf Nb_2O_5 cristallin). Ainsi, ils possèdent un comportement similaire aux systèmes hétérogènes à base de La(III) et Ca(II). Un des avantages des PONbs est qu'ils ne nécessitent pas d'être tamponnés contrairement à Nb_2O_7 ou Nb_2O_5 amorphe. Enfin, un travail important reste à faire sur la détermination de l'espèce active et la compréhension de la chimie du Nb en solution et des intermédiaires peroxydés, via des études couplant plusieurs techniques analytiques : ESI-MS, RMN ^{93}Nb , Raman et RPE. Les plus importantes sont l'ESI-MS et la RMN liquide du ^{93}Nb , cependant la RMN du niobium et des PONbs en milieu liquide et même solide n'est pas encore très développée. La chimie des PONbs étant en plein essor depuis le début du 21^{ème} siècle, ce développement rapide n'a conduit pour l'instant qu'à de rares applications surtout en catalyse, *a contrario* des ONbs et des autres POMs. La découverte de nouvelle réactivité, comme la production de $^1\text{O}_2$, et la compréhension des mécanismes mis en jeu pourraient booster de façon significative la recherche dans ce domaine.

D'un point de vue applicatif, nous avons pu confirmer que nos catalyseurs sont capables d'oxyder deux substrats hydrophiles : l'anthracène-9,10-divinylsulfonate, qui nous a notamment servi de piègeur spécifique pour calculer le rendement en $^1\text{O}_2$, et l'acide tiglique. Cependant, nous ne nous sommes pas attardés sur la réactivité dans l'eau, car cela concerne très peu de substrats d'intérêt : la majorité des substrats organiques étant hydrophobes. Pour les substrats hydrophobes, les applications de ces nouveaux systèmes catalytiques seront développées dans le **chapitre 2** via des systèmes d'émulsions stabilisées par des POMs amphiphiles obtenus par alkylation de ces derniers.

6 Partie expérimentale

6.1 Produits chimiques

Tous les autres réactifs ont été achetés chez Sigma-Aldrich, Carlo Erba, CBMM, Chem-Lab, Euriso-top, Prolabo, Touzard Matignon ou Verbiese et utilisés tels quels. Le permanganate de potassium (KMnO_4 , 99 %), l'hydrogénophosphate de sodium (Na_2HPO_4 , 98 %), le molybdate de sodium dihydraté ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 99 %), le tungstate de sodium dihydraté ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 99 %), le nitrate de bismuth(III) pentahydraté ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 98 %), le nitrate de zinc hexahydraté ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 98 %), l'acétate de sodium (CH_3COONa , 98 %) et l'acide tiglique ($\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{C}-\text{COOH}$, 98 %) proviennent de Sigma-Aldrich. Le dihydrogénophosphate de potassium (KH_2PO_4 , 99 %), l'hydrogencarbonate de sodium (NaHCO_3 , 99,8 %), les pastilles d'hydroxyde de sodium (NaOH , 97 %) provenaient de Carlo Erba. L'acide acétique (CH_3COOH , 99 %) a été acheté auprès de Chem-Lab. L'oxyde de deutérium (D_2O , 99,9 %) a été acheté auprès d'Euriso-top et l'acide chlorhydrique (HCl , 34 %) a été acheté auprès de Verbiese. Le peroxyde d'hydrogène aqueux (H_2O_2 , 50 %, Rectapur) et le carbonate de sodium (Na_2CO_3 , 99,9 %) ont été obtenus auprès de Prolabo. Le pentoxyde de niobium cristallin (Nb_2O_5) a été obtenu auprès de Touzard Matignon, tandis que le pentoxyde de niobium hydraté et amorphe commercial ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 1,8\text{H}_2\text{O}$) a été offert par CBMM-Brésil. L'anthracène-9,10-divinylsulfonate (AVS), a été obtenu par une méthode rapportée antérieurement par la littérature.²²³ En ce qui concerne les POMs, la plupart d'entre eux, nous ont été fournis ou réalisés en collaboration avec l'équipe E-POM dirigée par le Pr. Anna Proust de l'Institut Parisien de Chimie Moléculaire (IPCM, Sorbonne Université, Paris). Pour la centrifugation, un appareil Sigma 2-16PK a été utilisé. L'eau utilisée dans toutes les expériences a été purifiée via un système MicroPure™ (18.2 MΩ.cm⁻¹ à 25 °C, ThermoFisher).

6.2 Méthodes et techniques de caractérisation

- **Spectrométries RAMAN et IR**

Les spectres Raman ont été enregistrés, au sein de la plateforme de spectroscopie vibrationnelle de l'UCCS (Unité de Catalyse et Chimie du Solide, UMR 8181), sur un spectromètre LabRAM Infinity (Horiba Jobin Yvon) équipé d'un détecteur CCD fonctionnant à la température de l'azote liquide et d'un laser double fréquence Nd:YAG dont la ligne à 532 nm sert de source d'excitation au laser. La puissance appliquée sur l'échantillon était inférieure à 5 mW. Le spectromètre a été calibré quotidiennement en utilisant la ligne de silicium à 521 cm⁻¹.

Les analyses IR ont été effectuées sur un spectromètre FT-IR Nicolet 380 (ThermoFisher) avec un détecteur DTGS en utilisant des plaquettes de KBr par 128 balayages avec une résolution de 2 cm⁻¹.

- **Analyse en spectrométrie UV-vis**

Tous les spectres UV-visibles ont été mesurés sur un spectrophotomètre Cary 60, utilisé en mode double faisceau, avec un support de cuvette muni d'un régulateur Peltier (TC 125, Quantum Northwest). Chaque spectre a été acquis dans une cellule Quartz Suprasil® (longueur de trajet de 10 mm, Hellma) à 20 °C et enregistré en comparaison avec l'échantillon blanc correspondant.

- **Mesure du pH**

Les mesures de pH en milieu aqueux ont été effectuées avec un pH-mètre CG 825 (Schott-Geräte GmbH) et une micro-électrode en verre S7 (Fisherbrand). Le pH-mètre a été calibré avec des étalons NIST à pH : 4,006, 6,865 et 10,012.

- **Analyse RMN**

Les spectres RMN ^1H et ^{13}C ont été enregistrés en utilisant un spectromètre Advance 300 Bruker avec une sonde QNP inverse Z-GRAD pour des tubes de 5 mm à 300,13 et 75,49 MHz respectivement. Les spectres sont référencés par rapport au signal du tétraméthylsilane (TMS) ou par rapport au signal résiduel du solvant deutéré. Les caractéristiques spectroscopiques sont présentées de la manière suivante : δ (m, nombre de noyaux, attribution) avec δ : le déplacement chimique (en ppm), et m : la multiplicité. Les abréviations utilisées pour la multiplicité des signaux RMN sont les suivantes : s = singulet, d = doublet, t = triplet, q = quadruplet, quin = quintuplet, et m = multiplet.

- **Analyse thermogravimétrique (ATG)**

La teneur en eau des échantillons a été déterminée par analyse thermogravimétrique (ATG) avec un analyseur Q500 (TA Instruments) dans les conditions suivantes: masses d'échantillons d'environ 5 à 10 mg, vitesse de chauffage de 5°.min^{-1} , sous atmosphère d'azote, débit de $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

6.3 Synthèses des POMs « sandwich »

Le $\text{Na}_4(\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2)_2\text{H}_6[\alpha\text{-Bi}^{\text{III}}_2\text{Zn}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]\cdot\sim 26\text{H}_2\text{O}$ et le $\text{Na}_{12}[\text{WZn}(\text{Zn}_2\text{H}_2\text{O})_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]\cdot\sim 46\text{H}_2\text{O}$ ont été obtenus par des méthodes rapportées antérieurement par la littérature ou adaptées de celle-ci.^{205,216} En ce qui concerne la synthèse de $\text{Na}_4(\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2)_2\text{H}_6[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$, celle-ci a été réalisée en collaboration avec l'équipe E-POM, dirigée par le Pr. Anna Proust de l'Institut Parisien de Chimie Moléculaire (IPCM, Sorbonne Université, Paris).

- **Synthèse de $\text{Na}_4(\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2)_2\text{H}_6[\alpha\text{-Bi}^{\text{III}}_2\text{Zn}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]\cdot\sim 26\text{H}_2\text{O}$**

$\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3 g, 9 mmol) est dissous dans une solution de 25 mL d'eau et 0,5 mL de HNO_3 6 M, celle-ci est alors chauffée 15 min à 90°C . Après refroidissement à température ambiante, une solution de 0,6 g de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2 mmol) dans 2 mL d'eau est ajoutée, suivi par un ajout goutte à goutte, sous agitation, d'une solution de 0,48 g de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1 mmol) dissous dans 1 mL de HNO_3 6 M. Le pH est alors ajusté à 8 par ajout d'ammoniaque, avant de chauffer à 90°C pendant 1 - 2 h. Le mélange est filtré à chaud, et on laisse le filtrat refroidir à température ambiante. Après 24 h, des cristaux incolores de $\text{Na}_4(\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2)_2\text{H}_6[\alpha\text{-Bi}^{\text{III}}_2\text{Zn}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]\cdot\sim 26\text{H}_2\text{O}$ se sont formés, ceux-ci sont alors laissés croître pendant 3-4 jours. Le rendement est de 1,44 g (44 %, par rapport au W).

$\text{Na}_4(\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2)_2\text{H}_6[\alpha\text{-Bi}^{\text{III}}_2\text{Zn}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]\cdot\sim 26\text{H}_2\text{O}$: IR (cm^{-1}) : 1628, 918, 855, 720. Raman (cm^{-1}) : 942, 880, 836, 684, 549, 387, 349, 303, 226, 165.

- **Synthèse de $\text{Na}_{12}[\text{WZn}(\text{Zn}_2\text{H}_2\text{O})_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]\cdot\sim 46\text{H}_2\text{O}$**

Une solution de $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (9 g, 26,9 mmol) dans l'eau (50 mL), chauffée à 85°C sous agitation, est traitée avec 1,8 mL de HNO_3 14 M (25,2 mmol) jusqu'à avoir une solution limpide. Puis 10 mL d'une solution aqueuse de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2,1 g, 7 mmol) est ajouté sous agitation, puis chauffé à 90°C . L'addition des 6 premiers mL est faite par 1 mL, donnant un précipité blanc qui se redissout rapidement, puis on finit goutte à goutte pour permettre à la solution reste limpide jusqu'à la fin. Le

pH final est d'environ 7,5. Si nécessaire, le pH peut être ajusté avec de l'ammoniaque et en cas de trouble, la solution est filtrée à chaud (il est possible d'avoir un filtrat turbide). Une première cristallisation à 40 °C est réalisée pour obtenir de petites aiguilles. Puis on évapore 50 % de la solution sous vide et on laisse cette dernière, couverte, à 50 °C pendant une nuit. Pendant la nuit, des cristaux en forme d'aiguilles sont apparus, on les laisse alors grandir pendant 3-4 jours à 50 °C. Ainsi, 4,1 g de $\text{Na}_{12}[\text{WZn}(\text{Zn}_2\text{H}_2\text{O})_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2] \cdot \sim 46\text{H}_2\text{O}$ sont récupérés (43 % de rendement). Le NaNO_3 présent dans le filtrat est alors extrait avec un volume équivalent d'acétone. La phase la plus dense est diluée avec un volume égal d'eau, chauffée à 50 °C et laissée de nouveau à cette température. Le processus est répété jusqu'à ne plus avoir de cristallisation à température ambiante. Ainsi, 14 % supplémentaires ont été récupérés. Bien que chaque fraction récupérée soit pure, elles peuvent être recristallisées dans l'eau pour obtenir une hydratation plus homogène.

$\text{Na}_{12}[\text{WZn}(\text{Zn}_2\text{H}_2\text{O})_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2] \cdot \sim 46\text{H}_2\text{O}$: IR (cm^{-1}) : 927, 881, 762. Raman (cm^{-1}) : 950, 887, 879, 783, 663, 646, 222, 185.

6.4 Synthèses des PONbs et du peroxyde de niobium

Les polyoxoniobates, $\text{K}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 12,2\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_{10}\text{Na}_2[\text{H}_2\text{SiNb}_{18}\text{O}_{54}] \cdot 21,7\text{H}_2\text{O}$ et le peroxyde de niobium ($\text{Nb}_2\text{O}_7 \cdot 6,4\text{H}_2\text{O}$) ont été obtenus par des méthodes rapportées antérieurement.^{108,112,174,259} En ce qui concerne la synthèse de $\text{K}_{10}\text{Na}_2[\text{H}_2\text{SiNb}_{18}\text{O}_{54}]$, celle-ci a été réalisée en collaboration avec l'équipe E-POM, dirigée par le Pr. Anna Proust de l'Institut Parisien de Chimie Moléculaire (IPCM, Sorbonne Université, Paris). Le $\text{K}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$ a été fourni par leur soin.

- **Synthèse de $\text{K}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 12,2\text{H}_2\text{O}$**

Dans un bécher ouvert, 75 ml d'une solution aqueuse de KOH 3 M (9,4 g de KOH) ont été chauffés et agités jusqu'à avoir une solution fumante (90 °C), puis 16 g de $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (hydraté et amorphe) a été ajouté par petite aliquote. Après chaque addition d'oxyde de niobium, on attend d'avoir une solution complètement limpide (*i.e.* jusqu'à dissolution complète de la poudre de $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) avant d'ajouter l'aliquote suivante. Remarque: la dissolution des premiers 0,5 g est l'étape la plus lente, après la dissolution se produit plus rapidement. Lorsque tout l'oxyde de niobium a été ajouté, la solution limpide est laissée refroidir à température ambiante. Après 12 à 48 h, des cristaux bien formés et incolores (de quelques millimètres à plusieurs centimètres de diamètre) ont précipités. Après élimination de la liqueur mère, les cristaux deviennent progressivement *cloudy* et pulvérulents en raison de la perte d'eau du réseau cristallin. Les poudres obtenues peuvent facilement être dissoutes à nouveau dans l'eau.

$\text{K}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 12,2\text{H}_2\text{O}$: IR (cm^{-1}) : 3300, 1689, 1631, 1399, 1319, 855, 702, 532, 418, 298. Raman (cm^{-1}) : 190, 226, 255, 284, 461, 540, 680, 790, 813, 833, 876, 903.

- **Synthèse de $\text{K}_{10}\text{Na}_2[\text{H}_2\text{SiNb}_{18}\text{O}_{54}] \cdot 21,7\text{H}_2\text{O}$**

$\text{K}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 12,2\text{H}_2\text{O}$ (0,306 g, 0,22 mmol) et $\text{Na}_2\text{SiO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (15,49mg, 73 μmol) ont été ajoutés à 8 mL d'eau déionisée, le tout est placé dans un autoclave. La bombe est maintenue sous agitation pendant 10 minutes, puis placée dans un four à 190 °C pendant 19 heures. Après refroidissement à température ambiante, une solution limpide est obtenue. La solution est alors mise sous diffusion de méthanol pendant 4 jours, pour obtenir des cristaux incolores.

$K_{10}Na_2[H_2SiNb_{18}O_{54}] \cdot 21,7H_2O$: RMN ^{29}Si (400 MHz, D_2O) : δ (ppm) = -76,74 (s). IR (cm^{-1}) : 3374, 1633, 970, 864, 722, 671, 507, 400, 303, 256. Raman (cm^{-1}) : 168, 216, 235, 284, 311, 339, 366, 499, 540, 649, 705, 783, 871, 898, 919, 929.

- **Synthèse de $Nb_2O_7 \cdot 6,4H_2O$**

Le peroxyde de niobium a été préparé selon une adaptation de deux méthodes préalablement reportées dans la littérature.^{174,259} 0,5 g de pentoxyde de niobium amorphe hydraté ($Nb_2O_5 \cdot 1,8H_2O$) fourni par CBMM (HY-340) a été mis en suspension dans 3 mL d'eau à 5 °C et traité avec H_2O_2 50 % (2 ml, 11 mmol) sous agitation. Après la dissolution complète de l'hydroxyde, une solution jaune est obtenue. Celle-ci est laissée reposer pendant une nuit. Le solide jaune gélatineux a été filtré à 5 °C puis lavé pour éliminer toutes traces de H_2O_2 et enfin lyophilisé (rendement 90 %).

$Nb_2O_7 \cdot 6,4H_2O$: Raman (cm^{-1}) : 165, 207, 307, 404, 539, 702, 891.

6.5 Techniques luminescences

6.5.1 Spectromètre proche infrarouge (LPIR) pour détecter la luminescence IR de 1O_2

Toutes les mesures d'émission lumineuse attribuables à la transition chimiluminescente de l'oxygène singulet, 1O_2 , à l'état triplet fondamental, 3O_2 , ont été effectuées dans le proche infrarouge (NIR) à 1270 nm avec un instrument maison équipé d'un NIR-PMT compact (tube photomultiplicateur en proche infrarouge, Modèle H10330B-45, Hamamatsu) sensible dans la région spectrale de 950 à 1400 nm avec une photocathode InGaAsP. Le refroidisseur thermoélectrique interne du NIR-PMT élimine le besoin de refroidissement à l'azote liquide ou à l'eau, qui était utilisé pour la diode au germanium sur le système précédent.⁷⁶ Le détecteur a été connecté à un amplificateur à détection synchrone DSP (SR830, Stanford Research Systems) afin d'améliorer le rapport signal sur bruit. Un hacheur optique (SR540, Stanford Research Systems) équipé d'une lame anodisée à six fentes (ouverture de 0,84 ") permettant une modulation optique jusqu'à 400 Hz est utilisé pour moduler l'intensité du faisceau lumineux. Pour synchroniser le signal optique modulé à l'amplificateur DSP, une puissance électrique de référence est allouée à chaque fréquence. Dans toutes les expériences, le hacheur a été utilisé à une fréquence de 165 Hz. Les mesures ont été effectuées dans une cellule Quartz Suprasil (10 x 30 x 10 mm, Hellma) placée dans un porte-cuve thermostaté en laiton régulé par un cryothermostat (Ministat 125, Huber). Le porte-cuve est muni d'un agitateur d'échantillon magnétique électronique placé verticalement (48 x 48 x 16 mm), ainsi combiné avec une barre d'agitation revêtue de téflon immergée dans l'échantillon, il permet d'homogénéiser les échantillons en fonctionnement statique. Un filtre en silicone devant le détecteur élimine toutes les longueurs d'onde visibles en dessous de 1050 nm qui pourraient perturber la détection de l'émission de luminescence. La sélection de la longueur d'onde est faite avec un filtre interférentiel (1270 nm) ayant une bande passante relativement grande (50 nm) pour maximiser le signal détecté. Le signal détecté est enregistré par ordinateur à l'aide d'un programme opérant sous LabVIEW™ (**Figure 71**). Pour rappel, une photo du dispositif est disponible sur la **Figure 13** en **partie 1.4.2**.

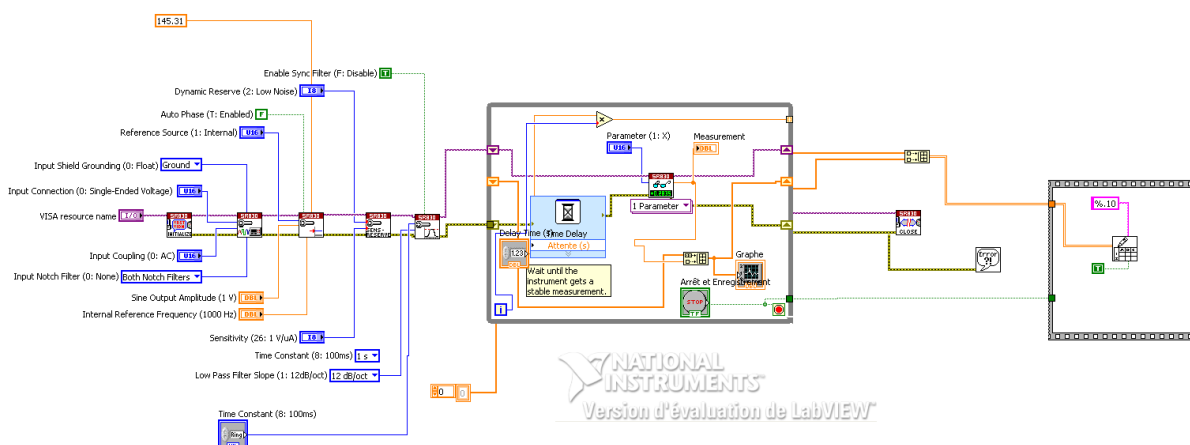


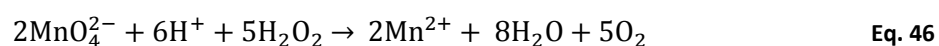
Figure 71. Diagramme du programme pour la LPIR sous LabVIEW™.

6.5.2 Expérience typique de luminescence

Une expérience typique de chimiluminescence est réalisée comme il suit. Une solution contenant le catalyseur, 1 mL de D₂O ou H₂O, est placée dans un support thermostaté, via une cellule en quartz, et agitée à la température désirée (un temps de préchauffage est souvent nécessaire). Une fois que le bruit de fond du signal IR est stabilisé, H₂O₂ (50 %) est introduit et l'intensité du signal de luminescence, émis à 1270 nm, est enregistrée en fonction du temps. L'intensité du signal est liée à la vitesse de production de ¹O₂ et l'aire totale sous la courbe est directement liée à la quantité cumulée d'oxygène singulet produit. Les données ainsi obtenues sont alors traitées sous Origin 9.1 (OriginLab Corporation, US).

6.6 Dosage de l'eau oxygénée

Le peroxyde d'hydrogène aqueux (H₂O₂, 50 %, Rectapur) a été dosé à l'aide de permanganate de potassium en milieu acide, selon l'équation suivante :



1 mL de la solution de H₂O₂ à 50 % est introduit dans un dans un bécher contenant 5 mL d'une solution de H₂SO₄ dilué à 1/20^{ème} et de 10 mL d'eau sous agitation. Cette solution est alors dosée par KMnO₄ 0,5 M. Le dosage est répété trois fois. Puis la concentration en H₂O₂ est calculée avec la formule suivante :

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{5}{2} [\text{KMnO}_4] \frac{V_{\text{KMnO}_4}}{V_{\text{prélevé}}} \quad \text{Eq. 47}$$

La concentration de la solution de H₂O₂ utilisée pour tout ce chapitre a été déterminée à 16,2 M. Le dosage a été renouvelé tous les 3 à 6 mois afin de s'assurer qu'il n'y avait aucune variation.

6.7 Tableaux et figures des systèmes étudiés pour l'influence des différents paramètres

- Influence de la concentration en H_2O_2

L'influence de la concentration en H_2O_2 a été étudiée sur les systèmes $\text{H}_2\text{O}_2/\text{K}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$ et $\text{H}_2\text{O}_2/\text{K}_{10}\text{Na}_2[\text{H}_2\text{SiNb}_{18}\text{O}_{54}]$ par LIPR en fixant la concentration en atome de Nb à 0,13 M et en ajoutant des quantités variables de H_2O_2 en fonction du rapport $n_{\text{H}_2\text{O}_2}/n_{\text{atome de Nb}}$ désiré. Le tableau suivant (Tableau 17) donne les caractéristiques des courbes obtenues.

Tableau 17. Caractéristiques des courbes de luminescence IR de $^1\text{O}_2$ engendré par $\text{K}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$, $\text{K}_{10}\text{Na}_2[\text{H}_2\text{SiNb}_{18}\text{O}_{54}]$ et $\text{Na}_4(\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2)_2\text{H}_6[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$ pour différents rapport $n_{\text{H}_2\text{O}_2}/n_{\text{atome de Nb}}$ ou $n_{\text{H}_2\text{O}_2}/n_{\text{atome de Bi}}$. Conditions : $[\text{Nb}_{\text{atome}}]$ ($1,3 \cdot 10^{-1}$ M) et $[\text{Bi}_{\text{atome}}]$ ($2 \cdot 10^{-2}$ M) avec des quantités variables de H_2O_2 dans D_2O (1 mL) à pD naturel et $T = 30$ °C pour les PONbs ou $T = 50$ °C pour $\text{Na}_4(\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2)_2\text{H}_6[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$.

Catalyseur	[catalyseur] (M)	$n_{\text{H}_2\text{O}_2}/n_{\text{atome de Nb ou Bi}}$	pD _{initial}	pD _{final}	Δt (min)	Aire (V.s)
$\text{K}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$	$2,16 \cdot 10^{-2}$	0,63	11,3	10	5	0,05
	$2,16 \cdot 10^{-2}$	1,13	11,3	9,6	10	0,43
	$2,18 \cdot 10^{-2}$	1,49	11,3	10	50	4,2
	$2,20 \cdot 10^{-2}$	2,21	11,3	10	25	10,8
	$2,22 \cdot 10^{-2}$	3,04	11,3	10	35	20,9
	$2,19 \cdot 10^{-2}$	3,09	11,3	10	40	22,7
	$2,16 \cdot 10^{-2}$	3,13	11,3	10	40	21,8
	$2,17 \cdot 10^{-2}$	5,60	11,3	10	70	59,6
	$2,16 \cdot 10^{-2}$	8,75	11,3	10	120	106,7
	$2,17 \cdot 10^{-2}$	12,41	11,3	10	115	163,5
$\text{K}_{10}\text{Na}_2[\text{H}_2\text{SiNb}_{18}\text{O}_{54}]$	$2,18 \cdot 10^{-2}$	12,41	11,3	10	125	165,7
	$7,42 \cdot 10^{-3}$	0,49	11,3	8,9	10	0,50
	$7,39 \cdot 10^{-3}$	0,97	11,4	9	60	6,2
	$7,36 \cdot 10^{-3}$	1,96	11,5	9	100	16,6
	$7,35 \cdot 10^{-3}$	3,06	11,4	8,5	150	29,2
	$7,39 \cdot 10^{-3}$	4,75	11,2	9,3	250	54,8
$\text{Na}_4(\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2)_2\text{H}_6[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$	$7,35 \cdot 10^{-3}$	9,55	11,4	7,4	260	89,9
	$1,00 \cdot 10^{-2}$	0,97	8,2	8,0	50	0,82
	$1,01 \cdot 10^{-2}$	2,01	8,2	8,1	50	4,9
	$1,00 \cdot 10^{-2}$	4,84	8,1	8,0	65	14,5
	$1,00 \cdot 10^{-2}$	9,69	8,2	7,8	75	32,0
	$9,99 \cdot 10^{-3}$	20,26	7,8	7,1	120	77,9

- Suivi du pH

Le suivi du pD a été étudié sur deux systèmes semblables dans les mêmes conditions. Le premier étant suivi par LPIR et le second par pH-métrie. Les courbes pour les PONbs et ONbs sont disponibles dans la **Figure 72** ci-dessous.

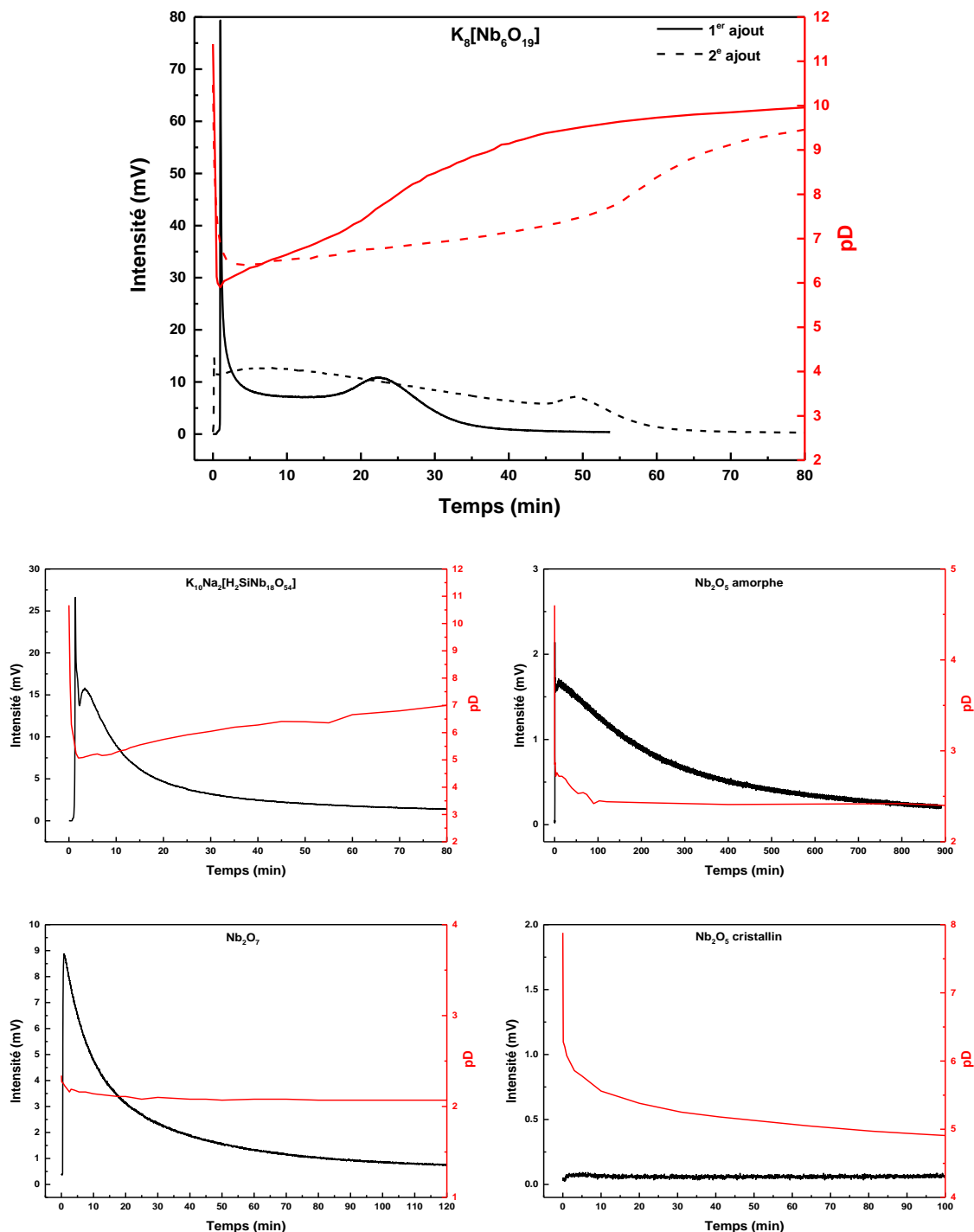


Figure 72. Evolution du pD lors de la production de $^1\text{O}_2$ par $\text{K}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$, $\text{K}_{10}\text{Na}_2[\text{H}_2\text{SiNb}_{18}\text{O}_{54}]$, Nb_2O_5 amorphe, Nb_2O_7 et Nb_2O_5 cristallin suivi par LPIR avec H_2O_2 . Dans le cas de l'hexaniobate, le suivi a été effectué sur deux ajouts, le premier en trait plein et le second en pointillé. Conditions : $\text{K}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$ ($2,15 \cdot 10^{-2}$ M), $\text{K}_{10}\text{Na}_2[\text{H}_2\text{SiNb}_{18}\text{O}_{54}]$ ($7,4 \cdot 10^{-3}$ M), Nb_2O_5 amorphe ($6,4 \cdot 10^{-2}$ M), Nb_2O_7 ($6,8 \cdot 10^{-2}$ M) et Nb_2O_5 cristallin ($6,8 \cdot 10^{-2}$ M) avec H_2O_2 (0,4 M) dans D_2O à pD naturel et $T = 30^\circ\text{C}$ pour les PONbs ou $T = 50^\circ\text{C}$ pour les ONbs.

- **Influence du pH**

L'influence du pD a été étudiée sur les systèmes $\text{H}_2\text{O}_2/\text{K}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{K}_{10}\text{Na}_2[\text{H}_2\text{SiNb}_{18}\text{O}_{54}]$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ amorphe, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Nb}_2\text{O}_7$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ cristallin, et $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Na}_4(\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2)_2\text{H}_6[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$ par LIPR en fixant le pD à l'aide de tampon acétate, phosphate et carbonate à 0,1 M dans D_2O et en ajoutant H_2O_2 (0,4 M). Les quantités de catalyseur ont été ajustées afin d'avoir le même pD, ± 1 , durant toute la réaction pour la concentration de tampon utilisée, certains des catalyseurs ayant tendance à s'auto-tamponner. Les caractéristiques des courbes obtenues sont disponibles dans les **Tableau 6** et **Tableau 12**, respectivement disponibles dans les **parties 3.2.3** et **4.3**.

- **Influence de la température**

L'influence de la température a été étudiée sur les systèmes $\text{H}_2\text{O}_2/\text{K}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{K}_{10}\text{Na}_2[\text{H}_2\text{SiNb}_{18}\text{O}_{54}]$, et $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Na}_4(\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2)_2\text{H}_6[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$ par LIPR en fixant la température dans D_2O et en ajoutant H_2O_2 (0,4 M). La vitesse moyenne de formation de $^1\text{O}_2$, $v_{\text{moy}}(^1\text{O}_2)$, est calculée comme le rapport de la quantité cumulée théorique de $^1\text{O}_2$ produit pendant la réaction sur le temps total de celle-ci. Le tableau suivant (**Tableau 18**) donne les caractéristiques des courbes obtenues.

Tableau 18. Caractéristiques des courbes de luminescence IR de $^1\text{O}_2$ engendré par $\text{K}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$, $\text{K}_{10}\text{Na}_2[\text{H}_2\text{SiNb}_{18}\text{O}_{54}]$, et $\text{Na}_4(\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2)_2\text{H}_6[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$ à différentes températures dans D_2O . Conditions : $\text{K}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$ ($2,15 \cdot 10^{-2}$ M), $\text{K}_{10}\text{Na}_2[\text{H}_2\text{SiNb}_{18}\text{O}_{54}]$ ($7,4 \cdot 10^{-3}$ M) et $\text{Na}_4(\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2)_2\text{H}_6[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$ ($1 \cdot 10^{-2}$ M) avec H_2O_2 (0,4 M) dans des solutions de D_2O , à $T = 30^\circ\text{C}$, 50°C ou 70°C .

Catalyseur	pD _{initial}	pD _{final}	Température (°C)	I _{max} (mV)	Δt (min)	Aire (V.s)	v _{moy} (¹ O ₂) (10 ⁶ M.s ⁻¹)
K₈[Nb₆O₁₉]	11,3	10,0	30	10,4	40	21,8	53,5
	11,2	10,5	50	46,7	10	20,6	214,0
	11,2	11,6	70	134,8	5	15,5	427,9
K₁₀Na₂[H₂SiNb₁₈O₅₄]	11,4	8,5	30	15,6	150	29,2	12,7
	11,2	9,6	50	58,2	40	27,9	47,7
	10,3	9,7	70	171,5	20	25,6	95,5
Na₄(Zn(H₂O)₂)₂H₆[Zn₂Bi^{III}₂(ZnW₉O₃₄)₂]	9,0	7,6	30	3,5	600	80,1	5,5
	7,8	7,1	50	18,7	120	77,9	27,4
	7,3	7,0	70	32	70	68,4	47,0

6.8 Calcul des rendements en $^1\text{O}_2$ par luminescence

- **Détermination des aires de référence par le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Na}_2\text{MoO}_4$**

Les aires de référence ont été calculées par LIPR pour le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Na}_2\text{MoO}_4$ par ajout multiples de H_2O_2 selon le protocole standard dans D_2O et H_2O à 50°C . Les résultats obtenus sont répertoriés dans le **Tableau 7** de la **partie 3.2.5**.

- **Détermination des rendements en $^1\text{O}_2$**

La détermination des rendements et rendements moyens en $^1\text{O}_2$ a été réalisée par LIPR pour la dismutation de H_2O_2 par les catalyseurs à base de Nb (PONbs et ONbs, à l'exception de Nb_2O_5

cristallin) et $\text{Na}_4(\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2)_2\text{H}_6[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$ en solution aqueuse (D_2O , H_2O ou milieu tamponné) à 50 °C, pour de multiples ajouts successifs de H_2O_2 , dans les conditions optimales déterminés précédemment, en solution aqueuse. Le premier ajout est pour l'activation du catalyseur à l'exception de Nb_2O_7 .

Tableau 19. Résultats obtenus lors de la détermination des rendements moyens en $^1\text{O}_2$ pour la dismutation de H_2O_2 par les catalyseurs à base de Nb (PONbs et ONbs) et $\text{Na}_4(\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2)_2\text{H}_6[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$ en solution aqueuse pour de multiples ajouts successifs de H_2O_2 , dans les conditions optimales déterminées précédemment. Conditions : $\text{K}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$ ($2,15 \cdot 10^{-2}$ M, H_2O et D_2O), $\text{K}_{10}\text{Na}_2[\text{H}_2\text{SiNb}_{18}\text{O}_{54}]$ ($7,4 \cdot 10^{-3}$ M, H_2O), Nb_2O_7 ($3,4 \cdot 10^{-2}$ M, tampon acétate 0,1 M, pH = 4,0), Nb_2O_5 amorphe ($3,8 \cdot 10^{-2}$ M, tampon acétate 0,1 M, pH = 4,4) et $\text{Na}_4(\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2)_2\text{H}_6[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$ ($1 \cdot 10^{-2}$ M, H_2O et D_2O) avec plusieurs ajouts successifs de H_2O_2 (0,13 à 0,4 M) à $T = 50$ °C.

Catalyseur	Solvant	T (°C)	H_2O_2 (M)	pD _{initial}	pD _{final}	Δt (min)	Aire (V.s)	Rdt $^1\text{O}_2$ (%)	Rdt _{moy} $^1\text{O}_2$ (%)
$\text{K}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$	D_2O	50	0,13 ^[a]	11,3	-	10	0,6	0,8	-
			0,4	-	-	25	39,3	54,9	-
			0,4	-	-	25	46,4	64,8	65,8
			0,4	-	-	25	46,9	65,5	
			0,4	-	-	25	46,8	65,5	
			0,4	-	10,5	25	48,2	67,3	
$\text{K}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$	D_2O	50	0,13 ^[a]	11,3	-	10	0,4	0,6	-
			0,4	-	-	25	40,4	56,5	-
			0,4	-	-	25	49,5	69,2	69,4
			0,4	-	-	25	49,8	69,6	
			0,4	-	-	25	49,7	69,5	
			0,4	-	10,5	25	49,6	69,3	
$\text{K}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$	H_2O	50	0,4	10,5	-	25	1,15	32,2	-
			0,4	-	-	25	2,36	65,8	65,5
			0,4	-	-	25	2,34	65,4	
			0,4	-	-	25	2,36	65,8	
			0,4	-	-	25	2,36	65,7	
			0,4	-	-	25	2,36	65,9	
			0,4	-	10,3	25	2,30	64,2	
$\text{K}_{10}\text{Na}_2[\text{H}_2\text{SiNb}_{18}\text{O}_{54}]$	H_2O	50	0,4	10,1	-	40	1,31	36,6	-
			0,4	-	-	40	1,98	55,3	57,7
			0,4	-	-	43	2,05	57,3	
			0,4	-	-	45	2,10	58,6	
			0,4	-	-	50	2,08	58,1	
			0,4	-	8,2	55	2,12	59,1	
Nb_2O_7	H_2O Tampon acétate	50	0,4	4,0	-	50	2,20	61,3	
			0,4	-	-	60	2,31	64,3	
			0,4	-	-	80	2,38	66,5	

Nb ₂ O ₅ amorphe	H ₂ O Tampon acétate	50	0,4	-	3,9	125	2,37	66,2	69,4
			0,4	4,4	-	100	2,33	65,0	
			0,4	-	-	100	2,57	71,7	
			0,4	-	-	100	2,43	67,7	
			0,4	-	-	100	2,63	73,3	
			0,4	-	4,4	100	2,49	69,4	
Na ₄ (Zn(H ₂ O) ₂) ₂ H ₆ [Zn ₂ Bi ^{III} ₂ (ZnW ₉ O ₃₄) ₂]	D ₂ O	50	0,4	9,0	-	125	69,7	97,5	98,3
			0,4	-	-	150	70,9	99,2	
			0,4	-	7,3	200	70,4	98,3	
Na ₄ (Zn(H ₂ O) ₂) ₂ H ₆ [Zn ₂ Bi ^{III} ₂ (ZnW ₉ O ₃₄) ₂]	H ₂ O	50	0,4	8,5	-	93	3,30	92,1	97,5
			0,4	-	-	113	3,57	99,5	
			0,4	-	6,8	135	3,61	100,9	

[a] Le premier ajout à 0,13 M de H₂O₂ correspond à un conditionnement pour peroxyd^{er} totalement l'hexaniobate. Cependant, celui-ci s'est montré insuffisant.

6.9 Calcul des rendements par piégeage

Les calculs de γ et de rendement ont été faits à l'aide des Eq. 23, 40, et Eq. 43 (partie 1.4.1 et 4.5.2). Il est préférable d'avoir $\beta/[S_0] < 10$, afin que ¹O₂ réagisse majoritairement avec le substrat au lieu d'être désactivé par le solvant. Pour rappel la valeur de k_r+k_q pour l'AVS est de $4,3 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et son absorbance maximale est à $\lambda = 397 \text{ nm}$.²²³

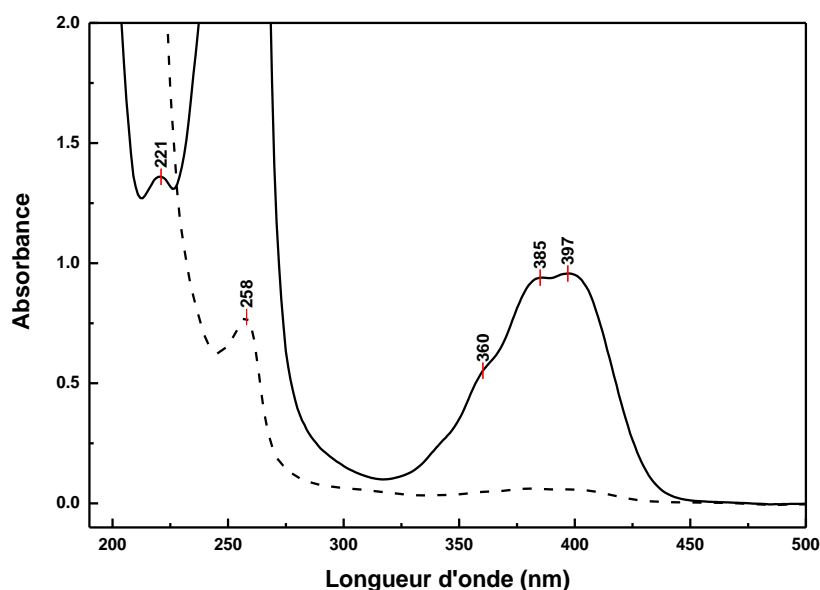


Figure 73. En ligne continue, spectre UV/visible de l'AVS dans l'eau, le maximum d'absorption est à $\lambda = 397 \text{ nm}$. En tiret, spectre UV/visible de l'endoperoxyde, AVSO₂, est caractérisé par aucune bande jusqu'à 500 nm .²²³ Conditions : AVS (10^{-6} M) ou AVSO₂ (10^{-6} M) dans l'eau à $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$.

- Détermination de l'efficacité du capteur, γ , par peroxydation de l'Anthracene-9,10-divinylsulfonate (AVS) par le molybdate de sodium

6,05 mg ($25 \mu\text{mol}$, $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) de Na₂MoO₄·2H₂O et 21,7 mg d'anthracene-9,10-divinylsulfonate ($0,05 \text{ mmol}$, $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) sont dissous dans 10 mL de D₂O ou H₂O à 30 °C conduisant à une solution de couleur

jaune. Le pH ou pD est ajusté à 10 par addition de HCl (0,1 M) ou NaOH (0,1 M). Pour lancer la réaction, 6,17 μL d'eau oxygénée (50 %) (0,1 mmol, 0,01 M) sont introduits sous agitation. La disparition de l'AVS est suivie par spectroscopie UV/visible à 397 nm, et confirmée par RMN ^1H et ^{13}C . Après 120 h, plus de 50 % d'AVS a été converti en endoperoxide, AVSO₂. L'efficacité du capteur, γ , s'est avérée être égale à 0,58.

Tableau 20. Résultats obtenus lors de la détermination de la constante de Foote, γ , pour l'AVS avec Na₂MoO₄ dans H₂O et D₂O. Conditions : AVS (5.10⁻³ M), Na₂MoO₄·2H₂O (2,5.10⁻³M), avec H₂O₂ (50 %, 10 mM), le pH ou pD est ajusté à 10 par addition de HCl (0,1 M) ou NaOH (0,1 M), dans D₂O ou H₂O sous agitation à T = 30 °C pendant 120 h.

Catalyseur	Solvant	A _(397 nm)		pH ou pD		β (M)	k _r /k _q	γ	Rendement ¹ O ₂ (%)
		0 h	120 h	0 h	120 h				
Na ₂ MoO ₄	D ₂ O	0,97	0,50	8,1	8,0	3,77.10 ⁻⁴	1,28	0,56	100
Na ₂ MoO ₄	H ₂ O	0,99	0,76	9,9	7,1	6,64.10 ⁻³	1,51	0,60	100

- **Détermination du rendement en ¹O₂ pour les dérivés du niobium avec activation par peroxydation de l'Anthracene-9,10-divinylsulfonate (AVS)**

13,95 mg (10 μmol , 1,0.10⁻³M) de K₈[Nb₆O₁₉]·12,2H₂O ou 12 mg (3,3 μmol , 3,3.10⁻⁴M) de K₁₀Na₂[H₂SiNb₁₈O₅₄]·21,7H₂O et 21,7 mg d'anthracene-9,10-divinylsulfonate (50 μmol , 5.10⁻³ mol.L⁻¹) sont dissous dans 10 mL de D₂O à 30 °C conduisant à une solution de couleur jaune. Afin d'avoir des systèmes comparables à la luminescence, les catalyseurs ont été activés avec 1,5 et 1 eq de H₂O₂ par atome de Nb pour respectivement K₈[Nb₆O₁₉] et K₁₀Na₂[H₂SiNb₁₈O₅₄]; cet ajustement a été pris en compte dans les calculs. Pour lancer la réaction, pour K₈[Nb₆O₁₉]·12,2H₂O, 17,9 μL d'eau oxygénée (50 %) (0,29 mmol, 0,029 M) et, pour K₁₀Na₂[H₂SiNb₁₈O₅₄]·21,7H₂O, 16,05 μL d'eau oxygénée (50 %) (0,26 mmol, 0,026 M) sont introduits sous agitation. La disparition de l'AVS est suivie par spectroscopie UV/visible à 397 nm, et confirmée par RMN ^1H et ^{13}C . Après 120 h, plus de 75 % d'AVS a été converti en endoperoxyde, AVSO₂, sachant que 24 h suffit pour convertir plus de 70 % d'AVS.

Tableau 21. Résultats obtenus lors de la détermination du rendement en ¹O₂ pour la dismutation de H₂O₂ par les PONbs à l'aide de l'AVS dans D₂O. Conditions : AVS (5.10⁻³ M), K₈[Nb₆O₁₉] (1,0.10⁻³M) ou K₁₀Na₂[H₂SiNb₁₈O₅₄] (3,3.10⁻⁴M), avec H₂O₂ (respectivement 29 mM et 26 mM), dans D₂O sous agitation à T = 30 °C pendant 120 h

Catalyseur	Solvant	A _(397 nm)		pD		β (M)	k _r /k _q	γ	Rendement ¹ O ₂ (%)
		t = 0	t = 120 h	t = 0	t = 120 h				
K ₈ [Nb ₆ O ₁₉]	D ₂ O	0,99	0,19	10,1	7,5	3,56.10 ⁻⁴	1,38	0,58	68,8
K ₁₀ Na ₂ [H ₂ SiNb ₁₈ O ₅₄]	D ₂ O	0,97	0,25	9,7	5,5	3,55.10 ⁻⁴	1,38	0,58	55,9

AVS : RMN ^1H (300 MHz, D₂O, 20 °C) : δ (ppm) = 6,47 (d, 2H, J₁ = 15,88 Hz), 7,50 (d, 2H, J₁ = 15,73 Hz), 7,53 (dd, 4H, J₁ = 6,78 Hz, J₂ = 3,30 Hz), 7,90 (dd, 4H, J₁ = 6,78 Hz, J₂ = 3,21 Hz). RMN ^1H (300 MHz, D₂O avec niobium, 20 °C) : δ (ppm) = 6,74 (d, 2H, J₁ = 15,97 Hz), 7,59 (dd, 4H, J₁ = 6,90 Hz, J₂ = 2,97 Hz), 7,96 (d, 2H, J₁ = 16,18 Hz), 8,14 (dd, 4H, J₁ = 6,78 Hz, J₂ = 3,21 Hz). RMN ^{13}C (75 MHz, D₂O, 20 °C) : δ (ppm) = 125,2, 126,3, 127,7, 128,9, 133,3, 136,0.

AVSO₂ : RMN ^1H (300 MHz, D₂O, 20 °C) : δ (ppm) = 6,89 (d, 2H, J₁ = 15,97 Hz), 7,45 (m, 8H), 7,67 (d, 2H, J₁ = 15,97 Hz). RMN ^{13}C (75 MHz, D₂O, 20 °C) : δ (ppm) = 81,9, 122,6, 128,8, 129,0, 135,4, 137,6.

- **Détermination du rendement en $^1\text{O}_2$ pour $\text{Na}_4(\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2)_2\text{H}_6[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$ par peroxydation de l'Anthracene-9,10-divinylsulfonate (AVS)**

43,8 mg (7,5 μmol , $1,5 \cdot 10^{-3}\text{M}$) de $\text{Na}_4(\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2)_2\text{H}_6[\alpha\text{-Bi}^{\text{III}}_2\text{Zn}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2] \cdot \sim 26\text{H}_2\text{O}$ et 10,85 mg d'anthracene-9,10-divinylsulfonate (25 μmol , $5 \cdot 10^{-3}\text{mol.L}^{-1}$) sont dissous dans 5 mL de D_2O avec 20 μL de NH_3 à 40 °C conduisant à une solution de couleur jaune de pD = 9,8. Pour lancer la réaction, 4,63 μL d'eau oxygénée (50 %) (75 μmol , 15 mM) sont introduits sous agitation. Afin de maintenir le pD à 9,8, on ajoute à 30 min et 90 min 20 μL de NH_3 . La disparition de l'AVS est suivie par spectroscopie UV/visible à 397 nm, et confirmée par RMN ^1H et ^{13}C . Après 2 h, 74 % d'AVS a été converti en endoperoxyde, AVSO_2 .

Tableau 22. Résultats obtenus lors de la détermination du rendement en $^1\text{O}_2$ pour la dismutation de H_2O_2 pour $\text{Na}_4(\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2)_2\text{H}_6[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$ à l'aide de l'AVS dans D_2O . Conditions : AVS ($5 \cdot 10^{-3}\text{M}$), $\text{Na}_4(\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2)_2\text{H}_6[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$ ($1,5 \cdot 10^{-3}\text{M}$), avec H_2O_2 (15 mM) et NH_3 (60 μL), dans D_2O sous agitation à $T = 40\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 2 h.

Catalyseur	Solvant	$A_{(397\text{ nm})}$		pD		β (M)	k_r/k_q	γ	Rendement $^1\text{O}_2$ (%)
		t = 0	t = 2 h	t = 0	t = 2 h				
$\text{Na}_4(\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2)_2\text{H}_6[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$	D_2O	0,94	0,24	9,8	9,9	$3,52 \cdot 10^{-4}$	1,38	0,58	97,2

- **Réaction de compétition entre l'époxydation et la peroxydation de l'acide tiglique**

41,9 mg (30 μmol , $1,5 \cdot 10^{-2}\text{M}$) de $\text{K}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot 12,2\text{H}_2\text{O}$ ou 26,6 mg (90 μmol , $4,5 \cdot 10^{-2}\text{M}$) de $\text{Nb}_2\text{O}_7 \cdot 6,4\text{H}_2\text{O}$ et 20 mg (0,2 mmol, 0,1 M) d'acide tiglique sont dissous dans 1 mL de D_2O ; auquel on ajoute 1mL de tampon acétate, phosphate ou carbonate à 0,1 M (D_2O), ou 1 mL de D_2O . L'ajout de tampon permet d'ajuster le pD à 3, 5, 6 ou 7. Les échantillons sont préchauffée sous agitation à $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$, et à $t = 0$, pour $\text{K}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot 12,2\text{H}_2\text{O}$, 103,7 μL d'eau oxygénée (50 %) (1,68 mmol, 0,84 M, incluant 1 équivalent pour l'activation) et pour $\text{Nb}_2\text{O}_7 \cdot 6,4\text{H}_2\text{O}$, 92.6 μL d'eau oxygénée (50 %) (1,5 mmol, 0,75 M) sont introduits sous agitation. Le milieu réactionnel est analysé par RMN ^1H après 24 h. Les résultats sont disponibles dans le **Tableau 15** en **partie 4.7**.

Acide tiglique : RMN ^1H (300 MHz, D_2O , 20°C) : δ (ppm) = 1,67 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-CH-}$), 1,69 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C-}$), 6,79 (q, 1H, -C=CH-).

Acide 2,3-diméthylloxirane-2-carboxylique : RMN ^1H (300 MHz, D_2O , 20°C) : δ (ppm) = 1,33 (d, 3H, $\text{CH}_3\text{-CH-}$), 1,41 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C-}$), 3,04 (q, 1H, $\text{CH}_3\text{-CH-}$).

Acide 3-hydroperoxy-2-méthylènebutanoïque : RMN ^1H (300 MHz, D_2O , 20°C) : δ (ppm) = 1,31 (d, 3H, $\text{CH}_3\text{-CH-}$), 4,92 (q, 1H, $\text{CH}_3\text{-CH-}$), 5,44 (s, 1H, -C=CH_2), 5,75 (s, 1H, -C=CH_2).

Acide 2,3-dihydroxy-2-méthylbutanoïque : RMN ^1H (300 MHz, D_2O , 20°C) : δ (ppm) = 1,20 (d, 3H, $\text{CH}_3\text{-CH-}$), 1,56 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C-}$), 3,76 (q, 1H, $\text{CH}_3\text{-CH-}$).

7 Références

- (1) Khan, A. U.; Kasha, M. Red Chemiluminescence of Molecular Oxygen in Aqueous Solution. *J. Chem. Phys.* **1963**, *39* (8), 2105–2106.
- (2) Khan, A. U.; Kasha, M. Rotational Structure in the Chemiluminescence Spectrum of Molecular Oxygen in Aqueous Systems. *Nature* **1964**, *204* (4955), 241–243.
- (3) Foote, C. S.; Wexler, S. Olefin Oxidations with Excited Singlet Molecular Oxygen. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86* (18), 3879–3880.
- (4) Schenck, G. O. Zur Theorie der photosensibilisierten Reaktion mit molekularem Sauerstoff. *Naturwissenschaften* **1948**, *35* (1), 28–29.
- (5) Nalimov, V. V.; Mulchenko, B. M. Scientometrics. *Stud. Sci. Process Inf. Mosc. Russ. Sci.* **1969**.
- (6) Wouters, P. Aux Origines de La Scientométrie. *Actes Rech. En Sci. Soc.* **2006**, No. 4, 11–22.
- (7) van Eck, N. J.; Waltman, L. Software Survey: VOSviewer, a Computer Program for Bibliometric Mapping. *Scientometrics* **2010**, *84* (2), 523–538.
- (8) Guo, H.; Qian, H.; Idris, N. M.; Zhang, Y. Singlet Oxygen-Induced Apoptosis of Cancer Cells Using Upconversion Fluorescent Nanoparticles as a Carrier of Photosensitizer. *Nanomedicine Nanotechnol. Biol. Med.* **2010**, *6* (3), 486–495.
- (9) Riethmüller, M.; Burger, N.; Bauer, G. Singlet Oxygen Treatment of Tumor Cells Triggers Extracellular Singlet Oxygen Generation, Catalase Inactivation and Reactivation of Intercellular Apoptosis-Inducing Signaling. *Redox Biol.* **2015**, *6*, 157–168.
- (10) Agostinis, P.; Berg, K.; Cengel, K. A.; Foster, T. H.; Girotti, A. W.; Gollnick, S. O.; Hahn, S. M.; Hamblin, M. R.; Juzeniene, A.; Kessel, D.; et al. Photodynamic Therapy of Cancer: An Update. *CA. Cancer J. Clin.* **2011**, *61* (4), 250–281.
- (11) Jori, G.; Brown, S. B. Photosensitized Inactivation of Microorganisms. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2004**, *3* (5), 403.
- (12) Maisch, T.; Baier, J.; Franz, B.; Maier, M.; Landthaler, M.; Szeimies, R.-M.; Baumler, W. The Role of Singlet Oxygen and Oxygen Concentration in Photodynamic Inactivation of Bacteria. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2007**, *104* (17), 7223–7228.
- (13) García, N. A.; Pajares, A. M.; Bregliani, M. M. Chapter 23. Singlet Oxygen Mediated Photodegradation of Water Contaminants. In *Comprehensive Series in Photochemical & Photobiological Sciences*; Nonell, S., Flors, C., Eds.; Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2016; Vol. 1, pp 447–457.
- (14) Wan, Z.; Mao, H.; Guo, M.; Li, Y.; Zhu, A.; Yang, H.; He, H.; Shen, J.; Zhou, L.; Jiang, Z.; et al. Highly Efficient Hierarchical Micelles Integrating Photothermal Therapy and Singlet Oxygen-Synergized Chemotherapy for Cancer Eradication. *Theranostics* **2014**, *4* (4), 399–411.
- (15) Lv, W.; Xia, H.; Zhang, K. Y.; Chen, Z.; Liu, S.; Huang, W.; Zhao, Q. Photothermal-Triggered Release of Singlet Oxygen from an Endoperoxide-Containing Polymeric Carrier for Killing Cancer Cells. *Mater Horiz* **2017**, *4* (6), 1185–1189.
- (16) Minaev, B. F. Spin-Orbit Coupling Mechanism of Singlet Oxygen A1Δg Quenching by Solvent Vibrations. *Chem. Phys.* **2017**, *483–484*, 84–95.
- (17) Klaper, M.; Fudickar, W.; Linker, T. Role of Distance in Singlet Oxygen Applications: A Model System. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (22), 7024–7029.
- (18) Schweitzer, C.; Schmidt, R. Physical Mechanisms of Generation and Deactivation of Singlet Oxygen. *Chem. Rev.* **2003**, *103* (5), 1685–1758.
- (19) Lewis, G. N. The Magnetism of Oxygen and the Molecule O₄. *J. Am. Chem. Soc.* **1924**, *46* (9), 2027–2032.
- (20) Nardello-Rataj, V.; Alsters, P. L.; Aubry, J.-M. Industrial Prospects for the Chemical and Photochemical Singlet Oxygenation of Organic Compounds. In *Liquid Phase Aerobic Oxidation Catalysis: Industrial Applications and Academic Perspectives*; Stahl, S. S., Alsters, P. L., Eds.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2016; pp 369–395.
- (21) DeRosa, M. C.; Crutchley, R. J. Photosensitized Singlet Oxygen and Its Applications. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *233–234*, 351–371.

- (22) Ghogare, A. A.; Greer, A. Using Singlet Oxygen to Synthesize Natural Products and Drugs. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (17), 9994–10034.
- (23) Aubry, J. M. Search for Singlet Oxygen in the Decomposition of Hydrogen Peroxide by Mineral Compounds in Aqueous Solutions. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107* (21), 5844–5849.
- (24) Adam, W.; Kazakov, D. V.; Kazakov, V. P. Singlet-Oxygen Chemiluminescence in Peroxide Reactions. *Chem. Rev.* **2005**, *105* (9), 3371–3387.
- (25) Goti, A.; Cardona, F. Hydrogen Peroxide in Green Oxidation Reactions: Recent Catalytic Processes. In *Green Chemical Reactions*; Springer, 2008; pp 191–212.
- (26) Caron, L. Microémulsions Oxydantes Polyphasiques: Synthèse et Utilisation de Catalyseurs Amphiphiles Optimaux, Lille 1, 2005.
- (27) Held, A. M.; Hurst, J. K. Ambiguity Associated with Use of Singlet Oxygen Trapping Agents in Myeloperoxidase-Catalyzed Oxidations. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1978**, *81* (3), 878–885.
- (28) Aubry, J.-M.; Pierlot, C.; Rigaudy, J.; Schmidt, R. Reversible Binding of Oxygen to Aromatic Compounds. *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36* (9), 668–675.
- (29) Evans, D. F.; Upton, M. W. Studies on Singlet Oxygen in Aqueous Solution. Part 3. The Decomposition of Peroxy-Acids. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, No. 6, 1151–1153.
- (30) Renirie, R.; Pierlot, C.; Aubry, J.-M.; Hartog, A. F.; Schoemaker, H. E.; Alsters, P. L.; Wever, R. Vanadium Chloroperoxidase as a Catalyst for Hydrogen Peroxide Disproportionation to Singlet Oxygen in Mildly Acidic Aqueous Environment. *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345* (67), 849–858.
- (31) CaMinade, A. M.; Khatib, F. E.; Koenig, M.; Aubry, J. M. Ozonides de Phosphite Source d'oxygène Singulet: Rendement, Mécanisme. *Can. J. Chem.* **1985**, *63* (11), 3203–3209.
- (32) McKeown, E.; Waters, W. A. The Oxidation of Organic Compounds by "Singlet" Oxygen. *J. Chem. Soc. B Phys. Org.* **1966**, 1040–1046.
- (33) Barton, D. H.; Magnus, P. D.; Quinney, J. C. Experiments on the Synthesis of Tetracycline. Part XIII. Oxidation of Ring A Model Phenols to p-Hydroxycyclohexadienones. *J. Chem. Soc. Perkin 1* **1975**, No. 16, 1610–1614.
- (34) Ganglberger, T.; Jary, W. G.; Pöchlauer, P.; Aubry, J.-M.; Nardello, V.; Falk, H. A Chemical (Dark) Source of Singlet Oxygen: Ozone Splitting Promoted by Tin(II) Salts. *Monatshefte Für Chem. Chem. Mon.* **2004**, *135* (5), 501–507.
- (35) Jary, W. G.; Ganglberger, T.; Pöchlauer, P.; Falk, H. Generation of Singlet Oxygen from Ozone Catalysed by Phosphiniferrocenes. *Monatshefte Für Chemie/Chemical Mon.* **2005**, *136* (4), 537–541.
- (36) Catir, M.; Kilic, H.; Nardello-Rataj, V.; Aubry, J.-M.; Kazaz, C. Singlet Oxygen Generation from [Bis(Trifluoroacetoxy)Iodo]Benzene and Hydrogen Peroxide. *J. Org. Chem.* **2009**, *74* (12), 4560–4564.
- (37) Kalay, E.; Kılıç, H.; Catir, M.; Cakici, M.; Kazaz, C. Generation of Singlet Oxygen (1O_2) from Hydrogen Peroxide Decomposition by in Situ Generated Hypervalent Iodoarene Reagents. *Pure Appl. Chem.* **2014**, *86* (6).
- (38) Cheng, X.; Guo, H.; Zhang, Y.; Wu, X.; Liu, Y. Non-Photochemical Production of Singlet Oxygen via Activation of Persulfate by Carbon Nanotubes. *Water Res.* **2017**, *113*, 80–88.
- (39) Aubry, J. M. Search for Singlet Oxygen in the Decomposition of Hydrogen Peroxide by Mineral Compounds in Aqueous Solutions. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107* (21), 5844–5849.
- (40) Nardello, V.; Marko, J.; Vermeersch, G.; Aubry, J. M. 90Mo NMR and Kinetic Studies of Peroxomolybdic Intermediates Involved in the Catalytic Disproportionation of Hydrogen Peroxide by Molybdate Ions. *Inorg. Chem.* **1995**, *34* (20), 4950–4957.
- (41) Nardello, V.; Marko, J.; Vermeersch, G.; Aubry, J. M. ^{183}W NMR Study of Peroxotungstates Involved in the Disproportionation of Hydrogen Peroxide into Singlet Oxygen (1O_2 , $^1\Delta_g$) Catalyzed by Sodium Tungstate in Neutral and Alkaline Water. *Inorg. Chem.* **1998**, *37* (21), 5418–5423.

- (42) Trokiner, A.; Bessière, A.; Thouvenot, R.; Hau, D.; Marko, J.; Nardello, V.; Pierlot, C.; Aubry, J.-M. Solid State and Solution ^{43}Ca NMR of Calcium Peroxides Involved in the Disproportionation of Hydrogen Peroxide by Calcium Hydroxide. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **2004**, *25* (4), 209–215.
- (43) Nardello, V.; Barbillat, J.; Marko, J.; Witte, P. T.; Alsters, P. L.; Aubry, J.-M. Lanthanum (III)-Catalyzed Disproportionation of Hydrogen Peroxide: A Heterogeneous Generator of Singlet Molecular Oxygen— $^1\text{O}_2$ ($1\Delta_g$)—in Near-Neutral Aqueous and Organic Media for Peroxidation of Electron-Rich Substrates. *Chem.-Eur. J.* **2003**, *9* (2), 435–441.
- (44) Pierlot, C.; Nardello, V.; Schrive, J.; Mabile, C.; Barbillat, J.; Sombret, B.; Aubry, J.-M. Calcium Peroxide Diperoxohydrate as a Storable Chemical Generator of Singlet Oxygen for Organic Synthesis. *J. Org. Chem.* **2002**, *67* (8), 2418–2423.
- (45) Aubry, J. M.; Cazin, B. Chemical Sources of Singlet Oxygen. 2. Quantitative Generation of Singlet Oxygen from Hydrogen Peroxide Disproportionation Catalyzed by Molybdate Ions. *Inorg. Chem.* **1988**, *27* (12), 2013–2014.
- (46) Alsters, P. L.; Jary, W.; Nardello-Rataj, V.; Aubry, J.-M. “Dark” Singlet Oxygenation of β -Citronellol: A Key Step in the Manufacture of Rose Oxide. *Org. Process Res. Dev.* **2010**, *14* (1), 259–262.
- (47) Pierlot, C.; Rataj, V.; Aubry, J.-M. Chapter 3. Water-Soluble Carriers of Singlet Oxygen for Biological Media. In *Comprehensive Series in Photochemical & Photobiological Sciences*; Nonell, S., Flors, C., Eds.; Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2016; Vol. 1, pp 47–73.
- (48) Clennan, E. L. New Mechanistic and Synthetic Aspects of Singlet Oxygen Chemistry. *Tetrahedron* **2000**, *56* (47), 9151–9179.
- (49) Griesbeck, A. G.; Oelgemöller, M.; Ghetti, F. *CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology*; CRC press, 2012; Vol. 1.
- (50) Clennan, E. L. Chapter 18. Overview of the Chemical Reactions of Singlet Oxygen. In *Comprehensive Series in Photochemical & Photobiological Sciences*; Nonell, S., Flors, C., Eds.; Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2016; Vol. 1, pp 351–367.
- (51) Prein, M.; Adam, W. The Schenck Ene Reaction: Diastereoselective Oxyfunctionalization with Singlet Oxygen in Synthetic Applications. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35* (5), 477–494.
- (52) Schenck, G. O.; Eggert, H.; Denk, W. Photochemische Reaktionen III. Über Die Bildung von Hydroperoxyden Bei Photosensibilisierten Reaktionen von O_2 Mit Geeigneten Akzeptoren, Insbesondere Mit A-und B-Pinen. *Eur. J. Org. Chem.* **1953**, *584* (1), 177–198.
- (53) Rappoport, Z. *The Chemistry of Peroxides, Parts 1 and 2*; John Wiley & Sons, 2007; Vol. 168.
- (54) Ohloff, G. Singlet Oxygen: A Reagent in Organic Synthesis. *Pure Appl. Chem.* **1975**, *43* (Copyright (C) 2015 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.), 481–502.
- (55) Clennan, E. L.; Pace, A. Advances in Singlet Oxygen Chemistry. *Tetrahedron* **2005**, *61* (28), 6665–6691.
- (56) Sagadevan, A.; Hwang, K. C.; Su, M.-D. Singlet Oxygen-Mediated Selective C–H Bond Hydroperoxidation of Ethereal Hydrocarbons. *Nat. Commun.* **2017**, *8* (1).
- (57) Gunther; Schenck, O.; Ziegler, K. Die Synthese des Ascaridols. *Naturwissenschaften* **1944**, *32* (14–26), 157–157.
- (58) Rojahn, W.; Warnecke, H. U. Die Photosensibilisierte Sauerstoffübertragung—Eine Methode Zur Herstellung Hochwertiger Riechstoffe. *Dragoco-Rep.* **1980**, *27*, 159–164.
- (59) Ohloff, G.; Klein, E.; Schenck, G. O. Darstellung von „Rosenoxyden“ □ Und Anderen Hydropyran-Derivaten Über Photohydroperoxyde. *Angew. Chem.* **1961**, *73* (16), 578–578.
- (60) Gerhard, S.; Gunther, O. *Cyclic 5-and 6-Membered Ethers*; Google Patents, 1966.
- (61) Erich, K.; Gunther, O.; Otto, S. G. *Mixtures of Oxygenated Acyclic Terpenes*; Google Patents, 1968.
- (62) Wang, Z.; Yang, L.; Yang, X.; Zhang, X. Advances in the Chemical Synthesis of Artemisinin. *Synth. Commun.* **2014**, *44* (14), 1987–2003.

- (63) Turconi, J.; Griolet, F.; Guevel, R.; Oddon, G.; Villa, R.; Geatti, A.; Hvala, M.; Rossen, K.; Göller, R.; Burgard, A. Semisynthetic Artemisinin, the Chemical Path to Industrial Production. *Org. Process Res. Dev.* **2014**, *18* (3), 417–422.
- (64) Hock Rearrangement: (Hock Cleavage). In *Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2010.
- (65) Chen, H.-J.; Han, W.-B.; Hao, H.-D.; Wu, Y. A Facile and Scalable Synthesis of Qinghaosu (Artemisinin). *Tetrahedron* **2013**, *69* (3), 1112–1114.
- (66) *Photochemical Processes in Continuous-Flow Reactors: From Engineering Principles to Chemical Applications*; Noël, T., Ed.; World Scientific: New Jersey, 2017.
- (67) Peplow, M. Synthetic Biology's First Malaria Drug Meets Market Resistance. *Nature* **2016**, *530* (7591), 389–390.
- (68) Jockusch, S.; Turro, N. J.; Thompson, E. K.; Gouterman, M.; Callis, J. B.; Khalil, G. E. Singlet Molecular Oxygen by Direct Excitation. *Photochem Photobiol Sci* **2008**, *7* (2), 235–239.
- (69) Krasnovsky, A. A.; Neverov, K. V. Photoinduced Dimol Luminescence of Singlet Molecular Oxygen in Solutions of Photosensitizers. *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *167* (6), 591–596.
- (70) *Singlet Oxygen, UV-A, and Ozone*; Packer, L., Ed.; Methods in enzymology; Acad. Press: San Diego, Calif., 2000.
- (71) Nonell, S.; Flors, C. Overview of Detection Methods. **2016**.
- (72) Wilkinson, F.; Helman, W. P.; Ross, A. B. Rate Constants for the Decay and Reactions of the Lowest Electronically Excited Singlet State of Molecular Oxygen in Solution. An Expanded and Revised Compilation. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1995**, *24* (2), 663–677.
- (73) Ogilby, P. R. Singlet Oxygen: There Is Indeed Something New under the Sun. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39* (8), 3181.
- (74) Boix-Garriga, E.; Rodríguez-Amigo, B.; Planas, O.; Nonell, S. Chapter 2. Properties of Singlet Oxygen. In *Comprehensive Series in Photochemical & Photobiological Sciences*; Nonell, S., Flors, C., Eds.; Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2016; Vol. 1, pp 23–46.
- (75) Boehme, K.; Brauer, H. D. Generation of Singlet Oxygen from Hydrogen Peroxide Disproportionation Catalyzed by Molybdate Ions. *Inorg. Chem.* **1992**, *31* (16), 3468–3471.
- (76) Pierlot, C.; Barbillat, J.; Nardello-Rataj, V.; Mathieu, D.; Sergent, M.; Marko, J.; Aubry, J.-M. Optimisation of the Chemical Generation of Singlet Oxygen (1O_2 , $1\Delta_g$) from the Hydrogen Peroxide–Lanthanum(III) Catalytic System Using an Improved NIR Spectrometer. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2009**, *8* (7), 1024.
- (77) Wu, H.; Song, Q.; Ran, G.; Lu, X.; Xu, B. Recent Developments in the Detection of Singlet Oxygen with Molecular Spectroscopic Methods. *TrAC Trends Anal. Chem.* **2011**, *30* (1), 133–141.
- (78) Mizumoto, I.; Oguma, H.; Yoshi, Y. Highly Sensitive Singlet Oxygen Spectroscopic System Using InGaAs PIN Photodiode. In *Developments in Near-Infrared Spectroscopy*; Kyprianidis, K. G., Skvaril, J., Eds.; InTech, 2017.
- (79) Arnaoutakis, G.; Gakamsky, A.; Nather, D.; Fenske, R. Detection of Singlet Oxygen. Edinburch Instruments 2015.
- (80) Schmidt, R.; Afshari, E. Comment on “Effect of Solvent on the Phosphorescence Rate Constant of Singlet Molecular Oxygen ($1\Delta_g$).” *J. Phys. Chem.* **1990**, *94* (10), 4377–4378.
- (81) Merkel, P. B.; Nilsson, R.; Kearns, D. R. Deuterium Effects on Singlet Oxygen Lifetimes in Solutions. New Test of Singlet Oxygen Reactions. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94* (3), 1030–1031.
- (82) Hatchett, C. An Analysis of a Mineral Substance from North America, Containing a Metal Hitherto Unknown. *Abstr. Pap. Print. Philos. Trans. R. Soc. Lond.* **1832**, *1*, 67–68.
- (83) Rose, H. Ueber die Zusammensetzung der Tantalite und ein im Tantalite von Baiern enthaltenes neues Metall. *Ann. Phys. Chem.* **1844**, *139* (10), 317–341.
- (84) Rayner-Canham, G.; Zheng, Z. Naming Elements after Scientists: An Account of a Controversy. *Found. Chem.* **2008**, *10* (1), 13–18.
- (85) Haynes, W. M.; Lide, D. R.; Bruno, T. J. *CRC Handbook of Chemistry and Physics: A Ready-Reference Book of Chemical and Physical Data.*; 2017.

- (86) Arpini, B.; Andrade Bartolomeu, A.; Andrade, C.; da Silva-Filho, L.; Lacerda, V. Recent Advances in Using Niobium Compounds as Catalysts in Organic Chemistry. *Curr. Org. Synth.* **2015**, *12* (5), 570–583.
- (87) P. Christmann, J-M. Angel, L. Bailly, F. Barthélémy, G. Benhamou, M. Billa, P. Gentilhomme, C. Hocquard, F. Maldan, B. Martel-Jantin, J. Monthel. Panorama Mondial 2010 Du Marché Du Niobium, BRGM/RP 60579-FR, Décembre 2011. Compagnie Européenne d'Intelligence Stratégique (CEIS) December 2011.
- (88) USGS Minerals Information: Niobium (Columbium) and Tantalum <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/niobium/> (accessed Nov 27, 2017).
- (89) Applications - CBMM <http://www.cbmm.com.br/en/pages/applications.aspx> (accessed Nov 22, 2017).
- (90) Le niobium et ses propriétés métallurgiques Niobec <http://niobec.com/a-propos/niobium/> (accessed Nov 22, 2017).
- (91) Nowak, I.; Ziolk, M. Niobium Compounds: Preparation, Characterization, and Application in Heterogeneous Catalysis. *Chem. Rev.* **1999**, *99* (12), 3603–3624.
- (92) Berzelius, J. J. Beitrag zur näheren Kenntniss des Molybdäns. *Ann. Phys.* **1826**, *82* (4), 369–392.
- (93) Pope, M. T.; Müller, A. Polyoxometalate Chemistry: An Old Field with New Dimensions in Several Disciplines. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30* (1), 34–48.
- (94) Long, D.-L.; Tsunashima, R.; Cronin, L. Polyoxometalates: Building Blocks for Functional Nanoscale Systems. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49* (10), 1736–1758.
- (95) Katsoulis, D. E. A Survey of Applications of Polyoxometalates. *Chem. Rev.* **1998**, *98* (1), 359–388.
- (96) Lindquist, I. The Structure of the Hexaniobate Ion in $7\text{Na}_2\text{O}\cdot 6\text{Nb}_2\text{O}_5\cdot 32\text{H}_2\text{O}$. *Ark Kemi* **1953**, *5*, 247–252.
- (97) Nyman, M. Polyoxoniobate Chemistry in the 21st Century. *Dalton Trans.* **2011**, *40* (32), 8049.
- (98) Nyman, M.; Alam, T. M.; Bonhomme, F.; Rodriguez, M. A.; Frazer, C. S.; Welk, M. E. Solid-State Structures and Solution Behavior of Alkali Salts of the $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ Lindqvist Ion. *J. Clust. Sci.* **2006**, *17* (2), 197–219.
- (99) Graeber, E. J.; Morosin, B. The Molecular Configuration of the Decaniobate Ion ($\text{Nb}_{17}\text{O}_{28}^{6-}$). *Acta Crystallogr. B* **1977**, *33* (7), 2137–2143.
- (100) Villa, E. M.; Ohlin, C. A.; Balogh, E.; Anderson, T. M.; Nyman, M. D.; Casey, W. H. Reaction Dynamics of the Decaniobate Ion $[\text{H}_x\text{Nb}_{10}\text{O}_{28}]^{(6-x)-}$ in Water. *Angew. Chem.* **2008**, *120* (26), 4922–4924.
- (101) Niu, J.; Ma, P.; Niu, H.; Li, J.; Zhao, J.; Song, Y.; Wang, J. Giant Polyniobate Clusters Based on $[\text{Nb}_7\text{O}_{22}]^{9-}$ Units Derived from a Nb_6O_{19} Precursor. *Chem. - Eur. J.* **2007**, *13* (31), 8739–8748.
- (102) Bontchev, R. P.; Nyman, M. Evolution of Polyoxoniobate Cluster Anions. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45* (40), 6670–6672.
- (103) Tsunashima, R.; Long, D.-L.; Miras, H. N.; Gabb, D.; Pradeep, C. P.; Cronin, L. The Construction of High-Nuclearity Isopolyoxoniobates with Pentagonal Building Blocks: $[\text{HNb}_7\text{O}_{76}]^{16-}$ and $[\text{H}_{10}\text{Nb}_{31}\text{O}_{93}(\text{CO}_3)]^{23-}$. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49* (1), 113–116.
- (104) Huang, P.; Qin, C.; Su, Z.-M.; Xing, Y.; Wang, X.-L.; Shao, K.-Z.; Lan, Y.-Q.; Wang, E.-B. Self-Assembly and Photocatalytic Properties of Polyoxoniobates: $\{\text{Nb}_{24}\text{O}_{72}\}$, $\{\text{Nb}_{32}\text{O}_{96}\}$, and $\{\text{K}_{12}\text{Nb}_{96}\text{O}_{288}\}$ Clusters. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (34), 14004–14010.
- (105) Nyman, M. A General Synthetic Procedure for Heteropolyniobates. *Science* **2002**, *297* (5583), 996–998.
- (106) Nyman, M.; Bonhomme, F.; Alam, T. M.; Parise, J. B.; Vaughan, G. M. B. $[\text{SiNb}_{12}\text{O}_{40}]^{16-}$ and $[\text{GeNb}_{12}\text{O}_{40}]^{16-}$: Highly Charged Keggin Ions with Sticky Surfaces. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43* (21), 2787–2792.

- (107) Bonhomme, F.; Larentzos, J. P.; Alam, T. M.; Maginn, E. J.; Nyman, M. Synthesis, Structural Characterization, and Molecular Modeling of Dodecaniobate Keggin Chain Materials. *Inorg. Chem.* **2005**, *44* (6), 1774–1785.
- (108) Nyman, M.; Celestian, A. J.; Parise, J. B.; Holland, G. P.; Alam, T. M. Solid-State Structural Characterization of a Rigid Framework of Lacunary Heteropolyniobates. *Inorg. Chem.* **2006**, *45* (3), 1043–1052.
- (109) Nyman, M.; Larentzos, J. P.; Maginn, E. J.; Welk, M. E.; Ingersoll, D.; Park, H.; Parise, J. B.; Bull, I.; Bonhomme, F. Experimental and Theoretical Methods to Investigate Extraframework Species in a Layered Material of Dodecaniobate Anions. *Inorg. Chem.* **2007**, *46* (6), 2067–2079.
- (110) Johnson, R. L.; Villa, E. M.; Ohlin, C. A.; Rustad, J. R.; Casey, W. H. 17O NMR and Computational Study of a Tetrasiliconiobate Ion, $[H_{2+x}Si_4Nb_{16}O_{56}](14-x)^-$. *Chem. - Eur. J.* **2011**, *17* (34), 9359–9367.
- (111) Hou, Y.; Alam, T. M.; Rodriguez, M. A.; Nyman, M. Aqueous Compatibility of Group IIIA Monomers and Nb-Polyoxoanions. *Chem. Commun.* **2012**, *48* (48), 6004.
- (112) Hou, Y.; Nyman, M.; Rodriguez, M. A. Soluble Heteropolyniobates from the Bottom of Group IA. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50* (52), 12514–12517.
- (113) Son, J.-H.; Ohlin, C. A.; Casey, W. H. A New Class of Soluble and Stable Transition-Metal-Substituted Polyoxoniobate: $[Cr_2(OH)_4Nb_{10}O_{30}]^{8-}$. *Dalton Trans.* **2012**, *41* (41), 12674.
- (114) Son, J.-H.; Casey, W. H. A Decatungstate-Type Polyoxoniobate with Centered Manganese: $[H_2MnIVNb_{10}O_{32}]^{8-}$ as a Soluble Tetramethylammonium Salt. *Dalton Trans.* **2013**, *42* (37), 13339.
- (115) Son, J.-H.; Wang, J.; Casey, W. H. Structure, Stability and Photocatalytic H_2 Production by Cr-, Mn-, Fe-, Co-, and Ni-Substituted Decaniobate Clusters. *Dalton Trans.* **2014**, *43* (48), 17928–17933.
- (116) Son, J.-H.; Ohlin, C. A.; Johnson, R. L.; Yu, P.; Casey, W. H. A Soluble Phosphorus-Centered Keggin Polyoxoniobate with Bicapping Vanadyl Groups. *Chem. - Eur. J.* **2013**, *19* (16), 5191–5197.
- (117) Son, J.-H.; Casey, W. H. A New Keggin-like Niobium-Phosphate Cluster That Reacts Reversibly with Hydrogen Peroxide. *Chem Commun* **2015**, *51* (64), 12744–12747.
- (118) Son, J.-H.; Park, D.-H.; Keszler, D. A.; Casey, W. H. Acid-Stable Peroxonioobophosphate Clusters To Make Patterned Films. *Chem. - Eur. J.* **2015**, *21* (18), 6727–6731.
- (119) Wu, H.-L.; Zhang, Z.-M.; Li, Y.-G.; Wang, X.-L.; Wang, E.-B. Recent Progress in Polyoxoniobates Decorated and Stabilized via Transition Metal Cations or Clusters. *CrystEngComm* **2015**, *17* (33), 6261–6268.
- (120) Tanabe, K. Catalytic Application of Niobium Compounds. *Catal. Today* **2003**, *78* (1), 65–77.
- (121) Wachs, I. E.; Jehng, J.-M.; Deo, G.; Hu, H.; Arora, N. Redox Properties of Niobium Oxide Catalysts. *Catal. Today* **1996**, *28* (1–2), 199–205.
- (122) Morikawa, A.; Togashi, A. Stability of Niobium Oxide Catalyst Activity Emerging in Reductive Medium. *Catal. Today* **1993**, *16* (3–4), 333–339.
- (123) Lewandowska, A.; Banares, M. In Situ TPR/TPO-Raman Studies of Dispersed and Nano-Scaled Mixed V-Nb Oxides on Alumina. *Catal. Today* **2006**, *118* (3–4), 323–331.
- (124) Heracleous, E.; Lemonidou, A. Ni-Nb-O Mixed Oxides as Highly Active and Selective Catalysts for Ethene Production via Ethane Oxidative Dehydrogenation. Part II: Mechanistic Aspects and Kinetic Modeling. *J. Catal.* **2006**, *237* (1), 175–189.
- (125) Korovchenko, P.; Shiju, N. R.; Dozier, A. K.; Graham, U. M.; Guerrero-Pérez, M. O.; Gulians, V. V. M1 to M2 Phase Transformation and Phase Cooperation in Bulk Mixed Metal Mo-V-M-O (M=Te, Nb) Catalysts for Selective Ammoxidation of Propane. *Top. Catal.* **2008**, *50* (1–4), 43–51.
- (126) Guerrero-Pérez, M. O.; Bañares, M. A. Niobium as Promoting Agent for Selective Oxidation Reactions. *Catal. Today* **2009**, *142* (3–4), 245–251.

- (127) Datka, J. Acidic Properties of Supported Niobium Oxide Catalysts: An Infrared Spectroscopy Investigation. *J. Catal.* **1992**, *135* (1), 186–199.
- (128) Andrade, K. Z.; Rocha, R. O. Recent Applications of Niobium Catalysts in Organic Synthesis. *Mini-Rev. Org. Chem.* **2006**, *3* (4), 271–280.
- (129) Nowak, I. Frontiers in Mesoporous Molecular Sieves Containing Niobium: From Model Materials to Catalysts. *Catal. Today* **2012**, *192* (1), 80–88.
- (130) Ziolk, M.; Sobczak, I. The Role of Niobium Component in Heterogeneous Catalysts. *Catal. Today* **2017**, *285*, 211–225.
- (131) Kinnan, M. K.; Creasy, W. R.; Fullmer, L. B.; Schreuder-Gibson, H. L.; Nyman, M. Nerve Agent Degradation with Polyoxoniobates. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014* (14), 2361–2367.
- (132) Chapleski, R. C.; Musae, D. G.; Hill, C. L.; Troya, D. Reaction Mechanism of Nerve-Agent Hydrolysis with the Cs₈Nb₆O₁₉ Lindqvist Hexaniobate Catalyst. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (30), 16822–16830.
- (133) Dong, J.; Hu, J.; Chi, Y.; Lin, Z.; Zou, B.; Yang, S.; Hill, C. L.; Hu, C. A Polyoxoniobate-Polyoxovanadate Double-Anion Catalyst for Simultaneous Oxidative and Hydrolytic Decontamination of Chemical Warfare Agent Simulants. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56* (16), 4473–4477.
- (134) Li, X.; Dong, J.; Liu, H.; Sun, X.; Chi, Y.; Hu, C. Recoverable Amphiphilic Polyoxoniobates Catalyzing Oxidative and Hydrolytic Decontamination of Chemical Warfare Agent Simulants in Emulsion. *J. Hazard. Mater.* **2018**, *344*, 994–999.
- (135) Liu, C.; Xu, H.; Li, H.; Liu, L.; Xu, L.; Ye, Z. Efficient Degradation of Methylene Blue Dye by Catalytic Oxidation Using the Na₈Nb₆O₁₉·13H₂O/H₂O₂ System. *Korean J. Chem. Eng.* **2011**, *28* (4), 1126–1132.
- (136) Li, L.; Niu, Y.; Dong, K.; Ma, P.; Zhang, C.; Niu, J.; Wang, J. A Ni-Containing Decaniobate Incorporating Organic Ligands: Synthesis, Structure, and Catalysis for Allylic Alcohol Epoxidation. *RSC Adv.* **2017**, *7* (46), 28696–28701.
- (137) Son, J.-H.; Wang, J.; Osterloh, F. E.; Yu, P.; Casey, W. H. A Tellurium-Substituted Lindqvist-Type Polyoxoniobate Showing High H₂ Evolution Catalyzed by Tellurium Nanowires via Photodecomposition. *Chem Commun* **2014**, *50* (7), 836–838.
- (138) Wang, Z.-L.; Tan, H.-Q.; Chen, W.-L.; Li, Y.-G.; Wang, E.-B. A Copper(II)-Ethylenediamine Modified Polyoxoniobate with Photocatalytic H₂ Evolution Activity under Visible Light Irradiation. *Dalton Trans.* **2012**, *41* (33), 9882.
- (139) Ye, Y.; Chen, C.; Feng, H.; Zhou, J.; Ma, J.; Chen, J.; Yuan, J.; Kong, L.; Qian, Z. Visible Photoluminescence of Polyoxoniobates in Aqueous Solution and Their High Electrocatalytic Activities for Water Oxidation. *Open J. Inorg. Chem.* **2013**, *03* (03), 59–69.
- (140) Swaan, H. M.; Li, Y.; Seshan, K.; Van Ommen, J. G.; Ross, J. R. H. The Oxidative Coupling of Methane and the Oxidative Dehydrogenation of Ethane over a Niobium Promoted Lithium Doped Magnesium Oxide Catalyst. *Catal. Today* **1993**, *16* (3–4), 537–546.
- (141) Botella, P.; Nieto, J. L.; Dejoz, A.; Vázquez, M. I.; Martínez-Arias, A. Mo–V–Nb Mixed Oxides as Catalysts in the Selective Oxidation of Ethane. *Catal. Today* **2003**, *78* (1), 507–512.
- (142) Roussel, M.; Bouchard, M.; Karim, K.; Al-Sayari, S.; Bordes-Richard, E. MoVO-Based Catalysts for the Oxidation of Ethane to Ethylene and Acetic Acid. *Appl. Catal. Gen.* **2006**, *308*, 62–74.
- (143) Niobium-Doped Vanadium/Phosphorus Mixed Oxide Catalyst.
- (144) Ziolk, M.; Decyk, P.; Sobczak, I.; Trejda, M.; Florek, J.; Klimas, H. G. W.; Wojtaszek, A. Catalytic Performance of Niobium Species in Crystalline and Amorphous Solids—Gas and Liquid Phase Oxidation. *Appl. Catal. Gen.* **2011**, *391* (1–2), 194–204.
- (145) Guerrero-Pérez, M. O.; Bañares, M. A. New Reaction: Conversion of Glycerol into Acrylonitrile. *ChemSusChem* **2008**, *1* (6), 511–513.
- (146) Pengpanich, S.; Meeyoo, V.; Rirkosomboon, T.; Schwank, J. The Effect of Nb Loading on Catalytic Properties of Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ Catalyst for Methane Partial Oxidation. *J. Nat. Gas Chem.* **2007**, *16* (3), 227–234.

- (147) Ziolek, M. Niobium-Containing Catalysts—the State of the Art. *Catal. Today* **2003**, *78* (1), 47–64.
- (148) Turco, R.; Aronne, A.; Carniti, P.; Gervasini, A.; Minieri, L.; Pernice, P.; Tesser, R.; Vitiello, R.; Di Serio, M. Influence of Preparation Methods and Structure of Niobium Oxide-Based Catalysts in the Epoxidation Reaction. *Catal. Today* **2015**, *254*, 99–103.
- (149) Nowak, I.; Kilos, B.; Ziolek, M.; Lewandowska, A. Epoxidation of Cyclohexene on Nb-Containing Meso- and Macroporous Materials. *Catal. Today* **2003**, *78* (1), 487–498.
- (150) Somma, F.; Strukul, G. Niobium Containing Micro-, Meso- and Macroporous Silica Materials as Catalysts for the Epoxidation of Olefins with Hydrogen Peroxide. *Catal. Lett.* **2006**, *107* (1–2), 73–81.
- (151) Feliczak-Guzik, A.; Wawrzyńczak, A.; Nowak, I. Selective Catalytic Oxidations of Cyclohexene, Thioether and Geraniol with Hydrogen Peroxide. Sensitivity to the Structure of Mesoporous Niobosilicates. *Microporous Mesoporous Mater.* **2015**, *202*, 80–89.
- (152) Somma, F.; Puppinato, A.; Strukul, G. Niobia–Silica Aerogel Mixed Oxide Catalysts: Effects of the Niobium Content, the Calcination Temperature and the Surface Hydrophilicity on the Epoxidation of Olefins with Hydrogen Peroxide. *Appl. Catal. Gen.* **2006**, *309* (1), 115–121.
- (153) Aronne, A.; Turco, M.; Bagnasco, G.; Ramis, G.; Santacesaria, E.; Di Serio, M.; Marenna, E.; Bevilacqua, M.; Cammarano, C.; Fanelli, E. Gel Derived Niobium–Silicon Mixed Oxides: Characterization and Catalytic Activity for Cyclooctene Epoxidation. *Appl. Catal. Gen.* **2008**, *347* (2), 179–185.
- (154) Yan, W.; Ramanathan, A.; Patel, P. D.; Maiti, S. K.; Laird, B. B.; Thompson, W. H.; Subramaniam, B. Mechanistic Insights for Enhancing Activity and Stability of Nb-Incorporated Silicates for Selective Ethylene Epoxidation. *J. Catal.* **2016**, *336*, 75–84.
- (155) Ramanathan, A.; Zhu, H.; Maheswari, R.; Thapa, P. S.; Subramaniam, B. Comparative Study of Nb-Incorporated Cubic Mesoporous Silicates as Epoxidation Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, *54* (16), 4236–4242.
- (156) Ziolek, M.; Sobczak, I.; Decyk, P.; Wolski, L. The Ability of Nb₂O₅ and Ta₂O₅ to Generate Active Oxygen in Contact with Hydrogen Peroxide. *Catal. Commun.* **2013**, *37*, 85–91.
- (157) Kaiser, C. R.; Abdel-Rehim, M. A.; Machado, M. C. S.; Souza, E. L. T.; Lachter, E. R. Catalytic Behavior of Niobium(v)–Tetraphenylporphyrin in the Oxidation of Cyclohexene with Hydrogen Peroxide Evaluated by ¹H NMR Spectroscopy. *J. Chem. Res.* **1998**, No. 11, 708–709.
- (158) Passoni, L. C.; Siddiqui, M. R. H.; Steiner, A.; Kozhevnikov, I. V. Niobium Peroxo Compounds as Catalysts for Liquid-Phase Oxidation with Hydrogen Peroxide. *J. Mol. Catal. Chem.* **2000**, *153* (1–2), 103–108.
- (159) Gallo, J.; Pastore, H.; Schuchardt, U. Silylation of [Nb]-MCM-41 as an Efficient Tool to Improve Epoxidation Activity and Selectivity. *J. Catal.* **2006**, *243* (1), 57–63.
- (160) Nowak, I.; Jaroniec, M. “Hard” vs. “Soft” Templating Synthesis of Mesoporous Nb₂O₅ Catalysts for Oxidation Reactions. *Top. Catal.* **2008**, *49* (3–4), 193–203.
- (161) Feliczak-Guzik, A.; Nowak, I. Mesoporous Niobosilicates Serving as Catalysts for Synthesis of Fragrances. *Catal. Today* **2009**, *142* (3–4), 288–292.
- (162) Coelho, J. V.; Oliveira, L. C. A.; Moura, F. C. C.; de Souza, P. P.; Silva, C. A.; Batista, K. B.; Silva, M. J. da. β-Pinene Oxidation by Hydrogen Peroxide Catalyzed by Modified Niobium-MCM. *Appl. Catal. Gen.* **2012**, *419–420*, 215–220.
- (163) Chagas, P.; Oliveira, H. S.; Mambrini, R.; Le Hyaric, M.; de Almeida, M. V.; Oliveira, L. C. A. A Novel Hydrophobic Niobium Oxyhydroxide as Catalyst: Selective Cyclohexene Oxidation to Epoxide. *Appl. Catal. Gen.* **2013**, *454*, 88–92.
- (164) Tiozzo, C.; Bisio, C.; Carniato, F.; Guidotti, M. Grafted Non-Ordered Niobium-Silica Materials: Versatile Catalysts for the Selective Epoxidation of Various Unsaturated Fine Chemicals. *Catal. Today* **2014**, *235*, 49–57.
- (165) Tiozzo, C.; Palumbo, C.; Psaro, R.; Bisio, C.; Carniato, F.; Gervasini, A.; Carniti, P.; Guidotti, M. The Stability of Niobium-Silica Catalysts in Repeated Liquid-Phase Epoxidation Tests: A

- Comparative Evaluation of in-Framework and Grafted Mixed Oxides. *Inorganica Chim. Acta* **2015**, *431*, 190–196.
- (166) Ramanathan, A.; Maheswari, R.; Subramaniam, B. Facile Styrene Epoxidation with H₂O₂ over Novel Niobium Containing Cage Type Mesoporous Silicate, Nb-KIT-5. *Top. Catal.* **2015**, *58* (4–6), 314–324.
- (167) Ivanchikova, I. D.; Maksimchuk, N. V.; Skobelev, I. Y.; Kaichev, V. V.; Kholdeeva, O. A. Mesoporous Niobium-Silicates Prepared by Evaporation-Induced Self-Assembly as Catalysts for Selective Oxidations with Aqueous H₂O₂. *J. Catal.* **2015**, *332*, 138–148.
- (168) Ahn, S.; Thornburg, N. E.; Li, Z.; Wang, T. C.; Gallington, L. C.; Chapman, K. W.; Notestein, J. M.; Hupp, J. T.; Farha, O. K. Stable Metal–Organic Framework-Supported Niobium Catalysts. *Inorg. Chem.* **2016**, *55* (22), 11954–11961.
- (169) Thornburg, N. E.; Nauert, S. L.; Thompson, A. B.; Notestein, J. M. Synthesis–Structure–Function Relationships of Silica-Supported Niobium(V) Catalysts for Alkene Epoxidation with H₂O₂. *ACS Catal.* **2016**, *6* (9), 6124–6134.
- (170) Droege, M. W.; Finke, R. G. A Novel Triperoxyniobium-Containing Polyoxoanion, SiW₉(NbO₂)₃O₃₇₇–: Synthesis, Characterization, Catalytic Allylic Epoxidations with H₂O₂ and Preliminary Kinetic Studies. *J. Mol. Catal.* **1991**, *69* (3), 323–338.
- (171) Egami, H.; Katsuki, T. Nb(Salan)-Catalyzed Asymmetric Epoxidation of Allylic Alcohols with Hydrogen Peroxide. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47* (28), 5171–5174.
- (172) Marin-Astorga, N.; J Martinez, J.; N Suarez, D.; Cubillos, J.; Rojas, H.; A Ortiz, C. Nb₂O₅ as Heterogeneous Catalysts for the Selective Oxidation of Geraniol. *Curr. Org. Chem.* **2012**, *16* (23), 2797–2801.
- (173) Marin-Astorga, N.; Martinez, J. J.; Borda, G.; Cubillos, J.; Suarez, D. N.; Rojas, H. Control of the Chemoselectivity in the Oxidation of Geraniol Over Lanthanum, Titanium and Niobium Catalysts Supported on Mesoporous Silica MCM-41. *Top. Catal.* **2012**, *55* (7–10), 620–624.
- (174) Chen, C.; Zhao, X.; Chen, J.; Hua, L.; Zhang, R.; Guo, L.; Song, B.; Gan, H.; Hou, Z. Niobium Peroxide-Catalyzed Selective Epoxidation of Allylic Alcohols. *ChemCatChem* **2014**, *6* (11), 3231–3238.
- (175) Chen, C.; Yuan, H.; Wang, H.; Yao, Y.; Ma, W.; Chen, J.; Hou, Z. Highly Efficient Epoxidation of Allylic Alcohols with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Peroxonioabate-Based Ionic Liquids. *ACS Catal.* **2016**, *6* (5), 3354–3364.
- (176) Di Serio, M.; Turco, R.; Pernice, P.; Aronne, A.; Sannino, F.; Santacesaria, E. Valuation of Nb₂O₅–SiO₂ Catalysts in Soybean Oil Epoxidation. *Catal. Today* **2012**, *192* (1), 112–116.
- (177) Tiozzo, C.; Bisio, C.; Carniato, F.; Marchese, L.; Gallo, A.; Ravasio, N.; Psaro, R.; Guidotti, M. Epoxidation with Hydrogen Peroxide of Unsaturated Fatty Acid Methyl Esters over Nb(V)-Silica Catalysts. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2013**, *115* (1), 86–93.
- (178) Turco, R.; Vitiello, R.; Tesser, R.; Vergara, A.; Andini, S.; Di Serio, M. Niobium Based Catalysts for Methyl Oleate Epoxidation Reaction. *Top. Catal.* **2017**, *60* (15–16), 1054–1061.
- (179) Dworakowska, S.; Tiozzo, C.; Niemczyk-Wrzeszcz, M.; Michorczyk, P.; Ravasio, N.; Psaro, R.; Bogdał, D.; Guidotti, M. Mesoporous Molecular Sieves Containing Niobium(V) as Catalysts for the Epoxidation of Fatty Acid Methyl Esters and Rapeseed Oil. *J. Clean. Prod.* **2017**, *166*, 901–909.
- (180) Ventura, W. M.; Batalha, D. C.; Fajardo, H. V.; Taylor, J. G.; Marins, N. H.; Noremberg, B. S.; Tański, T.; Carreño, N. L. V. Low Temperature Liquid Phase Catalytic Oxidation of Aniline Promoted by Niobium Pentoxide Micro and Nanoparticles. *Catal. Commun.* **2017**, *99*, 135–140.
- (181) Hu, J.; Dong, J.; Huang, X.; Chi, Y.; Lin, Z.; Li, J.; Yang, S.; Ma, H.; Hu, C. Immobilization of Keggin Polyoxovanadoniobate in Crystalline Solids to Produce Effective Heterogeneous Catalysts towards Selective Oxidation of Benzyl-Alkanes. *Dalton Trans.* **2017**, *46* (25), 8245–8251.

- (182) Parvulescu, V.; Constantin, C.; Su, B. . Liquid Phase Oxidation of Aromatic Hydrocarbons Using Highly Ordered Nb and NbCo-MCM-41 Nanoreactors. *J. Mol. Catal. Chem.* **2003**, *202* (1–2), 171–178.
- (183) Parvulescu, V.; Anastasescu, C.; Constantin, C.; Su, B. L. Mono (V, Nb) or Bimetallic (V–Ti, Nb–Ti) Ions Modified MCM-41 Catalysts: Synthesis, Characterization and Catalysis in Oxidation of Hydrocarbons (Aromatics and Alcohols). *Catal. Today* **2003**, *78* (1), 477–485.
- (184) de Souza Batista, C. M.; de Souza Melo, S. C.; Lachter, E. R.; Gelbard, G. Oxidations of Benzyl Alcohol by Hydrogen Peroxide in the Presence of Complexed Peroxonioibium (V) Species. *J. Chem. Res. Synop.* **1997**, No. 3, 92–93.
- (185) Reis, M. C.; Barros, S. D. T.; Lachter, E. R.; San Gil, R. A. S.; Flores, J. H.; Pais da Silva, M. I.; Onfroy, T. Synthesis, Characterization and Catalytic Activity of Meso-Niobium Phosphate in the Oxidation of Benzyl Alcohols. *Catal. Today* **2012**, *192* (1), 117–122.
- (186) Choi, S.; Yang, J.-D.; Ji, M.; Choi, H.; Kee, M.; Ahn, K.-H.; Byeon, S.-H.; Baik, W.; Koo, S. Selective Oxidation of Allylic Sulfides by Hydrogen Peroxide with the Trirutile-Type Solid Oxide Catalyst LiNbMoO₆. *J. Org. Chem.* **2001**, *66* (24), 8192–8198.
- (187) Ziolk, M.; Sobczak, I.; Lewandowska, A.; Nowak, I.; Decyk, P.; Renn, M.; Jankowska, B. Oxidative Properties of Niobium-Containing Mesoporous Silica Catalysts. *Catal. Today* **2001**, *70* (1), 169–181.
- (188) Fam Vin', T.; Tarakanova, A. V.; Kostyuchenko, O. V.; Tarasevich, B. N.; Kulikov, N. S.; Anisimov, A. V. Oxidation of Organosulfur Compounds by Hydrogen Peroxide in the Presence of Niobium and Vanadium Peroxo Complexes. *Theor. Found. Chem. Eng.* **2008**, *42* (5), 636–642.
- (189) Kirihara, M.; Yamamoto, J.; Noguchi, T.; Itou, A.; Naito, S.; Hirai, Y. Tantalum(V) or Niobium(V) Catalyzed Oxidation of Sulfides with 30% Hydrogen Peroxide. *Tetrahedron* **2009**, *65* (50), 10477–10484.
- (190) Rakhmanov, E. V.; Jinyuan, D.; Fedorova, O. A.; Tarakanova, A. V.; Anisimov, A. V. Hydrogen Peroxide Oxidative Desulfurization of Model Diesel Fuel Mixtures in the Presence of Crown Ethers and Transition Metal Peroxo Complexes. *Pet. Chem.* **2011**, *51* (3), 216–221.
- (191) Rakhmanov, E. V.; Sinyan, Z.; Tarakanova, A. V.; Anisimov, A. V.; Akopyan, A. V.; Baleeva, N. S. Synthesis and Catalytic Properties of Niobium Indenyl Peroxo Complexes. *Russ. J. Gen. Chem.* **2012**, *82* (6), 1118–1121.
- (192) de Oliveira, L. C. A.; Costa, N. T.; Pliego, J. R.; Silva, A. C.; de Souza, P. P.; de O. Patrício, P. S. Amphiphilic Niobium Oxyhydroxide as a Hybrid Catalyst for Sulfur Removal from Fuel in a Biphasic System. *Appl. Catal. B Environ.* **2014**, *147*, 43–48.
- (193) Rakhmanov, E. V.; Baranova, S. V.; Wang, Z.; Tarakanova, A. V.; Kardashev, S. V.; Akopyan, A. V.; Naranov, E. R.; Oshchepkov, M. S.; Anisimov, A. V. Hydrogen Peroxide Oxidative Desulfurization of Model Diesel Mixtures Using Azacrown Ethers. *Pet. Chem.* **2014**, *54* (4), 316–322.
- (194) Gogoi, S. R.; Boruah, J. J.; Sengupta, G.; Saikia, G.; Ahmed, K.; Bania, K. K.; Islam, N. S. Peroxonioibium(v)-Catalyzed Selective Oxidation of Sulfides with Hydrogen Peroxide in Water: A Sustainable Approach. *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5* (1), 595–610.
- (195) Saux, C.; Leal Marchena, C.; Dinamarca, R.; Pecchi, G.; Pierella, L. Active Potassium Niobates and Titanoniobates as Catalysts for Organic Sulfide Remediation. *Catal. Commun.* **2016**, *76*, 58–61.
- (196) Costenaro, D.; Bisio, C.; Carniato, F.; Safronyuk, S. L.; Kramar, T. V.; Taran, M. V.; Starodub, M. F.; Katsev, A. M.; Guidotti, M. Physico-Chemical Properties, Biological and Environmental Impact of Nb-Saponites Catalysts for the Oxidative Degradation of Chemical Warfare Agents. *ChemistrySelect* **2017**, *2* (5), 1812–1819.
- (197) Kirihara, M.; Goto, T.; Noguchi, T.; Suzuki, M.; Ishizuka, Y.; Naito, S. Niobium(V) Chloride Catalyzed Oxidation of Dithioacetals with 30% Hydrogen Peroxide: A Concise Preparation of Bissulfonylmethylene Compounds. *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)* **2013**, *61* (4), 460–463.

- (198) Poskonin, V. V. Catalytic Oxidation Reactions of Furan and Hydrofuran Compounds 9.* Characteristics and Synthetic Possibilities of the Reaction of Furan with Aqueous Hydrogen Peroxide in the Presence of Compounds of Niobium (II) and (V). *Chem. Heterocycl. Compd.* **2009**, *45* (10), 1177–1183.
- (199) Souza, J. P.; Melo, T.; de Oliveira, M. A. L.; Paniago, R. M.; de Souza, P. P.; Oliveira, L. C. A. V- or Mo-Modified Niobium Catalysts for Glycerin Conversion Reactions in the Presence of H₂O₂. *Appl. Catal. Gen.* **2012**, *443–444*, 153–160.
- (200) Prado, N. T.; Nogueira, F. G. E.; Nogueira, A. E.; Nunes, C. A.; Diniz, R.; Oliveira, L. C. A. Modified Niobia As a New Catalyst for Selective Production of Dimethoxymethane from Methanol. *Energy Fuels* **2010**, *24* (9), 4793–4796.
- (201) Kishor Mal, N.; Fujiwara, M. Synthesis of Hexagonal and Cubic Super-Microporous Niobium Phosphates with Anion Exchange Capacity and Catalytic Properties. *Chem. Commun.* **2002**, No. 22, 2702–2703.
- (202) Strukul, G.; Somma, F.; Ballarini, N.; Cavani, F.; Frattini, A.; Guidetti, S.; Morselli, D. The Oxidation of 2-Methyl-1-Naphthol to Menadione with H₂O₂, Catalyzed by Nb-Based Heterogeneous Systems. *Appl. Catal. Gen.* **2009**, *356* (2), 162–166.
- (203) Chen, H.; Dai, W.-L.; Jiang, A.-R.; Deng, J.-F. Reaction-Controlled Phase-Transfer Catalytic Oxidative Cleavage of Cyclopentene to Glutaraldehyde over Peroxy-Niobic Acid. *Chem. Lett.* **2002**, *31* (2), 220–221.
- (204) Ziolk, M.; Sobczak, I.; Decyk, P.; Sobańska, K.; Pietrzyk, P.; Sojka, Z. Search for Reactive Intermediates in Catalytic Oxidation with Hydrogen Peroxide over Amorphous Niobium(V) and Tantalum(V) Oxides. *Appl. Catal. B Environ.* **2015**, *164*, 288–296.
- (205) Amanchi, S. R.; Khenkin, A. M.; Diskin-Posner, Y.; Neumann, R. Bismuth-Substituted “Sandwich” Type Polyoxometalate Catalyst for Activation of Peroxide: Umpolung of the Peroxo Intermediate and Change of Chemoselectivity. *ACS Catal.* **2015**, *5* (6), 3336–3341.
- (206) *Modern Oxidation Methods*, 2nd, completely rev. and enlarged ed. ed.; Bäckvall, J.-E., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2010.
- (207) Easterly, C. E.; Hercules, D. M.; Houalla, M. Electrospray-Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometry: PH-Dependence of Phosphotungstate Species. *Appl. Spectrosc.* **2001**, *55* (12), 1665–1670.
- (208) Easterly, C. E.; Hercules, D. M.; Houalla, M. Electrospray-Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometry: PH-Dependence of Phosphomolybdate Species. *Appl. Spectrosc.* **2001**, *55* (12), 1671–1675.
- (209) Zhu, Z.; Tain, R.; Rhodes, C. A Study of the Decomposition Behaviour of 12-Tungstophosphate Heteropolyacid in Solution. *Can. J. Chem.* **2003**, *81* (10), 1044–1050.
- (210) Mouret, A.; Leclercq, L.; Mühlbauer, A.; Nardello-Rataj, V. Eco-Friendly Solvents and Amphiphilic Catalytic Polyoxometalate Nanoparticles: A Winning Combination for Olefin Epoxidation. *Green Chem* **2014**, *16* (1), 269–278.
- (211) Manyar, H. G.; Chaure, G. S.; Kumar, A. Supported Polyperoxometallates: Highly Selective Catalyst for Oxidation of Alcohols to Aldehydes. *J. Mol. Catal. Chem.* **2006**, *243* (2), 244–252.
- (212) Gekhman, A. E.; Amelichkina, G. E.; Moiseeva, N. I.; Vargaftik, M. N.; Moiseev, I. I. Role of the V(V)/O₂ Complex in Oxidative Reactions in the H₂O₂/V(V)/AcOH System: Oxidation of Alkenes and Anthracenes. *Kinet. Catal.* **2001**, *42* (4), 496–505.
- (213) Markov, A. A.; Dolin, S. P.; Moiseeva, N. I.; Gekhman, A. E.; Moiseev, I. I. Catalytic Peroxide Oxidation: The Structure of Key Intermediates in the VV/H₂O₂ System According to Quantum Chemical Data. *Kinet. Catal.* **2009**, *50* (5), 656–665.
- (214) Youn, M. H.; Park, D. R.; Jung, J. C.; Kim, H.; Barteau, M. A.; Song, I. K. Reduction Potentials of Heteropolyacid Catalysts Probed by Scanning Tunneling Microscopy and UV-Visible Spectroscopy. *Korean J. Chem. Eng.* **2007**, *24* (1), 51–54.
- (215) Sloboda-Rozner, D.; Witte, P.; Alsters, P. L.; Neumann, R. Aqueous Biphasic Oxidation: A Water-Soluble Polyoxometalate Catalyst for Selective Oxidation of Various Functional Groups with Hydrogen Peroxide. *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346* (23), 339–345.

- (216) Tourné, C. M.; Tourné, G. F.; Zonnevijlle, F. Chiral Polytungstometalates $[W_3(M_2O)_2(XW_9O_{34})_2]^{12-}$ ($X = M = Zn$ or Co^{II}) and Their M-Substituted Derivatives. Syntheses, Chemical, Structural and Spectroscopic Study of Some D, L Sodium and Potassium Salts. *J Chem Soc Dalton Trans* **1991**, No. 1, 143–155.
- (217) Neumann, R.; Gara, M. The Manganese-Containing Polyoxometalate, $[WZnMn_{12}(ZnW_9O_{34})_2]^{12-}$, as a Remarkably Effective Catalyst for Hydrogen Peroxide Mediated Oxidations. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117* (18), 5066–5074.
- (218) Adam, W.; Alsters, P. L.; Neumann, R.; Saha-Möller, C. R.; Sloboda-Rozner, D.; Zhang, R. A Highly Chemoselective, Diastereoselective, and Regioselective Epoxidation of Chiral Allylic Alcohols with Hydrogen Peroxide, Catalyzed by Sandwich-Type Polyoxometalates: Enhancement of Reactivity and Control of Selectivity by the Hydroxy Group through Metal–Alcoholate Bonding. *J. Org. Chem.* **2003**, *68* (5), 1721–1728.
- (219) Nardello, V.; Aubry, J.-M.; De Vos, D. E.; Neumann, R.; Adam, W.; Zhang, R.; ten Elshof, J. E.; Witte, P. T.; Alsters, P. L. Inorganic Compounds and Materials as Catalysts for Oxidations with Aqueous Hydrogen Peroxide. *J. Mol. Catal. Chem.* **2006**, *251* (1–2), 185–193.
- (220) Aubry, J.-M.; Bouttemy, S. Preparative Oxidation of Organic Compounds in Microemulsions with Singlet Oxygen Generated Chemically by the Sodium Molybdate/Hydrogen Peroxide System ¹. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119* (23), 5286–5294.
- (221) Nardello, V.; Aubry, J.-M.; Briviba, K.; Sies, H. Identification of the Precursor of Singlet Oxygen (1O_2 , $^1\Delta_g$) Involved in the Disproportionation of Hydrogen Peroxide Catalyzed by Calcium Hydroxide. *Chem. Commun.* **1998**, No. 5, 599–600.
- (222) Cazin, B. Contribution à l'étude de Générateurs Chimiques d'oxygène Singulet En Solution Aqueuse, 1986.
- (223) Nardello, V.; ATTBRY, J.-M.; Johnston, P.; Bulduk, I.; de Vries, A. H.; Alsters, P. L. Facile Preparation of the Water-Soluble Singlet Oxygen Traps Anthracene-9, 10-Divinylsulfonate (AVS) and Anthracene-9, 10-Diethylsulfonate (AES) via a Heck Reaction with Vinylsulfonate. *Synlett* **2005**, No. 17, 2667–2669.
- (224) Nardello-Rataj, V. Décomposition Du Peroxyde d'hydrogène Catalysé Par Les Ions Molybdates (VI), Tungstates (VI) et Calcium (II): Étude Du Mécanisme de Formation d'oxygène Singulet et Applications En Synthèse Organique, Lille 1, 1996.
- (225) Hardcastle, F. D.; Wachs, I. E. The Molecular Structure of Bismuth Oxide by Raman Spectroscopy. *J. Solid State Chem.* **1992**, *97* (2), 319–331.
- (226) Murray, R. W. Chemical Sources of Singlet Oxygen. *ChemInform* **1980**, *11* (16).
- (227) Neumann, R.; Juwiler, D. Oxidations with Hydrogen Peroxide Catalysed by the $[WZnMn(II)_2(ZnW_9O_{34})_2]^{12-}$ Polyoxometalate. *Tetrahedron* **1996**, *52* (26), 8781–8788.
- (228) Ohlin, C. A.; Villa, E. M.; Fettinger, J. C.; Casey, W. H. Distinctly Different Reactivities of Two Similar Polyoxoniobates with Hydrogen Peroxide. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47* (43), 8251–8254.
- (229) Fullmer, L. B.; Malmberg, C. E.; Fast, D. B.; Wills, L. A.; Cheong, P. H.-Y.; Dolgos, M. R.; Nyman, M. Aqueous Tantalum Polyoxometalate Reactivity with Peroxide. *Dalton Trans.* **2017**, *46* (26), 8486–8493.
- (230) Hatchett, C. An Analysis of a Mineral Substance from North America, Containing a Metal Hitherto Unknown. *Philos. Trans. R. Soc. Lond.* **1802**, *92*, 49–66.
- (231) Jehng, J.-M.; Wachs, I. E. Niobium Oxide Solution Chemistry. *J. Raman Spectrosc.* **1991**, *22* (2), 83–89.
- (232) Black, J. R.; Nyman, M.; Casey, W. H. Rates of Oxygen Exchange between the $[H_xNb_6O_{19}]^{8-x}$ (Aq) Lindqvist Ion and Aqueous Solutions. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (45), 14712–14720.
- (233) Villa, E. M.; Ohlin, C. A.; Rustad, J. R.; Casey, W. H. Isotope-Exchange Dynamics in Isostructural Decametallates with Profound Differences in Reactivity. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (45), 16488–16492.

- (234) Aureliano, M.; Ohlin, C. A.; Vieira, M. O.; Marques, M. P. M.; Casey, W. H.; Batista de Carvalho, L. A. E. Characterization of Decavanadate and Decaniobate Solutions by Raman Spectroscopy. *Dalton Trans* **2016**, 45 (17), 7391–7399.
- (235) Klemperer, W. G.; Marek, K. A. An ^{17}O NMR Study of Hydrolyzed Nb^{V} in Weakly Acidic and Basic Aqueous Solutions. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 2013 (10–11), 1762–1771.
- (236) Prasad, S. As a Function of PH. *J Braz Chem Soc* **1995**, 6 (1), 7–12.
- (237) Asselin, E.; Ahmed, T. M.; Alfantazi, A. Corrosion of Niobium in Sulphuric and Hydrochloric Acid Solutions at 75 and 95°C. *Corros. Sci.* **2007**, 49 (2), 694–710.
- (238) Turova, N. *Inorganic Chemistry in Tables*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2011.
- (239) Glasoe, P. K.; Long, F. A. Use of Glass Electrodes to Measure Acidities in Deuterium Oxide¹, 2. *J. Phys. Chem.* **1960**, 64 (1), 188–190.
- (240) Covington, A. K.; Paabo, M.; Robinson, R. A.; Bates, R. G. Use of the Glass Electrode in Deuterium Oxide and the Relation between the Standardized PD (PaD) Scale and the Operational PH in Heavy Water. *Anal. Chem.* **1968**, 40 (4), 700–706.
- (241) Villa, E. M.; Ohlin, C. A.; Casey, W. H. Borate Accelerates Rates of Steady Oxygen-Isotope Exchange for Polyoxoniobate Ions in Water. *Chem. - Eur. J.* **2010**, 16 (29), 8631–8634.
- (242) Deblonde, G. J.-P.; Chagnes, A.; Bélair, S.; Cote, G. Solubility of Niobium(V) and Tantalum(V) under Mild Alkaline Conditions. *Hydrometallurgy* **2015**, 156, 99–106.
- (243) Anderson, T. M.; Rodriguez, M. A.; Bonhomme, F.; Bixler, J. N.; Alam, T. M.; Nyman, M. An Aqueous Route to $[\text{Ta}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ and Solid-State Studies of Isostructural Niobium and Tantalum Oxide Complexes. *Dalton Trans.* **2007**, No. 40, 4517.
- (244) Rice, F. O.; Reiff, O. M. The Thermal Decomposition of Hydrogen Peroxide. *J. Phys. Chem.* **1926**, 31 (9), 1352–1356.
- (245) Bayot, D.; Devillers, M. Peroxo Complexes of Niobium(V) and Tantalum(V). *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250 (19–20), 2610–2626.
- (246) Li, S.-J.; Liu, S.-X.; Li, C.-C.; Ma, F.-J.; Liang, D.-D.; Zhang, W.; Tan, R.-K.; Zhang, Y.-Y.; Xu, L. Reactivity of Polyoxoniobates in Acidic Solution: Controllable Assembly and Disassembly Based on Niobium-Substituted Germanotungstates. *Chem. - Eur. J.* **2010**, 16 (45), 13435–13442.
- (247) Compton, O. C.; Osterloh, F. E. Niobate Nanosheets as Catalysts for Photochemical Water Splitting into Hydrogen and Hydrogen Peroxide. *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113 (1), 479–485.
- (248) Lee, J. H.; Jung, M. Y. Direct Spectroscopic Observation of Singlet Oxygen Quenching and Kinetic Studies of Physical and Chemical Singlet Oxygen Quenching Rate Constants of Synthetic Antioxidants (BHA, BHT, and TBHQ) in Methanol. *J. Food Sci.* **2010**, 75 (6), C506–C513.
- (249) Bayot, D.; Tinant, B.; Devillers, M. Water-Soluble Niobium Peroxo Complexes as Precursors for the Preparation of Nb-Based Oxide Catalysts. *Catal. Today* **2003**, 78 (1–4), 439–447.
- (250) Collinet-Fressancourt, M.; Azaroual, N.; Aubry, J.-M.; Nardello-Rataj, V. Dimethylsulfoxide as a Kinetic Booster for the Chemical Generation of Singlet Oxygen in Methanol. *Tetrahedron Lett.* **2010**, 51 (50), 6531–6534.
- (251) Maniatakou, A.; Makedonas, C.; Mitsopoulou, C. A.; Raptopoulou, C.; Rizopoulou, I.; Terzis, A.; Karaliota, A. Synthesis, Structural and DFT Studies of a Peroxo-Niobate Complex of the Biological Ligand 2-Quinaldic Acid. *Polyhedron* **2008**, 27 (16), 3398–3408.
- (252) Ohlin, C. A. Reaction Dynamics and Solution Chemistry of Polyoxometalates by Electrospray Ionization Mass Spectrometry. *Chem. - Asian J.* **2012**, 7 (2), 262–270.
- (253) Nardello, V.; Bouttemy, S.; Aubry, J.-M. Olefin Oxidation by the System $\text{H}_2\text{O}_2\text{MoO}_2-4$: Competition between Epoxidation and Peroxidation. *J. Mol. Catal. Chem.* **1997**, 117 (1–3), 439–447.
- (254) Vever-Bizet, C.; Dellinger, M.; Brault, D.; Rougee, M.; Bensasson, R. V. Singlet Molecular Oxygen Quenching by Saturated and Unsaturated Fatty-acids and by Cholesterol. *Photochem. Photobiol.* **1989**, 50 (3), 321–325.

- (255) Aubry, J.-M.; Mandard-Cazin, B.; Rougee, M.; Bensasson, R. V. Kinetic Studies of Singlet Oxygen [4+ 2]-Cycloadditions with Cyclic 1, 3-Dienes in 28 Solvents. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117* (36), 9159–9164.
- (256) Jeong, M. S.; Yu, K.-N.; Chung, H. H.; Park, S. J.; Lee, A. Y.; Song, M. R.; Cho, M.-H.; Kim, J. S. Methodological Considerations of Electron Spin Resonance Spin Trapping Techniques for Measuring Reactive Oxygen Species Generated from Metal Oxide Nanomaterials. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 26347.
- (257) Igarashi, T.; Sakurai, K.; Oi, T.; Obara, H.; Ohya, H.; Kamada, H. New Sensitive Agents for Detecting Singlet Oxygen by Electron Spin Resonance Spectroscopy. *Free Radic. Biol. Med.* **1999**, *26* (9–10), 1339–1345.
- (258) He, W.; Liu, Y.; Wamer, W. G.; Yin, J.-J. Electron Spin Resonance Spectroscopy for the Study of Nanomaterial-Mediated Generation of Reactive Oxygen Species. *J. Food Drug Anal.* **2014**, *22* (1), 49–63.
- (259) Uekawa, N.; Kudo, T.; Mori, F.; Wu, Y. J.; Kakegawa, K. Low-Temperature Synthesis of Niobium Oxide Nanoparticles from Peroxo Niobic Acid Sol. *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, *264* (2), 378–384.

Chapitre II.

Systèmes biphasiques eau/huile stabilisés par des alkylammonium de polyoxoniobates et d'un polyoxométallate de type « sandwich » à base de bismuth

1 Introduction

L'oxydation de substrats organiques hydrophobes par $^1\text{O}_2$ via la dismutation de l'eau oxygénée pose un problème d'ordre technique, puisque l'oxydant et le substrat ne sont pas miscibles. L'une des méthodes les plus générales et les plus efficaces pour contourner cet inconvénient consiste à utiliser des molécules amphiphiles, généralement des agents tensioactifs. Les systèmes biphasiques ainsi obtenus incluent la catalyse par transfert de phase (PTC),¹ la catalyse micellaire,² les microémulsions³⁻⁶ et les émulsions⁷ selon les conditions de réaction.

Depuis la découverte en 1985⁸ de la source chimique de $^1\text{O}_2$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MoO}_4^{2-}$, produisant $^1\text{O}_2$ de façon quantitative, de nombreux milieux réactionnels ont été proposés et développés pour la « *Dark Singlet Oxygenation* » (DSO). Pour rappel, la DSO via la dismutation catalytique du peroxyde d'hydrogène constitue une alternative sûre et peu coûteuse à la photooxydation.³ Le caractère hydrophile des réactifs mis en jeu (H_2O_2 et Na_2MoO_4) favorise les réactions en milieu aqueux, ainsi que certains solvants polaires protiques tels que le méthanol ou l'éthylène glycol. Cependant, ces solvants ne permettent pas la solubilisation des substrats très hydrophobes et l'utilisation de milieux biphasiques avec un solvant organique peu polaire sous agitation vigoureuse conduisant à des émulsions relativement grossières, dont la taille des gouttelettes est très supérieure à 100 μm , n'est pas adaptée. En effet, le libre parcours moyen de $^1\text{O}_2$ dans l'eau étant de 200 nm, une proportion non négligeable des molécules sera désactivée en oxygène fondamental avant d'avoir atteint le substrat à oxyder par diffusion dans la phase organique, rendant le procédé moins efficace.⁹ En 1997, Aubry et Bouttemy montrèrent que les microémulsions constituent des milieux réactionnels particulièrement bien adaptés à l'oxydation de substrats hydrophobes par DSO.⁹ En effet, les microémulsions sont composées d'une phase thermodynamiquement stable où eau et solvant sont cosolubilisés sous forme de nanodomains, typiquement de l'ordre de 10 à 50 nm, permettant ainsi la rencontre entre le substrat et $^1\text{O}_2$ avant sa désactivation (**Figure 1**).

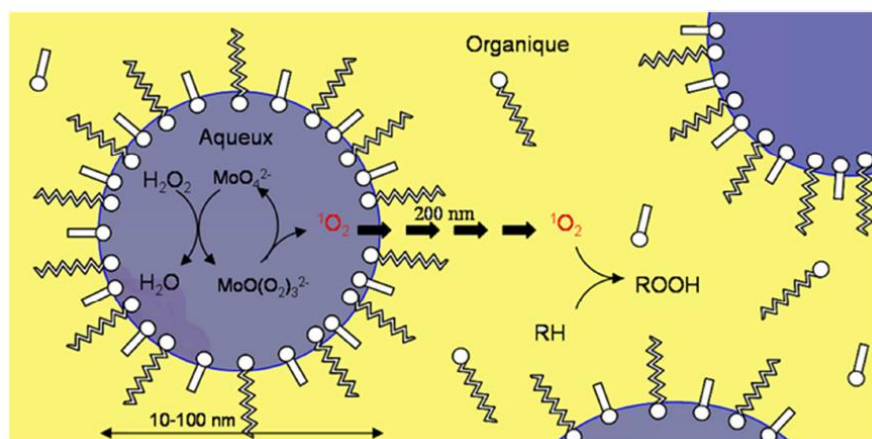


Figure 1. Représentation schématique de l'oxydation de substrats organiques (RH) par la source de $^1\text{O}_2$ chimique $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MoO}_4^{2-}$ dans une microémulsion E/H.¹⁰

Cependant, malgré l'efficacité avérée des microémulsions monophasiques, encore appelées Winsor IV, elles présentent certains inconvénients : (i) utilisation de quantités relativement élevées de tensioactifs, de l'ordre de 15 à 20 % ; (ii) nécessité d'utiliser un co-tensioactif tel que le butanol ; (iii) milieux relativement complexes, au moins sept constituants, rendant la récupération et la séparation des produits et du catalyseur fastidieuses et difficiles ; (iv) l'eau résultant de la dismutation de H_2O_2

tend à déstabiliser le système pour former des émulsions plus grossières en termes de tailles de gouttelettes et parfois même moins stables. Pour remédier à ces problèmes, la solution a été d'utiliser des microémulsions polyphasiques : (i) biphasique, où une phase microémulsion, composée de micelles, est en équilibre avec, soit un excès de phase huile (Winsor I), soit une phase aqueuse excédentaire (Winsor II) ; (ii) triphasique, où une microémulsion, bicontinue, est en équilibre avec une phase aqueuse et une phase huile (Winsor III). La présence d'une phase aqueuse en excès, pour les systèmes Winsor II et Winsor III est rédhibitoire puisqu'une partie importante de $^1\text{O}_2$ est produite en phase aqueuse en excès, là où se trouvent majoritairement le catalyseur et l'oxydant, et est donc perdue. Seules les microémulsions biphasiques de type Winsor I, avec une phase organique en excès, se sont révélées aussi efficaces que les Winsor IV, tout en résolvant les problèmes liés à la récupération des produits et des quantités élevées de tensioactifs puisque seulement 3 à 5 % suffisent pour élaborer ces systèmes.^{3,11} Cependant les microémulsions biphasiques ne permettent pas toujours d'oxyder les substrats peu réactifs, puisque des ajouts importants de H_2O_2 conduisent à la formation d'émulsions stables en raison de l'eau formée au cours du processus catalytique. Néanmoins, il a été montré que celle-ci peut être éliminée au fur et à mesure par pervaporation à l'aide d'un système de membrane.¹²

En 2008, les inconvénients des microémulsions de type Winsor IV et Winsor I préalablement décrites ont été contournés à l'aide du concept de « Catasurf » pour *Catalytic Surfactant* (résultant de l'association d'un amphiphile ionique avec un contre-ion catalytique), qui, dès lors qu'il est équilibré, permet d'obtenir spontanément des systèmes de microémulsion triphasiques (Winsor III) sans ajout d'électrolytes et à température ambiante : on parlera alors du concept de « *Balanced Catalytic Surfactant* » (BCS).¹³ Les avantages de ces systèmes sont nombreux mais ils permettent avant tout de localiser le catalyseur spécifiquement dans la phase microémulsion médiane et non plus dans la phase aqueuse en excès rendant ainsi les systèmes Winsor III particulièrement efficaces. Ces Winsor III dits optimaux se caractérisent par :

- une cosolubilisation des substrats organiques et des réactifs hydrophiles au sein de microdomaines bicontinus (10-100 nm),
- une importante interface eau-huile, de l'ordre de $10^5 \text{ m}^2.\text{L}^{-1}$, augmentant les vitesses de réactions,
- une faible quantité de tensioactif sans addition de co-surfactant ou de sels,
- une séparation instantanée des phases grâce aux tensions interfaciales ultra-basses,
- une localisation du catalyseur dans la microémulsion,
- des phases en excès servant de réservoirs en réactifs (H_2O_2 et substrats),
- une récupération aisée des produits de réaction dans la phase organique en excès,
- un milieu adapté aux substrats peu réactifs et aux espèces à faible durée de vie ($^1\text{O}_2$).

Borde¹⁴, au cours de ses travaux de thèse au laboratoire, exploita ces systèmes pour l'oxydation de composés organiques riches en électrons par $^1\text{O}_2$ issu de la décomposition de H_2O_2 catalysée par le diméthylodioctylammonium de molybdate, noté $[(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2[\text{MoO}_4]$, un « catasurf » qui en présence de benzène ou d'acétate de butyle permet la formation de systèmes Winsor III. Par la suite, Fressancourt-Collinet¹⁵ étendit les réactions à l'oxydation d'alcènes (époxydation et clivage oxydant) et de sulfures, tout en approfondissant l'étude physicochimique de ces « catasurf », notamment en examinant l'influence du contre-anion catalytique sur le comportement du tensioactif.¹⁶ Plus d'une quinzaine de contre-anions furent étudiés, dont l'orthotungstate, WO_4^{2-} , plus

approprié aux réactions d'époxydation et d'oxydation des alcools que l'ion molybdate, MoO_4^{2-} . Il fut également montré que la peroxydation du contre-ion molybdate entraîne une forte augmentation de l'hydrophobie globale, aidant à la formation de nombreux systèmes triphasiques. Dans la continuité de ces travaux, Hong¹⁷ étudia la formation de cristaux liquides en solution aqueuse engendrée par ces « catasurf » en fonction de la température,¹⁸ puis élargit le champ applicatif des microémulsions oxydatives aux milieux acides ainsi qu'à la synthèse « one-pot » de la (+)-nootkatone, une fragrance à haute valeur ajoutée, à partir du (+)-valencène par $^1\text{O}_2$ à l'aide de $[(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2[\text{MoO}_4]$ dans des conditions sans solvant.¹⁹

Ultérieurement, Mouret²⁰, durant son doctorat au sein du laboratoire, a montré que l'association électrostatique entre une entité amphiphile de type ammonium quaternaire et différents polyoxométallates, dans le but de les rendre amphiphiles, d'étendre la gamme des catasurfs et d'élargir les réactions d'oxydation, conduit à la formation spontanée de nanoparticules amphiphiles, *e.g.* le dodécatingstophosphate de tri(dodécyltriméthylammonium) : $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}(\text{CH}_3)_3]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$. Par la suite, ces nanoparticules (NPs) ont permis, en présence d'eau et de solvant aromatique, l'élaboration d'émulsions de Pickering (émulsions stabilisées par des particules solides au lieu de tensioactifs)²¹ qui ont été utilisées comme nouveaux milieux réactionnels non conventionnels pour la catalyse d'oxydation impliquant H_2O_2 comme oxydant. Leur principe est explicité dans la **Figure 2** ci-dessous.

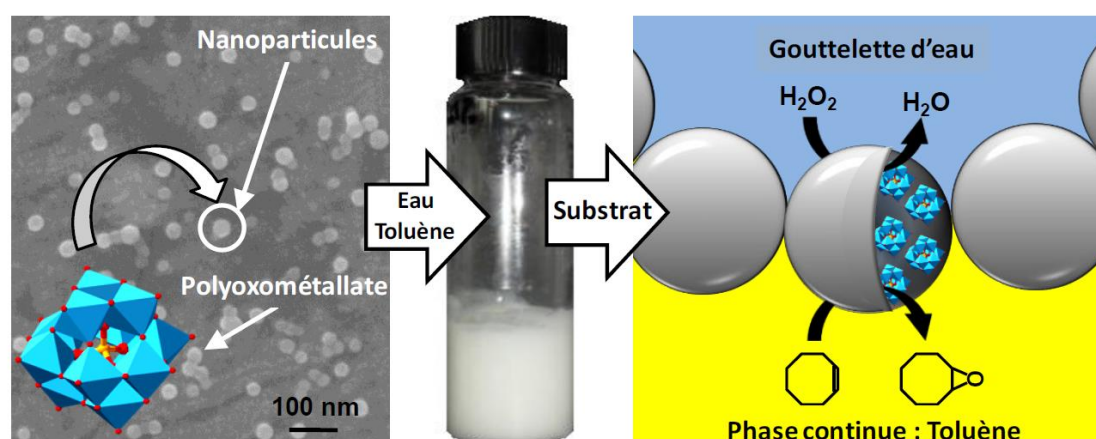


Figure 2. Principe de l'utilisation de nanoparticules amphiphiles catalytiques de $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}(\text{CH}_3)_3][\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ en présence d'eau et de toluène pour générer une émulsion de Pickering efficace pour l'époxydation du cyclooctène par H_2O_2 .²⁰

Ces systèmes d'émulsion catalytique sont basés sur le concept de « catalyse interfaciale de Pickering » (PIC) : les NPs amphiphiles servant à la stabilisation de l'émulsion de Pickering ont également des propriétés catalytiques.²² Ces émulsions combinent les avantages de la catalyse hétérogène et biphasique parce qu'elles permettent une séparation facile des produits et du catalyseur, par simple centrifugation, sans leurs inconvénients (*e.g.* lixiviation du catalyseur, temps de séparation). Le concept de PIC pourrait s'avérer très intéressant dans le cas de réactions d'oxydation impliquant $^1\text{O}_2$: en effet, le catalyseur se trouvant à l'interface eau/huile, lorsque $^1\text{O}_2$ est produit, celui-ci peut directement réagir avec le substrat dans la phase huile, prévenant ainsi une grande partie de la désactivation par rapport à une émulsion classique (le libre parcours moyen de $^1\text{O}_2$ dans l'eau étant pour rappel de 200 nm)⁹.

Nous nous proposons de poursuivre l'étude des POMs permettant la production de $^1\text{O}_2$, *i.e.* $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ et $[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]^{14-}$, en préparant des sels d'alkylammonium de ces derniers, plus particulièrement le $[\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3]_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$ et $[\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{N}(\text{CH}_3)_3]_{14}[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$, afin de conférer des propriétés amphiphiles aux catalyseurs. Nous verrons que selon le solvant, différents systèmes de microémulsions (nanostructurés) et d'émulsions (microstructurés), notamment de Pickering, peuvent être obtenus. Finalement, leur intérêt en catalyse sera démontré.

1.1 Etat de l'art des POMs amphiphiles pour la catalyse en systèmes micellaires ou d'émulsions

La solubilité des POMs peut être contrôlée par simple changement de leurs contre-ions (**Figure 3**).²³ Par exemple, les formes acides et les sels alcalins sont solubles dans l'eau, *a contrario* les sels d'ammonium sont insolubles. D'un autre côté, les sels d'ammonium alkylés sont solubles dans les solvants apolaires, et les sels d'ammoniums perfluoroalkylés sont solubles dans les solvants fluorés.

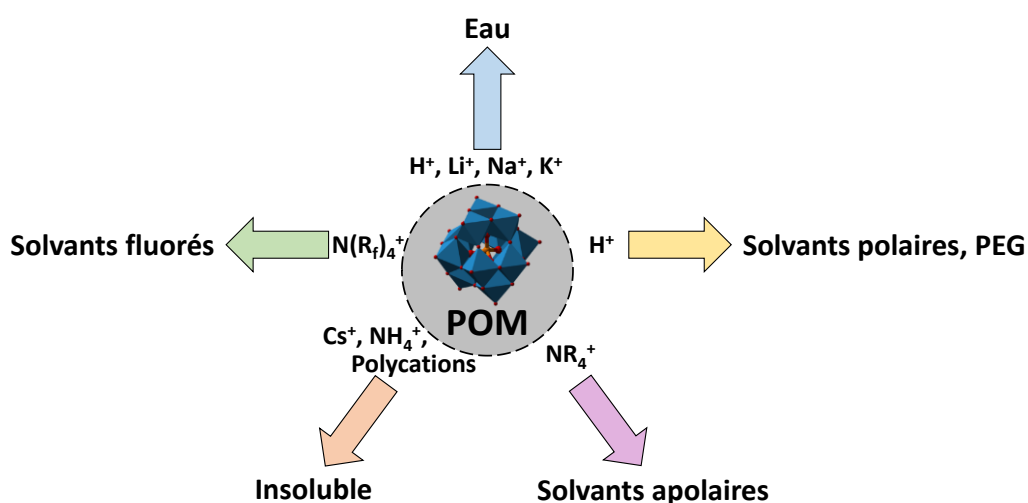


Figure 3. Solubilité des POMs en fonction de leurs contre-ions. Adaptée de Neumann.²³

La combinaison de tensioactifs appropriés avec des POMs, majoritairement par interaction électrostatique, a permis d'élargir leurs applications en catalyse, principalement en oxydation, via la formation de micelles ou d'émulsions. De plus, l'activité catalytique et la sélectivité peuvent également être améliorées en modifiant le nombre et la longueur des groupes alkyles des contre-ions ammonium. Il est à noter que les POMs amphiphiles peuvent également être obtenus par liaison covalente directe avec une partie hydrophobe organique, bien que cette méthode soit moins répandue.²⁴⁻³²

La principale application des POMs amphiphiles en émulsion est la désulfuration du pétrole : sujet environnemental de première importance, en raison des récentes lois sur la limitation du niveau de soufre dans les diesels à 15 ppm.²³ Dans ce contexte, Li *et al.* ont décrit plusieurs systèmes d'émulsions utilisant H_2O_2 comme oxydant.³³⁻³⁶ Par mélange de $[(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$,^{33,34} ou $[(\text{C}_{18}\text{H}_{37})\text{N}(\text{CH}_3)_3]_4\text{H}_2[\text{NaPW}_{10}\text{O}_{36}]$,³⁵ avec H_2O_2 dans du diesel, on obtient la formation d'émulsions métastables eau dans huile (**Figure 4**). Ces systèmes permettent d'abaisser la teneur en soufre du diesel d'environ 500 à 0,1 ppm dans des conditions douces, sans modifier les propriétés du diesel ; et après chaque cycle, le catalyseur peut être séparé et recyclé par simple centrifugation. Quant à Yin *et al.*, ils reportent l'oxydation du thiophène présent dans le diesel à l'aide de H_2O_2 au sein d'émulsions huile dans eau à l'aide d'un POM amphiphile préparé par liaison covalente,

$[(CH_3)_4N]_2[V_6O_{13}((OCH_2)_3CCH_2OC(O)C_{17}H_{35})_2]$, et d'heptane.²⁴ La propriété intéressante de ces émulsions est qu'elles peuvent être contrôlées par le pH : à très faible pH, la charge des clusters est neutralisée causant l'effondrement de l'émulsion, permettant la récupération des produits. Par ailleurs, il est également possible d'utiliser : (i) des émulsions à base de liquide ionique avec H_2O_2 comme oxydant : $[(C_{18}H_{37})_2N(CH_3)_2]_9[LnW_{10}O_{36}]$,³⁷ ou le couple $[C_{18}H_{37}][PW_{11}O_{39}]/[Bmin]PF_6$ ($[Bim]PF_6$ = 1-butyl-3-méthylimidazolium d'hexafluorophosphate)³⁸ ; (ii) d'autres oxydants comme O_2 avec, si nécessaire, un agent sacrificiel de type aldéhyde, par exemple dans un système d'émulsion composé de $[C_{18}H_{37}N(CH_3)_3]_5[V_2PMo_{10}O_{40}]$.³⁶

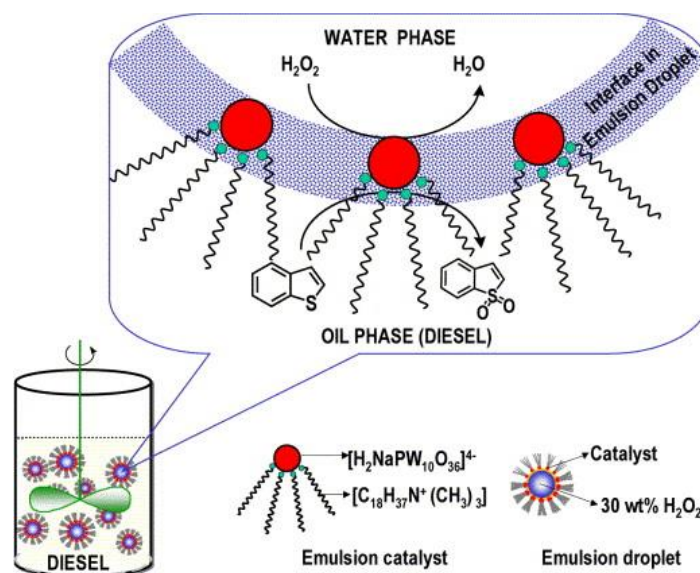


Figure 4. Désulfurisation du diesel par oxydation du benzothiophène avec H_2O_2 et $[(C_{18}H_{37})N(CH_3)_3]_4H_2[NaPW_{10}O_{36}]$ en système d'émulsion.³⁵

Les molécules amphiphiles issues de la combinaison de tensioactifs et de POMs permettent également de catalyser l'oxydation d'autres types de substrats : alcools, alcènes, amines, etc., en plus des sulfures. Comme on vient de le voir dans l'introduction, notre groupe a reporté l'époxydation de plusieurs substrats en émulsions de Pickering stabilisées par des NPs de $[CH_3(CH_2)_{11}N(CH_3)_3]_3[PW_{12}O_{40}]$ à l'aide de H_2O_2 (**Figure 2**).³⁹ Ce système permet d'appréhender l'importance de la longueur de chaîne sur le criblage de systèmes eau/toluène/ $[C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3]_3[PW_{12}O_{40}]$ ($n = 6 - 16$) ; seuls les C_{10} , C_{12} et C_{14} ont permis d'obtenir des émulsions stables. Il est à noter que $[C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3]_3[PW_{12}O_{40}]$ ($n = 10 - 16$) permettent également la formation de films de Langmuir lorsqu'ils sont déposés à la surface de l'eau.⁴⁰ D'autres exemples peuvent être trouvés dans la littérature tels que l'oxydation des phénols avec $[C_{16}H_{33}N(CH_3)_3]_5[PV_2Mo_9O_{40}]$,⁴¹ ou l'oxydation de thiocyanate avec $[C_{16}H_{33}N(CH_3)_3]_7[PW_{10}Ti_2O_{38}(O_2)_2]$.⁴² La longueur de la chaîne alkyle est cruciale dans les systèmes micellaires : dans le cas de l'oxydation des phénols avec $[C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3]_5[PV_2Mo_9O_{40}]$ ($n = 8 - 16$), l'activité catalytique augmente avec la longueur de la chaîne en raison de l'augmentation de l'adsorption du phénol dans les micelles. Outre la catalyse d'oxydation, Landsmann *et al.* ont utilisé des POMs amphiphiles préparés par liaison covalente, de formule $[PW_{11}O_{39}(C_nH_{2n+1}Si)_2]^{3-}$ ($n = 8, 12, 18$), pour élaborer des émulsions à base de styrène. Ces POMs amphiphiles, en plus de stabiliser l'émulsion, peuvent être utilisés comme initiateur de la polymérisation cationique du styrène, via l'acidité apportée par les contre-ions H^+ des POMs, afin de produire des particules de polystyrène (PS), de taille micrométrique, entièrement recouvertes de POMs, *i.e.* un système cœur-écorce : PS@POM (**Figure 5**).

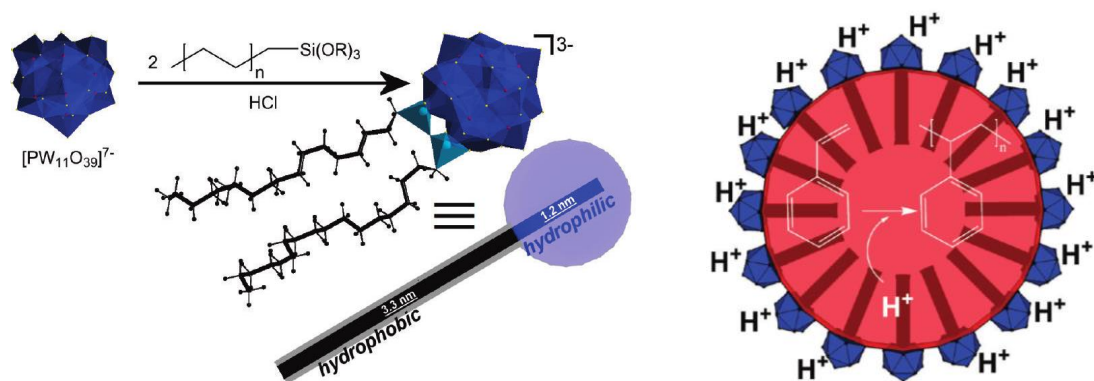


Figure 5. A gauche, structure de $[PW_{11}O_{39}(C_{18}H_{37}Si)_2O]^3-$ et, à droite, représentation schématique de la réaction de polymérisation du styrène en émulsion catalysée et stabilisée par les POMs amphiphiles, pour obtenir une structure cœur-écorce PS@POM.²⁶

En ce qui concerne les PONbs, Li *et al.* ont reporté, en 2018, l'utilisation de PONbs amphiphiles, $[C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3]_7H[Nb_6O_{19}]$ ($n = 14, 16$ et 18) permettant l'obtention d'émulsions (eau dans huile) pour l'oxydation d'analogues du gaz sarin (diéthylcyanophosphate, DECP) ou du gaz moutarde (1-chloro-2-(éthylsulfanyl)éthane, CESS).⁴³ Ce type de système permet également de récupérer le catalyseur par centrifugation.

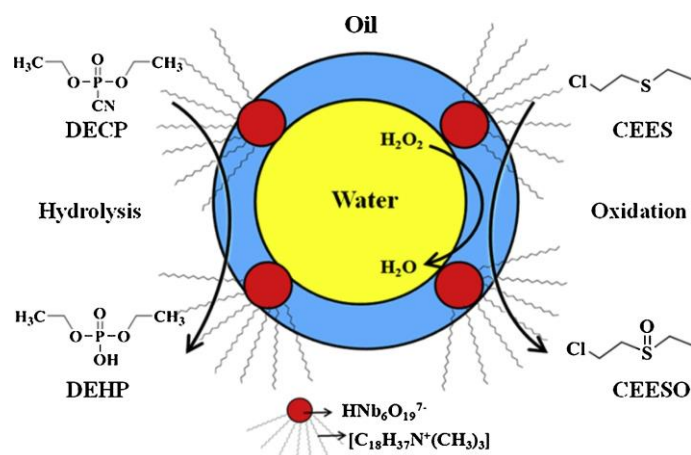


Figure 6. Décontamination oxydative du CESS et hydrolyse du DECP en émulsion (eau/toluène 50/50 v/v) catalysée par $[C_{18}H_{37}N(CH_3)_3]_7H[Nb_6O_{19}]$ (0,67 %m).⁴³

Les POMs amphiphiles peuvent donc former différents types d'émulsions selon leurs types et les conditions de formulation : eau dans huile, huile dans eau, émulsion de Pickering. Il convient de remarquer qu'il est également possible de former des microémulsions : le POM amphiphile préparé par liaison covalente, $K_3H[\gamma-SiW_{10}O_{36}(C_{12}H_{25}PO)_2]$, permet la formation d'un système de type Winsor I, *i.e.* une microémulsion H/E en équilibre avec un excès de phase organique, lors de l'utilisation d'un mélange eau-éther (diéthyléther ou méthyl *tert*-butyl éther).²⁵ Néanmoins, aucune activité catalytique n'a pu être mise en évidence : la présence d'eau inhibant la réactivité de ce dernier.⁴⁴

On vient de voir les principaux types de systèmes reportés pour les POMs amphiphiles pour la catalyse en systèmes micellaires ou la catalyse de Pickering. Pour plus de détails, nous recommandons de lire la revue de Zhang *et al.* sur l'amélioration des capacités catalytiques des POMs par des approches issues de la matière molle,⁴⁵ et de manière générale, la revue de Wang et Yang sur la catalyse à base de POMs,⁴⁶ et le chapitre rédigé par Neumann sur les réactions d'oxydations en phase liquide catalysées par les POMs.²³

2 Préparation des polyoxoniobates amphiphiles : [C₁₆]₈[Nb₆O₁₉] et [C₁₂]₈[Nb₆O₁₉]

Les bromures et chlorures d'ammonium quaternaires sont généralement synthétisés selon une réaction d'alkylation d'une amine par l'halogéno-alcane correspondant.⁴⁷ Pour les autres contre-ions, la préparation des sels d'ammonium quaternaires fait généralement intervenir des échanges d'anions, qui peuvent être obtenus soit *in situ* à partir des composés bromés ou chlorés, soit en passant par l'intermédiaire d'un hydroxyde d'ammonium quaternaire capable de réagir avec l'acide correspondant au contre-ion désiré. Le principal inconvénient de l'échange d'ion *in situ* est la pureté des produits, puisque les composés préparés peuvent être pollués par des sels résiduels ou que l'échange de contre-ion peut être partiel conduisant ainsi à un sel mixte. La préparation via l'hydroxyde d'ammonium ne présente pas ces inconvénients et est applicable à une grande variété de contre-ions.

Les principales voies d'obtention des hydroxydes d'ammonium quaternaires sont :

- les réactions du bromure correspondant avec Ag₂O ou avec d'autres sels d'argent,
- les réactions du sulfate avec Ba(OH)₂,
- l'échange d'ions sur résine préconditionnée.

Les deux premières méthodes peuvent entraîner des contaminations de l'hydroxyde d'ammonium, soit par le bromure d'argent, soit par le sulfate de baryum. Leur utilisation est donc délicate et coûteuse lorsque les réactifs à base d'argent sont utilisés. La dernière solution qui consiste à échanger les anions sur un support solide, telle une résine échangeuse d'ions préconditionnée par des ions hydroxydes, constitue la voie la plus simple et celle qui pose le moins de problèmes de contamination.

Fressancourt-Collinet,¹⁵ dans sa thèse sur les « ammonium quaternaires amphiphiles à contre-ion catalytique », a privilégié la voie de synthèse qui consiste à préparer l'hydroxyle d'ammonium quaternaire par échange d'ions sur résine puisque cette méthode permet d'obtenir des produits purs avec de bons rendements, et ceci quels que soient le nombre et la longueur des chaînes alkyles portées par l'ammonium ou le contre-ion à associer.

Mouret²⁰, lors de sa thèse, a étendu la méthode par échange d'ion sur résine aux POMs, montrant que l'échange direct de l'hydroxyde du docéyltriméthylammonium avec un POM de type Keggin ou Dawson, dont le cation peut être H, Na ou K, forme quasiment instantanément un précipité, composé de nanoparticules amphiphiles. Cette technique a permis de mettre en avant un échange total et l'absence de cations métalliques résiduels. La synthèse se fait en trois étapes (**Figure 7**) : (1) conditionnement de la résine échangeuse d'ion ; (2) échange d'ion de l'ammonium quaternaire amphiphile ; et (3) neutralisation acido-basique entre l'hydroxyde de l'ammonium quaternaire et l'acide phosphotungstique en proportion stœchiométrique. Un lavage du précipité avec de l'eau ultrapure est nécessaire après formation du précipité. En effet, dans le cas de POMs possédant des cations métalliques sous leur forme native, il est nécessaire de retirer les sels formés après l'échange : KOH ou NaOH, ainsi que le l'akylammonium résiduel n'ayant pas réagi. Les sels d'alkylammonium sont obtenus, après évaporation de l'eau par lyophilisation du précipité. Lorsque l'ammonium quaternaire n'est pas suffisamment soluble en milieu aqueux, il est possible d'utiliser de l'éthanol pour obtenir une dissolution complète.

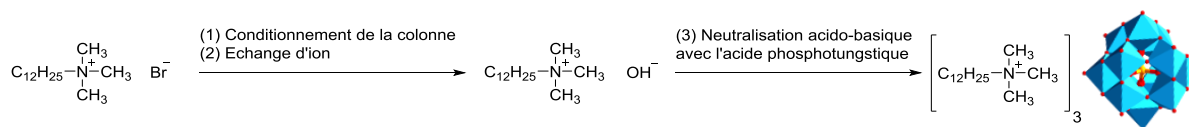


Figure 7. Préparation du [C₁₂H₂₅N(CH₃)₃]₃[PW₁₂O₄₀].³⁹

Pour des raisons pratiques, dans la suite du manuscrit, les alkyles de triméthylammonium, [C_nH_{2n+1}N(CH₃)₃]⁺, seront notés [C_n].

2.1 Préparation par échange direct *in situ*

La synthèse via l'utilisation d'hydroxyde d'alkylammonium peut sembler la meilleure, mais elle peut conduire à la formation de [Nb₄O₁₂(OH)₄]⁸⁻ si le pH dépasse 14.^{48,49} Par ailleurs, la production de KOH, lors de l'utilisation de K₈[Nb₆O₁₉], peut changer la prédominance du PONb en solution. L'utilisation de tampons phosphate ou carbonate aurait pu régler ce problème, cependant ils viendraient polluer les composés préparés, car ceux-ci réagissent facilement avec l'hydroxyde d'alkylammonium par échange d'ions.¹⁵ La préparation par échange direct *in situ* à partir des composés bromés a été choisie dans un premier temps, cette piste nous semblant prometteuse, car l'échange d'ions *in situ* a déjà été reporté dans la littérature pour les structures en couche de niobate : K₄[Nb₆O₁₇],^{50,51} et les PONbs : Na₇H[Nb₆O₁₉].⁵² Plus récemment, la publication de Li *et al.* de 2018 est venue confirmer cette méthode de synthèse.⁴³ Les auteurs sont en effet parvenus à synthétiser [C₁₄]₇H[Nb₆O₁₉], [C₁₆]₇H[Nb₆O₁₉] et [C₁₈]₇H[Nb₆O₁₉] par échange direct *in situ* à partir de sels de bromure et K₇H[Nb₆O₁₉] en milieu tamponné par NaH₂PO₄-Na₂HPO₄.

Dans un premier temps, un criblage selon différentes longueurs de chaîne a été réalisé en faisant réagir K₈[Nb₆O₁₉] sur des cations alkyltriméthylammonium par des interactions électrostatiques (**Figure 8**). L'utilisation de chaînes inférieures à C₁₆ provoque rapidement la formation d'un dépôt compact de type « gel » difficile à redisperser. L'utilisation du bicaténaire bromure de dodécyltriméthylammonium, [C₁₂C₁₂]Br, donne des résultats intéressants avec la formation d'agrégats en suspension, principalement à l'interface eau-air, qui précipitent avec le temps en formant le même type de dépôt compact que pour [C₁₂]Br, mais qui se redispersent plus facilement. Dans le cas de [C₁₆], qui donne les meilleurs résultats, l'utilisation du chlorure d'alkyle ammonium entraîne la formation d'agglomérats plus compacts collant aux parois et d'une solution légèrement trouble, alors que l'utilisation de [C₁₆]Br permet d'avoir un précipité fluide et facile à redisperser en solution aqueuse : signe d'une meilleure stabilité dans l'eau, avec un surnageant limpide. La forme bromure sera donc plébiscitée pour la réalisation de l'échange d'ions *in situ*. Un test postérieur a montré que l'utilisation de [C₁₈]Br donne des résultats similaires au [C₁₆]Br.

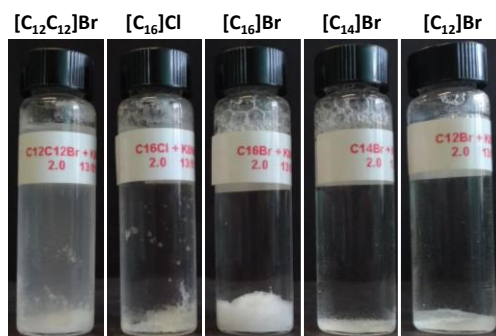


Figure 8. Criblage de la préparation *in situ* d'hexaniobates amphiphiles en fonction de différentes longueurs de chaîne, en faisant réagir $K_8[Nb_6O_{19}]$ sur des cations alkyltriméthylammonium par des interactions électrostatiques en solution aqueuse. Conditions : $K_8[Nb_6O_{19}]$ (5.10^{-3} M) et les sels d'alkyltriméthylammonium (4.10^{-2} M).

Le $[C_{16}]_8[Nb_6O_{19}]$ se montrant le plus prometteur ; sa synthèse, ainsi que celle de sa forme peroxydée, ont été réalisées à l'échelle du gramme afin de permettre une étude approfondie. L'échange d'ions a été vérifié par plusieurs méthodes : IR, Raman, RMN et analyse thermogravimétrique (ATG). Les spectres IR de $[C_{16}]_8[Nb_6O_{19}]$ et $[C_{16}]_8[Nb_6O_{16}(O_2)_6]$ (Figure 9) montrent clairement les pics d'absorption vibrationnelle caractéristique à la fois de $K_8[Nb_6O_{19}]$ (1644 , 848 et 719 cm^{-1}) et du CTAB (2917 , 2853 , 1468 , 962 , 913 et 720 cm^{-1}). L'observation des spectres Raman (Figure 9) confirme également l'alkylation de l'hexaniobate de potassium par échange d'ions sous sa forme peroxydée ou non, avec à la fois les bandes de $K_8[Nb_6O_{19}]$ (210 , 275 , $500 - 600$ et $850 - 900$ cm^{-1}) et du CTAB (760 , 1060 , 1095 , 1128 , 1295 , 1450 , 2847 , 2878 et 3025 cm^{-1}). Dans le cas de $[C_{16}]_8[Nb_6O_{16}(O_2)_6]$, on a bien la disparition des bandes Nb=O, à environ 860 et 900 cm^{-1} , au profit de l'apparition de trois bandes larges centrées à 885 , 575 ($500 - 650$) et 250 cm^{-1} appartenant respectivement aux liaisons O-O (vibrations d'étirement), Nb-O (vibrations d'étirement dans des octaèdres légèrement déformés) et Nb-O-Nb (vibrations de flexion),⁵³⁻⁵⁶ le tout sans induire la disparition des chaînes alkyles.

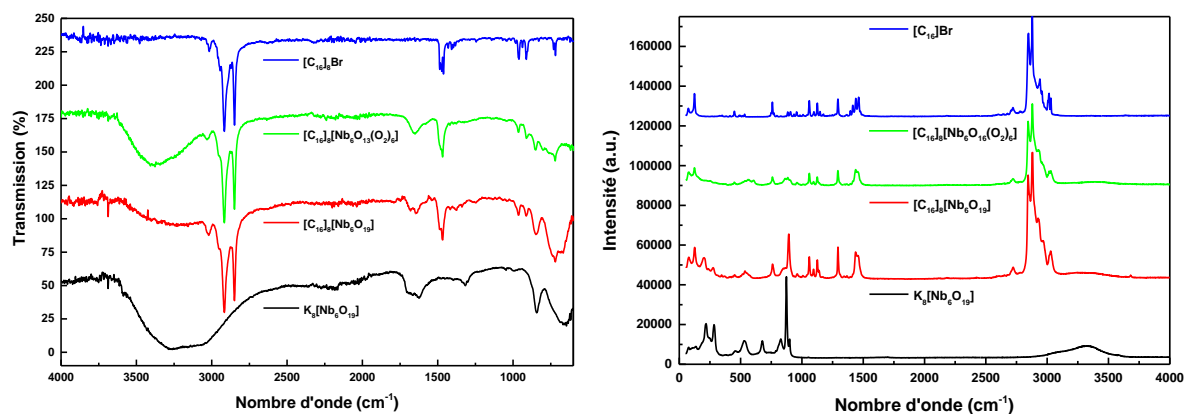


Figure 9. A gauche, spectre infrarouge, et à droite, spectre Raman, de $[C_{16}]_8[Nb_6O_{19}]$ et $[C_{16}]_8[Nb_6O_{16}(O_2)_6]$, ainsi que leurs précurseurs.

Les spectres RMN 1H (Figure 10, gauche) vérifient aussi la formation d'un complexe tensioactif amphiphile-PONb par couplage électrostatique en termes de déplacements des signaux de résonance des protons NCH₂ et NCH₃ à partir de leur position d'origine dans le surfactant pur, $[C_{16}]Br$.^{15,57} Les spectres RMN ^{13}C des sels d'ammonium alkylés de PONbs sont presque identiques à ceux de $[C_{16}]Br$ indiquant la présence de cations alkyltriméthylammonium (Figure 10, droite).

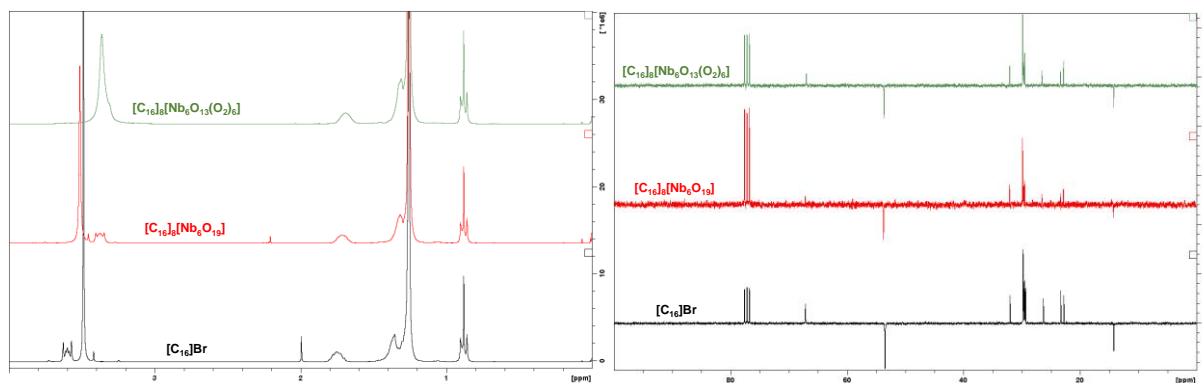


Figure 10. A gauche, spectres RMN 1H de $[C_{16}]Br$, $[C_{16}]_8[Nb_6O_{19}]$ et $[C_{16}]_8[Nb_6O_{13}(O_2)_6]$. A droite, spectres RMN ^{13}C de $[C_{16}]Br$, $[C_{16}]_8[Nb_6O_{19}]$ et $[C_{16}]_8[Nb_6O_{13}(O_2)_6]$. Conditions : 20 °C dans $CDCl_3$ (déplacements chimiques et attribution des pics détaillés en partie expérimentale).

Enfin, le nombre de cations échangés a été déterminé par ATG. Une perte de poids de 72,66 % a été observée entre 100 et 500 °C correspondant à la perte de 8,05 cations hexadécyltriméthylammonium, calculée 72,54 % (Figure 72, en partie 8.4). L'analyse de la forme peroxydée, $[C_{16}]_8[Nb_6O_{13}(O_2)_6]$ réalisée 9 mois après synthèse, le temps pour celui-ci de se déperoxyder totalement,⁵⁸ donne une perte de poids de 72,67 % entre 100 et 600 °C correspondant à la perte de 8,09 cations hexadécyltriméthylammonium, calculée 72,54 % (Figure 72, en partie 8.4).

Cette méthode de synthèse permet donc un échange optimal des cations de l'hexaniobate de potassium par le bromure de hexadécyltriméthylammonium avec des rendements de l'ordre de 90 %, que ce soit pour la forme peroxydée ou la forme native, tout en étant très simple et moins chronophage que l'échange d'ions sur résine préconditionnée.

2.2 Préparation par échange d'ions sur colonne

La synthèse par échange direct ne permettant pas de travailler avec des chaînes courtes, la préparation par échange d'ions sur colonne préconditionnée a été utilisée pour $[C_{12}]_8[Nb_6O_{19}]$, puis testée pour $[C_{16}]_8[Nb_6O_{19}]$.

Dans le cas de l'échange d'ions sur colonne pour $[C_{12}]_8[Nb_6O_{19}]$, les spectres IR et Raman (Figure 11) montrent clairement les pics d'absorption vibrationnelle caractéristique à la fois de $K_8[Nb_6O_{19}]$ (IR : 1667, 850 et 719 cm^{-1} ; Raman : 199, 277, 533, 850 et 888 cm^{-1}) et du $[C_{12}]Br$ (IR : 2920, 2851, 1468, 967 et 914 cm^{-1} ; Raman : 762, 1059, 1079, 1121, 1139, 1297, 1444, 2847, 2879, 2927 et 3027 cm^{-1}).

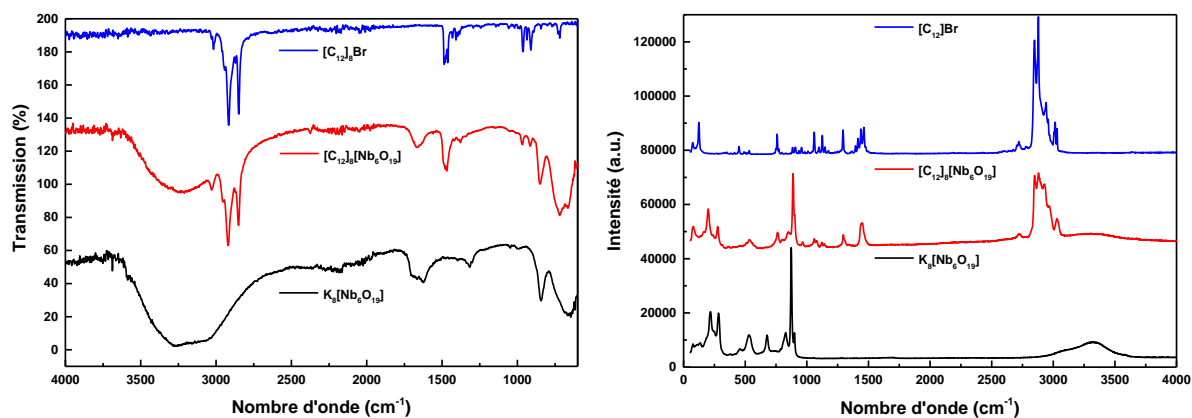


Figure 11. Spectres infrarouges, à gauche, et spectres Raman, à droite, de $[C_{12}]_8[Nb_6O_{19}]$ et ses précurseurs.

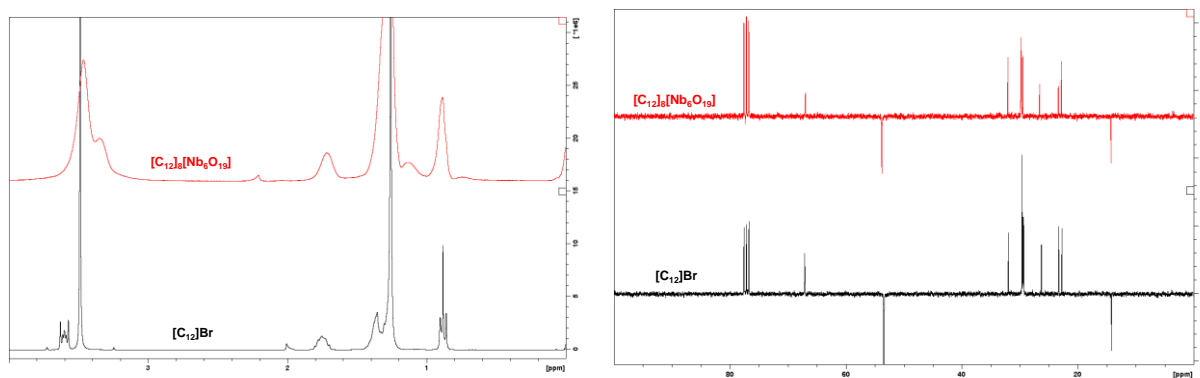


Figure 12. A gauche, spectres RMN ^1H de $[\text{C}_{12}]\text{Br}$ et $[\text{C}_{12}]_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$. A droite, spectres RMN ^{13}C de $[\text{C}_{12}]\text{Br}$ et $[\text{C}_{12}]_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$. Conditions : 20 °C dans CDCl_3 (déplacements chimiques et attribution des pics détaillés en partie expérimentale).

L'analyse par RMN ^1H et ^{13}C (**Figure 12**) confirme aussi la formation du complexe tensioactif amphiphile-PONb, comme déjà discuté précédemment pour le $[\text{C}_{16}]_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$. Pour finir, le nombre de cations échangés a été déterminé par analyse thermogravimétrique (ATG). Une perte de poids de 63,13 % a été observée entre 106 et 600 °C correspondant à la perte de 8,1 cations dodécyltriméthylammonium, calculée 62,81 % (**Figure 74**, en **partie 8.4**).

Cette méthode de synthèse permet donc un échange optimal des cations de l'hexaniobate de potassium par le bromure de dodécyltriméthylammonium avec des rendements de 83 %. L'échange sur colonne n'est cependant pas adapté à la synthèse de $[\text{C}_{16}]_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$, cette dernière ne menant qu'à un échange partiel pour obtenir le $[\text{C}_{16}]_6\text{X}_2[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$ ($\text{X} = \text{H}$ ou K), sûrement dû à l'utilisation d'éthanol permettant la formation de potasse éthanoïque ($\text{pK}_a = 15,7$). La synthèse de $[\text{C}_{10}]_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$ réalisée préalablement à cette thèse au laboratoire ayant été probante, la méthode d'échange d'ions sur colonne sera donc privilégiée pour des synthèses où la longueur de chaîne ne dépasse pas $[\text{C}_{12}]$, *i.e.* ne nécessitant pas l'utilisation d'éthanol.

3 Caractérisations des polyoxoniobates amphiphiles

Une fois la synthèse des poudres obtenues par échange d'ions, plusieurs caractérisations ont été réalisées : solubilité dans l'eau et les solvants organiques, analyse par microscopie pour en déterminer la taille, la stabilité et la structure interne et effet de la peroxydation.

3.1 Solubilité dans l'eau et dans les solvants organiques

La solubilité des différentes formes d'hexaniobates a été mesurée et comparée pour trouver les solvants les plus à même de conduire à un système d'émulsion (**Tableau 1**). L'hexaniobate de potassium est insoluble dans la majorité des solvants criblés à l'exception de l'eau avec une solubilité de $\approx 4,8 \text{ g.L}^{-1}$, ce qui peut permettre de l'envisager comme catalyseur hétérogène en milieu organique. Cependant même s'il est possible de trouver des précurseurs de H_2O_2 anhydre (peroxyde d'urée), la formation de $^1\text{O}_2$ par dismutation va engendrer de l'eau comme sous-produit, solubilisant ainsi en partie notre PONb. Ainsi, pour l'utiliser comme catalyseur hétérogène, il sera préférable de privilégier l'hexaniobate de lithium qui est beaucoup moins soluble dans l'eau que le sel de potassium.⁵⁹

Tableau 1. Solubilité des PONbs et alkyls PONbs dans divers solvants, puis en présence de H_2O_2 (valeur entre parenthèses). Notation : O pour soluble, X pour insoluble, et P pour partiellement soluble. Conditions : 5 mg de PONb, 1 mL de solvant, puis ajout de 1,75 mmol de H_2O_2 (50 %) à 40 °C.

PONbs	H ₂ O	MeOH	EtOH	CPME	2-MeTHF	ACN	Heptane	Cyclohexane	Toluène	CH ₂ Cl ₂
K₈[Nb₆O₁₉]	P (P)	X (X)	X (X)	X (X)	X (X)	X (X)	X (X)	X (X)	X (X)	X (X)
[C₁₂]₈[Nb₆O₁₉]	X (X)	O (O)	O (O)	X (O ^[a])	X (X)	X (X)	X (X)	X (X)	X (X)	P (P ^[b])
[C₁₆]₈[Nb₆O₁₉]	X (X)	O (O)	O (O)	X (P)	X (O)	X (X)	X (X)	X (X)	X (P ^[b])	X (P ^[b])

[a] P à 25 °C. [b] X à 25 °C.

L'alkylation de l'hexaniobate, par des chaînes en C₁₂ ou C₁₆, permet de le rendre quasi-insoluble dans l'eau (nous verrons en **partie 4.3** qu'il possède juste une limite de solubilité très basse), même une fois peroxydé, au détriment de son insolubilité dans les alcools. L'utilisation de chaînes plus courtes jusqu'à C₆ ne permet pas d'être insoluble dans l'eau. Pour finir, l'alkylation en C₁₂ ou C₁₆, rend les formes peroxydées partiellement ou totalement solubles dans les solvants éthers et chlorés. Les différences engendrées par ces observations sur le type d'émulsion obtenu seront développées en **partie 4**.

3.2 Taille des nanoparticules

Dans cette partie, les propriétés morphologiques des particules de $[C_{16}]_8[Nb_6O_{19}]$ vont être présentées. Plusieurs méthodes complémentaires ont été utilisées pour caractériser les nanoparticules à une échelle microscopique. A la suite, les résultats obtenus pour $[C_{12}]_8[Nb_6O_{19}]$ seront présentés succinctement.

La taille des NPs a été dans un premier temps évaluée par diffusion dynamique de la lumière (DLS) en milieu aqueux, à l'aide d'un goniomètre à diffusion de lumière de LS Instruments (3D LS Spectrometer, Suisse), nous donnant accès à la taille hydrodynamique des particules en solution. Un protocole a été préalablement mis au point au sein du laboratoire pour l'observation de NPs résultant de l'association électrostatique entre une entité amphiphile de type ammonium quaternaire et un POM.²⁰ Ce dernier requiert l'utilisation de solutions très diluées en NPs directement synthétisées dans la cellule de mesure. Dans notre cas, pour des solutions supérieures ou égales à 10^{-5} M, les particules en solution ont tendance à s'agréger rapidement ne permettant pas d'obtenir une valeur correcte du rayon hydrodynamique (r_H) réel des nanoparticules. La **Figure 13** montre la fonction d'autocorrélation et la distribution du r_H en résultant.

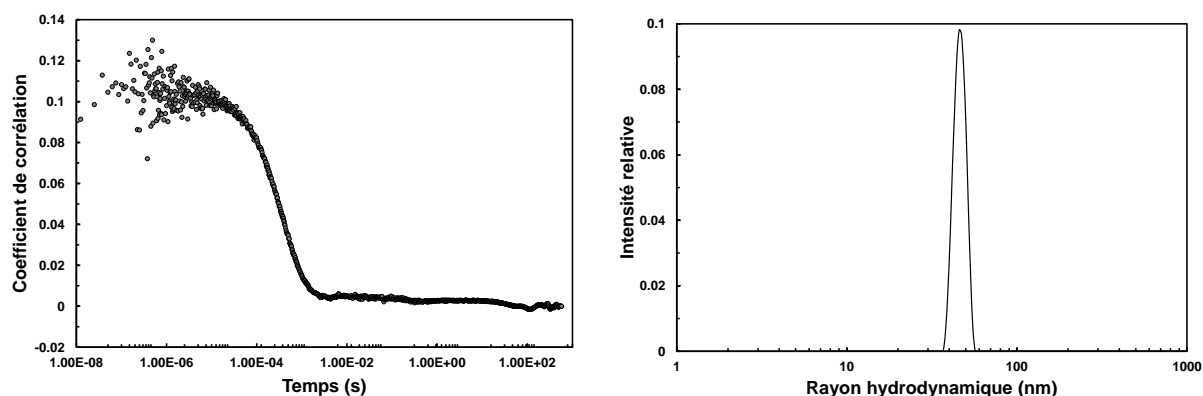


Figure 13. A gauche, fonction d'autocorrélation en fonction du temps ; et à droite, distribution du rayon hydrodynamique (r_H) de $[C_{16}]_8[Nb_6O_{19}]$ via l'algorithme de CONTIN, avec une valeur moyenne de 43,7 nm. Conditions : synthèse directe de $[C_{16}]_8[Nb_6O_{19}]$ à 10^{-6} M en solution aqueuse.

Le diamètre hydrodynamique moyen (ϕ_H) des particules de $[C_{16}]_8[Nb_6O_{19}]$ est de 87 ± 10 nm. Un suivi de la taille des particules sur 1 h, à l'aide d'un NanoZS Zetasizer (Malvern Instruments, Grande-Bretagne), montre que, dans les conditions très diluées de la mesure, la dispersion est stable et que les particules ne s'agrégent pas (**Figure 14**). La stabilité n'est cependant pas parfaite sur le long terme ; des mesures à 24 h et 48 h donnent pour ϕ_H des valeurs de 145 m et 175 nm. Les particules ont donc tendance à s'agréger avec le temps. Les images obtenues en microscope électronique à transmission (MET) sur le $[C_{16}]_8[Nb_6O_{19}]$ confirment l'agrégation des NPs individuelles (**Figure 16**). Toutefois à cause des conditions de préparation des échantillons en MET, l'agrégation des NPs a lieu beaucoup plus rapidement : la concentration locale de NPs augmente lors du séchage, favorisant aussi leur rapprochement.

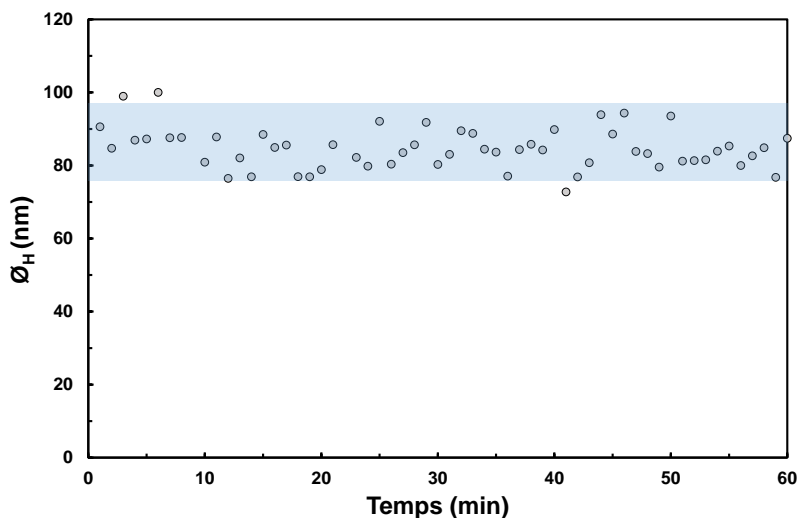


Figure 14. Suivi par DLS de la stabilité sur 1 h de $[C_{16}]_8[Nb_6O_{19}]$ à 25 °C. Conditions : $[C_{16}]_8[Nb_6O_{19}]$ à 10^{-7} M en solution aqueuse.

Le potentiel zêta (ζ) est un bon indicateur des interactions entre particules, et donc de la stabilité des colloïdes, selon la théorie DLVO.⁶⁰ L'amplitude du potentiel ζ indique le degré de répulsion électrostatique entre des particules adjacentes chargées de manière similaire. La théorie DLVO peut se résumer à la compétition entre la répulsion électrostatique et l'attraction de Van der Waals en fonction de la distance entre particules (Figure 15).

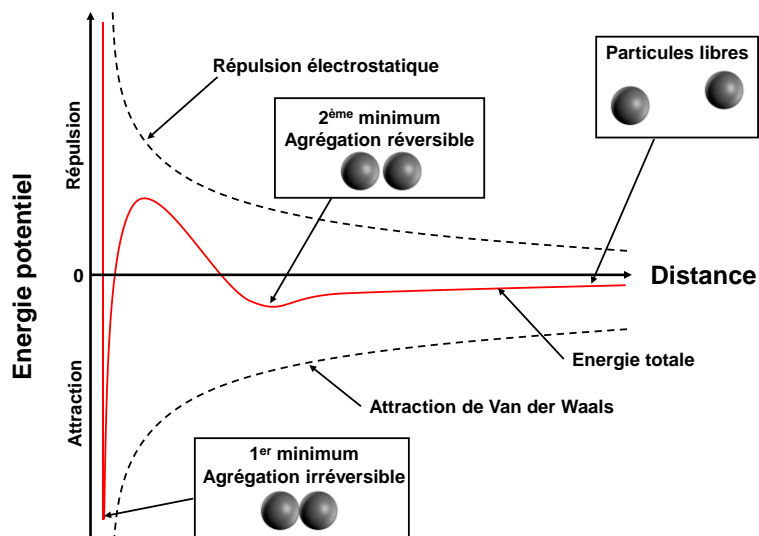


Figure 15. Energie potentielle de l'interaction entre deux particules chargées de même signe.

Ainsi, lorsque les particules sont suffisamment petites, les colloïdes à fort potentiel ζ (négatif ou positif) sont stabilisés électriquement, tandis que les colloïdes à faible potentiel ζ ont tendance à coaguler ou à flocculer, comme indiqué dans le **Tableau 2**.⁶¹⁻⁶³ La valeur généralement admise pour considérer une suspension colloïdale comme stable est de ± 30 mV.^{64,65} La mesure du potentiel ζ pour $[C_{16}]_8[Nb_6O_{19}]$ donne une valeur de -37 mV, traduisant une densité de charge négative et la stabilité moyenne de la dispersion.

Tableau 2. Influence du potentiel ζ sur la stabilité des suspensions colloïdales.⁶¹⁻⁶³

Potentiel ζ en valeur absolue (mV)	Stabilité des colloïdes
0 à 10	Coagulation rapide ou floculation
10 à 30	Faible
30 à 40	Moyenne
40 à 60	Bonne
≥ 60	Excellente

Les clichés obtenus en MET permettent de se faire une idée du processus d'agrégation (**Figure 16**) : les particules isolées se regroupent pour former des agrégats en fusionnant ou en coagulant, conduisant à des ensembles comportant de grands arrangements lamellaires (**Figure 16.c, .d et .e**). Ce dernier est semblable à celui constaté pour le $[C_{12}]_3[PW_{12}O_{40}]$.⁶⁶ A forte concentration, ce processus mène vraisemblablement, via l'agrégation en structure lamellaire,^{66,67} à la formation de cristaux déjà observés par Li *et al.* pour le $[C_x]_7H[Nb_6O_{19}]$ ($x = 14, 16$ et 18) à 10^{-2} M.⁴³

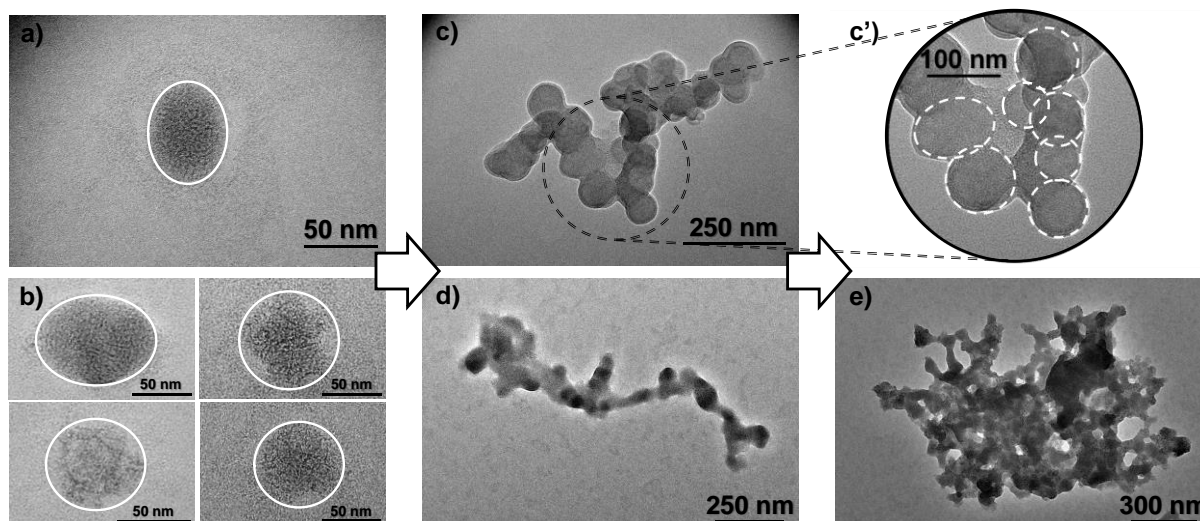


Figure 16. Images MET des nanoparticules de $[C_{16}]_8[Nb_6O_{19}]$: (a, b, d et e) 10^{-5} M, (c et c') 10^{-4} M. Conditions : synthèse directe de $[C_{16}]_8[Nb_6O_{19}]$ à 10^{-4} et 10^{-5} M en solution aqueuse avant dépôt sur la grille de MET.

Les clichés de microscopie électronique à transmission ont été exploités avec le logiciel de traitement d'image, ImageJ (National Institution of Health, US), pour estimer le diamètre moyen des NPs ainsi que leur dispersité. Un diamètre moyen (\varnothing_{MET}) de 72 ± 5 nm, avec une distribution en taille restreinte, a été trouvé sur un échantillonnage de 100 nanoparticules.

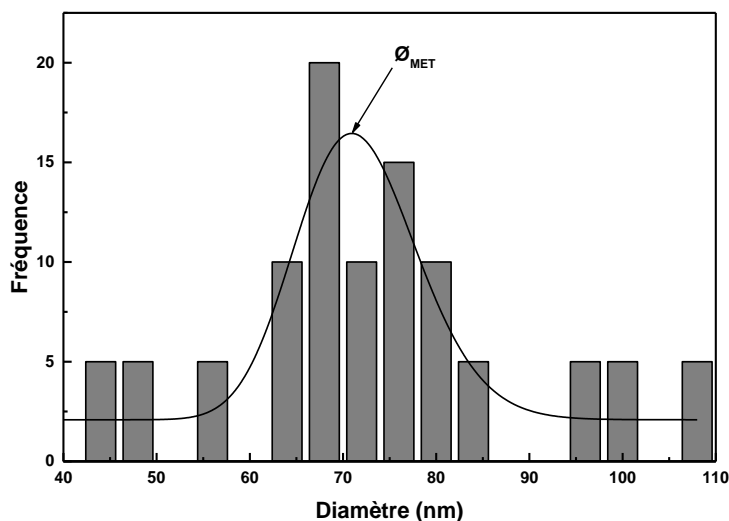


Figure 17. Profil de distribution en taille des NPs estimé à partir des clichés de microscopie. Le diamètre moyen (\varnothing_{MET}) est indiqué par une flèche après ajustement avec une fonction de distribution de type log-normal à l'aide du logiciel Origin 9.1 (OriginLab Corporation, US). Conditions : synthèse directe de $[C_{16}]_8[Nb_6O_{19}]$ à 10^{-4} et 10^{-5} M en solution aqueuse avant dépôt sur la grille de MET.

En s'intéressant plus particulièrement à l'intérieur des NPs (Figure 18), il est possible de constater la présence d'arrangements ordonnés composés de PONbs (points noirs). Ce type d'arrangement a déjà été observé pour le $[C_{12}]_3[PW_{12}O_{40}]$, se traduisant par un arrangement lamellaire résultant d'un recouvrement des chaînes alkyles de l'ammonium.^{39,66}

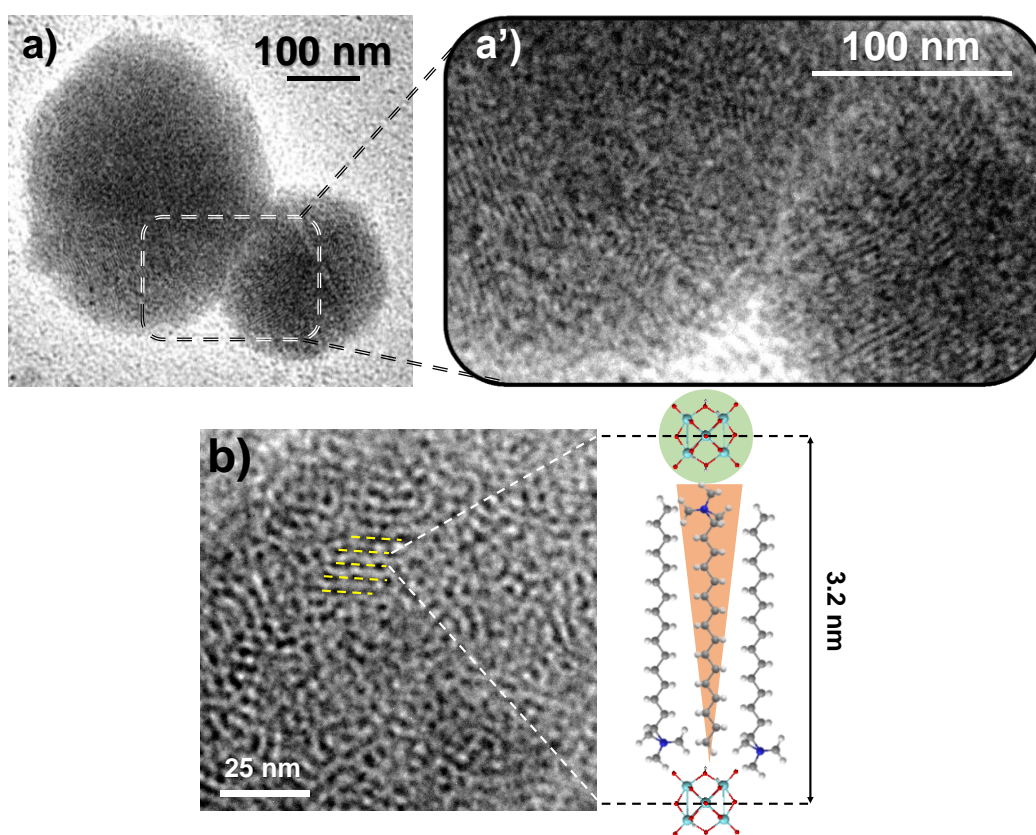


Figure 18. (a) Nanoparticules de $[C_{16}]_8[Nb_6O_{19}]$ s'agglomérant. (a') Zoom de (a) mettant en avant les arrangements lamellaires. (b) Représentation schématique de l'arrangement moléculaire lamellaire de l'anion $[Nb_6O_{19}]^{8-}$ au sein d'une nanoparticule, issue d'une observation en MET. *Nota bene* : les nanoparticules, choisies ici, sont

volontairement plus grandes que la moyenne observée préalablement, à cause de la méthode de préparation, pour des raisons de lisibilité. Conditions : $[C_{16}]_8[Nb_6O_{19}]$ à 10^{-4} M redispersé en solution aqueuse par ultrason avant dépôt sur la grille de MET.

Afin de confirmer la structure interne des NPs de $[C_{16}]_8[Nb_6O_{19}]$, des mesures de diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) ont été réalisées à l'université de Yokohama (Japon) en collaboration avec le Prof. Kenji Aramaki (Figure 19). Le spectre de diffusion montre plusieurs pics à $q = 1,99, 3,99, 4,56, 4,98, 6,07$ et $7,21 \text{ nm}^{-1}$, correspondant à la structure interne des NPs. Les distances dans l'espace réel ($2\pi/q_x$) sont explicitées dans le Tableau 3. Le dernier pic peut être attribué à la structure intramoléculaire du PONb, car l'anion hexaniobate est un octaèdre régulier pouvant être assimilé à une sphère de diamètre 0,8 nm. Le spectre SAXS $K_8[Nb_6O_{19}]$ est fourni à titre de comparaison. Ce dernier montre des pics de diffusion aux alentours de $q_{\text{PONb}} \sim 7 \text{ nm}^{-1}$, dû à l'arrangement cristallin des PONbs.⁶⁸ Le premier pic, pour $[C_{16}]_8[Nb_6O_{19}]$, fournit des informations sur la distance intermoléculaire entre les unités PONb à l'intérieur des nanoparticules. Cette distance (3,16 nm) correspond à la longueur du tensioactif, qui est de l'ordre de 2,4 nm dans sa conformation linéaire selon l'équation de Tanford,⁶⁹ à laquelle on ajoute les $\sim 0,8$ nm correspondant à la taille du $[Nb_6O_{19}]$ ^{8-68,70}. Deux pics d'intensité plus faible sont observés à $q_2 = 3,99 \text{ nm}^{-1}$ et $q_3 = 6,07 \text{ nm}^{-1}$, avec des rapports de position des pics de $q_1/q_2/q_3 = 1/2/3$, ce qui est caractéristique d'une structure lamellaire (Tableau 3).⁷¹ Cela correspond aux deuxième et troisième ordres d'un arrangement lamellaire local des couches de PONbs au sein des nanoparticules. Les petits pics q_{i-ii} à $4,59$ et $5,02 \text{ nm}^{-1}$, correspondant dans l'espace réel respectivement à 1,37 et 1,25 nm, sont supposés correspondre à la distance entre les hexaniobates dans une même couche. Par conséquent, on peut en déduire que les nanoparticules sont composées d'unités de $[C_{16}]_8[Nb_6O_{19}]$ serrées entre elles, où les chaînes alkyles adoptent une conformation étendue (Figure 18.b).

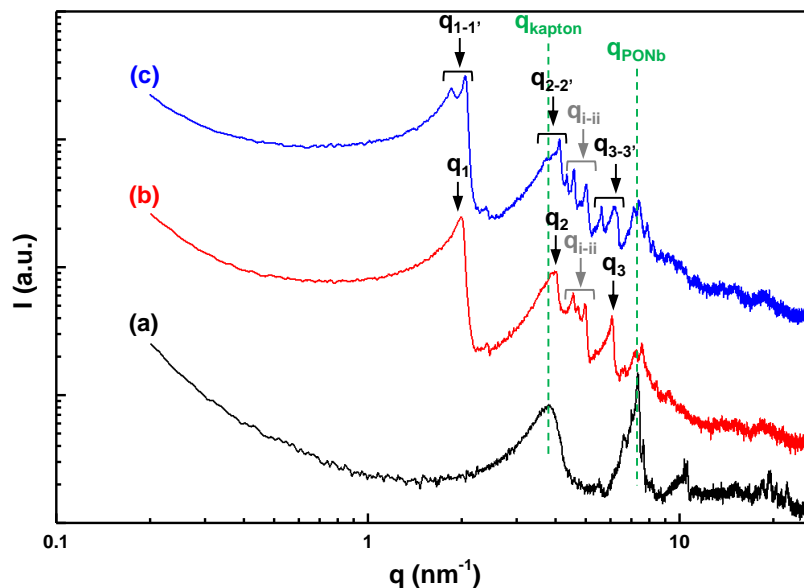


Figure 19. Spectre SAXS des poudres de : (a) $K_8[Nb_6O_{19}]$, (b) $[C_{16}]_8[Nb_6O_{19}]$, et (c) $[C_{16}]_8[Nb_6O_{13}(O_2)_6]$. Il est à noter que le pic large à $\sim 3,8 \text{ nm}^{-1}$ provient du film de kapton de la cellule de mesure. Toutes les mesures ont été effectuées à $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Le $[C_{16}]_8[Nb_6O_{13}(O_2)_6]$ a également été étudié en SAXS (Figure 19) et montre une scission en deux de chaque pic avec un décalage vers les valeurs plus faibles de q . Ceci est dû à la peroxydation qui conduit à une augmentation de la distance intermoléculaire entre les unités PONb à l'intérieur des

nanoparticules, tout en conservant l'arrangement lamellaire à l'intérieur des NPs : les rapports de position des pics de $q_1/q_2/q_3 = 1/2/3$ étant maintenus (**Tableau 3**).

Tableau 3. Position des pics observés en SAXS, ainsi que la distance entre les plans (d^* , calculé à partir de $d^* = 2\pi/q_x$) des nanoparticules de $[C_{16}]_8[Nb_6O_{19}]$ et $[C_{16}]_8[Nb_6O_{13}(O_2)_6]$.

Nanoparticules	q_1/nm^{-1} (d^*/nm)	q_2/nm^{-1} (d^*/nm)	q_3/nm^{-1} (d^*/nm)	$q_1/q_2/q_3$	q_{i-ii}/nm^{-1} (d^*/nm)	q_{PONb}/nm^{-1} (d^*/nm)
$[C_{16}]_8[Nb_6O_{19}]$	1,99 (3,16)	3,99	6,07	1/2/3	4,56 (1,38) 4,98 (1,26)	7,21 (0,87)
$[C_{16}]_8[Nb_6O_{13}(O_2)_6]$	1,87 (3,37) 2,05 (3,06)	3,75 4,13	5,61 6,16	1/2/3 1/2/3	4,59 (1,37) 5,02 (1,25)	7,15 (0,88)

Afin de s'assurer de la présence de Nb au sein de cet arrangement lamellaire, une observation par MET haute résolution en mode balayage avec un détecteur annulaire champ sombre à grand angle (HR-STEM-HAADF) a été réalisée, cette technique permet de mettre en évidence les éléments lourds sur un cliché (**Figure 20.a**).^{72,73} En termes simples, l'image affichera un contraste au niveau atomique, appelé *Z-contrast*, il sera alors possible de différencier les atomes lourds (clairs) des plus légers (foncés). La composition élémentaire de la zone observée a été mise en avant par analyse dispersive en énergie (EDX) (**Figure 20.b**). Il en ressort la présence de C ($K_\alpha = 0,277$ KeV), N ($K_\alpha = 0,392$ KeV), O ($K_\alpha = 0,525$ KeV), Si ($K_\alpha = 1,740$ KeV), Cu ($L_\alpha = 0,928$ KeV et $K_\alpha = 8,046$ KeV) et Nb ($L_\alpha = 2,169$ KeV, $L_\beta = 2,260$ KeV, $K_\alpha = 16,615$ KeV et $K_\beta = 18,625$ KeV). Cette analyse atteste uniquement de la présence de $[C_{16}]_8[Nb_6O_{19}]$: la présence de Cu provenant de l'utilisation de la grille Carbone-Cuivre, et le Si étant une impureté présente sur celle-ci.⁷⁴

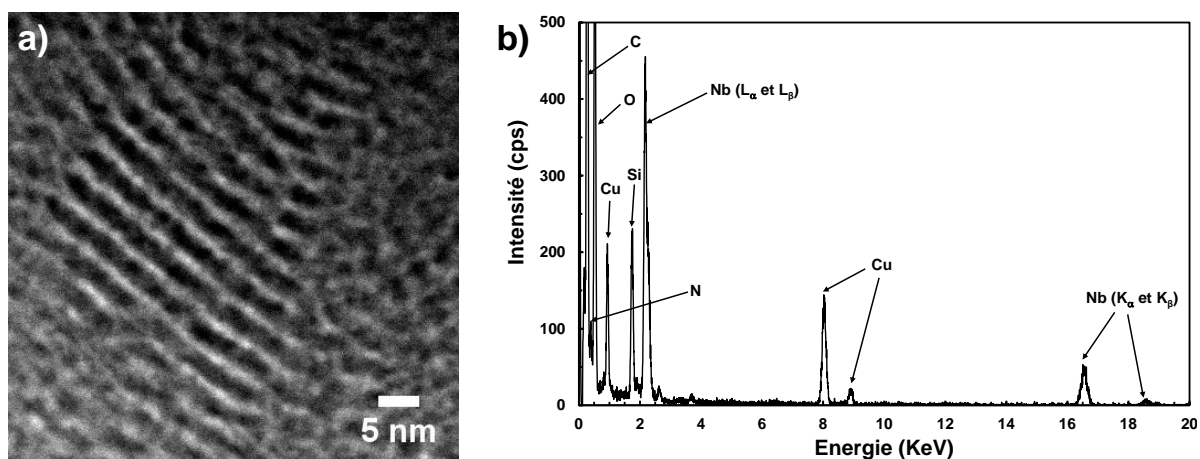


Figure 20. (a) Images MET haute résolution, en HAADF, de l'arrangement lamellaire présent au sein des NPs de $[C_{16}]_8[Nb_6O_{19}]$. (b) Spectre EDX de l'arrangement lamellaire. Conditions : synthèse directe de $[C_{16}]_8[Nb_6O_{19}]$ à 10^{-4} M en solution aqueuse avant dépôt sur la grille de MET.

De surcroît, les échantillons ont été passés en microscope électronique à balayage (MEB) pour en connaître la typographie (**Figure 21**). Les arrangements observés sont les agglomérats de NP préalablement distingués en MET avec une structure 3D (**Figure 16.e**). Ces derniers varient entre 40 nm et 4 μ m, les NPs présentes au sein de ceux-ci ont une taille moyenne de l'ordre 100 nm.

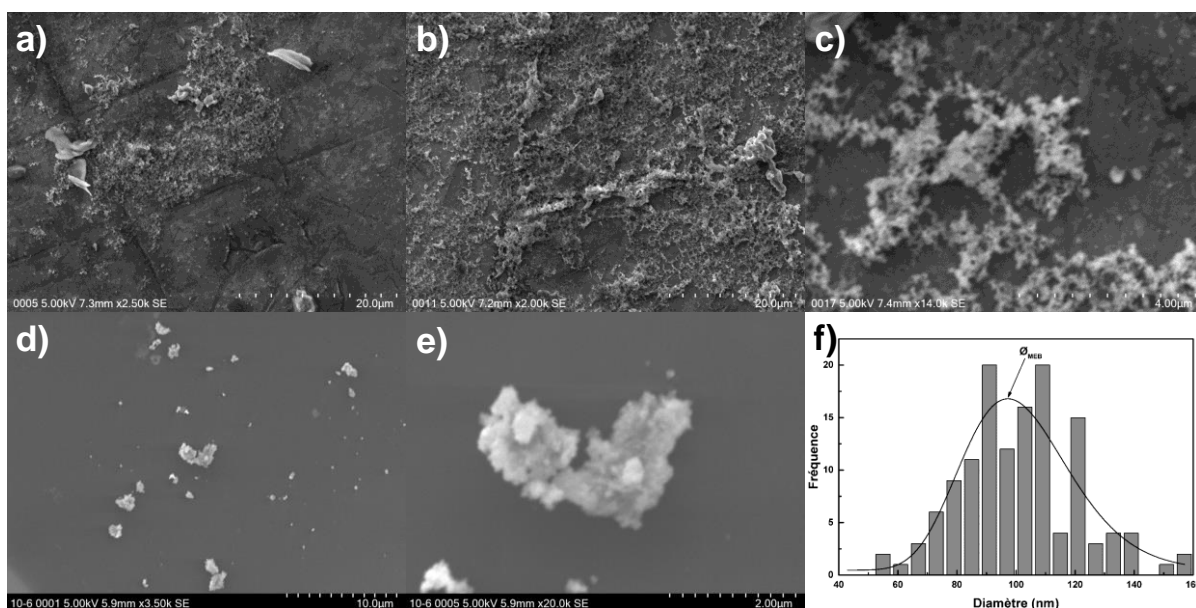


Figure 21. (a), (b) et (c) Image MEB des nanoparticules de $[C_{16}]_8[Nb_6O_{19}]$ à 5 kV par redispersion après synthèse. (d) Image MEB des nanoparticules de $[C_{16}]_8[Nb_6O_{19}]$ à 5 kV via synthèse directe. (e) Zoom central de l'image (d). (f) Profil de distribution en taille des NPs estimé à partir du cliché (c). Le diamètre moyen (ϕ_{MEB}) est indiqué par une flèche après ajustement avec une fonction de distribution de type log-normal à l'aide du logiciel Origin 9.1 (OriginLab Corporation, US). Conditions : pour (a), (b) et (c) : $[C_{16}]_8[Nb_6O_{19}]$ à 10^{-4} M redispersé en solution aqueuse par ultrason avant dépôt sur un plot d'observation ; pour (d) et (e) : synthèse directe de $[C_{16}]_8[Nb_6O_{19}]$ à 10^{-5} M en solution aqueuse avant dépôt sur la grille de MET, puis collage sur un plot d'observation à l'aide d'un adhésif carbone.

Afin de s'assurer de nouveau que ces arrangements étaient bien à base de Nb, *i.e.* $[C_{16}]_8[Nb_6O_{19}]$, une analyse EDX a été réalisée sur les particules observées en MEB (Figure 22). Cette dernière confirme la présence de Nb, C et O, présents dans le $[C_{16}]_8[Nb_6O_{19}]$; la présence de Na et Si étant due aux impuretés présentes dans la grille Carbone-Cuivre et l'adhésif carbone utilisés (contient des traces de Si, Sb, S, Fe, Mg et Na)⁷⁵.

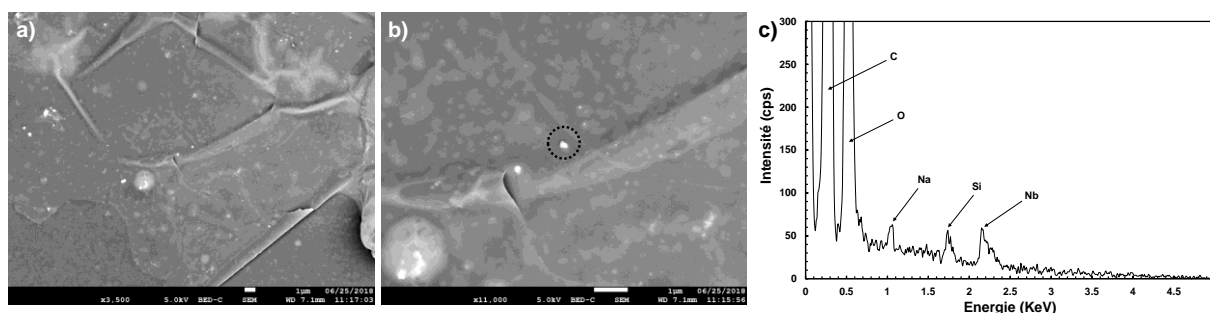


Figure 22. (a) Image MEB haute définition des nanoparticules de $[C_{16}]_8[Nb_6O_{19}]$ à 5 kV. (b) Zoom central de l'image (a). (c) Spectre EDX en surface de la particule ciblée sur l'image (b). Conditions : synthèse directe de $[C_{16}]_8[Nb_6O_{19}]$ à 10^{-5} M en solution aqueuse avant dépôt sur la grille de MET, puis collage sur un plot d'observation à l'aide d'un adhésif carbone.

De la même façon pour $[C_{12}]_8[Nb_6O_{19}]$, le même type de structure est observé en MET, si ce n'est une tendance plus importante à s'agglomérer en formant des structures lamellaires bien ordonnées (Figure 23). Ce résultat a aussi été confirmé par SAXS (Figure 68, en partie expérimentale 8.2) : (i) on retrouve bien la distance ($q_1 = 2,25 \text{ nm}^{-1}$, équivalente à 2,87 nm dans l'espace réel) qui correspond à la longueur du tensioactif autour de 2,2 nm dans une conformation étendue, ajoutée au diamètre du

PONb (~ 0.8 nm), (ii) ainsi qu'un pic d'intensité plus faible à $q_2 = 4,6$ nm⁻¹, permettant d'avoir le rapport, $q_1/q_2 = 1/2$, caractéristique d'un arrangement lamellaire.

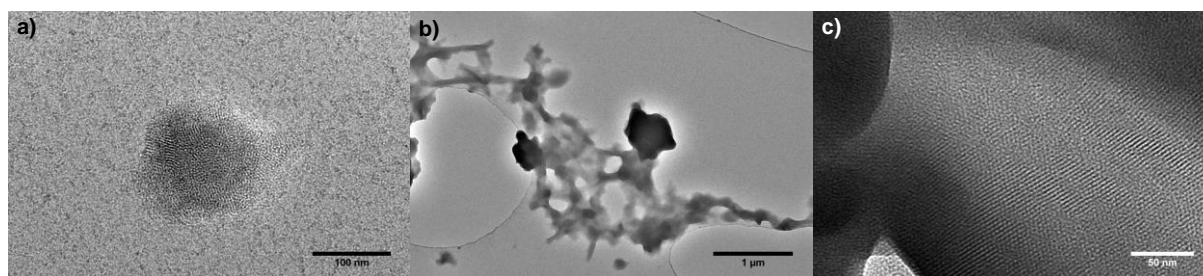


Figure 23. Images MET des nanoparticules de $[C_{12}]_8[Nb_6O_{19}]$ dans l'eau. Conditions : $[C_{12}]_8[Nb_6O_{19}]$ à 10^{-4} M redispersé en solution aqueuse par ultrason avant dépôt sur la grille de MET.

Le **Tableau 4** regroupe les valeurs obtenues pour $[C_{16}]_8[Nb_6O_{19}]$ et $[C_{12}]_8[Nb_6O_{19}]$. Il en ressort que la taille des NPs de $[C_{12}]_8[Nb_6O_{19}]$ est plus importante que celle des NPs de $[C_{16}]_8[Nb_6O_{19}]$ (environ deux fois). Et on peut estimer, au vu des valeurs de potentiel ζ , que la stabilité des NPs de $[C_{12}]_8[Nb_6O_{19}]$ en solution aqueuse est moindre que celle des NPs de $[C_{16}]_8[Nb_6O_{19}]$.

Tableau 4. Influence de la longueur de chaîne sur la taille et la stabilité des nanoparticules de PONbs amphiphiles.

$[C_x]_8[Nb_6O_{19}]$	\varnothing_H (nm)	\varnothing_{MET} (nm)	Potentiel ζ (mV)	Stabilité
12	150 ± 50	140 ± 10	-27	Basse
16	87 ± 10	72 ± 5	-37	Moyenne

Comme nous le verrons plus tard, $[C_{16}]_8[Nb_6O_{19}]$ est celui qui permet l'obtention des émulsions les plus stables. Il semble donc que cette stabilisation soit liée à la taille des nanoparticules.

3.3 Effet de la peroxydation

Dans le **chapitre 1, partie 4.2**, nous avons vu que les PONbs peuvent être peroxydés. Les analyses IR et Raman (**Figure 9**, en **partie 2.1**) confirment ce résultat pour de longues chaînes alkyles, *i.e.* $[C_{16}]$. La peroxydation a cependant un impact sur les objets, comme le révèlent les observations en MET (**Figure 24**). Ainsi, une fois peroxydés, des arrangements lamellaires beaucoup plus structurés sont observés, ces derniers ayant été confirmés par SAXS (**partie 3.2**). De plus, cela nous laisse à penser qu'ils mènent à la formation de cristaux hybrides, PONb-tensioactif, via une superposition des plans lamellaires (**Figure 24.d, .e et .f**).⁶⁷

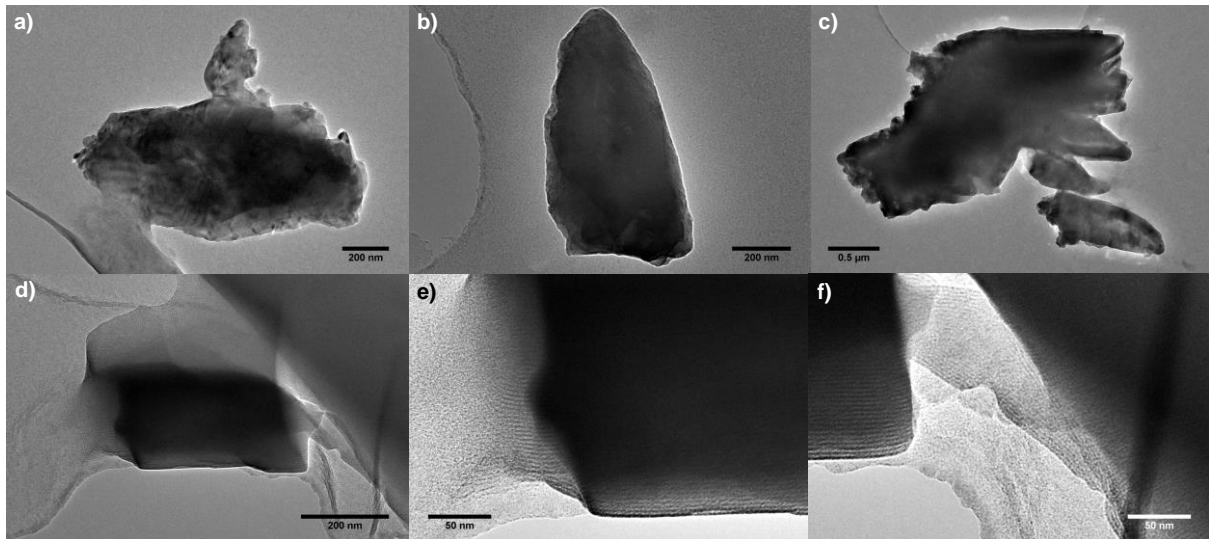


Figure 24. Images MET du $[C_{16}]_8[Nb_6O_{13}(O_2)_6]$ dans l'eau : (a, b et c) agglomérat de plans lamellaires superposés, (d) plan lamellaire organisé, (e et f) zoom de l'image (d). Conditions : $[C_{16}]_8[Nb_6O_{13}(O_2)_6]$ à 10^{-4} M redispersé en solution aqueuse par ultrason avant dépôt sur la grille de MET.

4 Comportement des alkylammonium d'hexaniobates présence d'eau et d'huile

Nous allons maintenant nous intéresser à l'élaboration d'émulsions formées à partir des PONbs amphiphiles, l'objectif étant d'utiliser à terme ces systèmes organisés comme milieux réactionnels pour la catalyse d'oxydation de substrats organiques par le peroxyde d'hydrogène.

4.1 Les émulsions

Une émulsion est un mélange hétérogène de deux liquides non miscibles, appelées symboliquement eau (E) et huile (H), caractérisé par la dispersion de l'une des deux phases antagonistes, sous forme de gouttelettes, dans la seconde. On peut distinguer différents types de dispersions liquide/liquide : (i) celles stabilisées par des tensioactifs, qu'il est possible de classer en fonction de la taille des gouttelettes et de leur stabilité : les macro-, les mini-, les nano- et les micro-émulsions ; (ii) et celles stabilisées par des particules solides appelées émulsions de Pickering.

4.1.1 Les macroémulsions

Les macroémulsions sont des émulsions dont le diamètre des gouttes excède le micromètre, valeur correspondant à peu près à la dimension minimale accessible par agitation mécanique. Le terme « émulsion » est traditionnellement utilisé pour désigner ce type d'émulsion. En outre, comme les gouttes sont de tailles supérieures à la longueur d'onde du visible, elles possèdent un aspect laiteux. Néanmoins, quelle que soit la dimension de leurs gouttelettes, toutes les macroémulsions sont des systèmes thermodynamiquement instables qui se séparent, plus ou moins rapidement, en deux phases. Pour finir, les émulsions peuvent être classées en fonction de la nature des phases continues et dispersées : (i) si la phase dispersée est de l'huile, on parle d'émulsions directes (H/E), (ii) si la phase dispersée est de l'eau, on a alors des émulsions inverses (E/H), ou (iii) les émulsions peuvent aussi être triphasiques, il s'agit alors d'émulsions multiples (E/H/E ou H/E/H).⁷⁶

4.1.2 Mini- ou nanoémulsions

Pour les émulsions au-dessous d'une taille de gouttelette de 200 nm, on parle de mini- ou nanoémulsions. Ce sont également des systèmes biphasiques, mais leur préparation exige des méthodes non conventionnelles : cisaillement par ultrason à haute fréquence, homogénéisation à haute pression ou inversion de phase. En raison de la taille des domaines nanodispersés, les nanoémulsions sont couramment transparentes (ou translucides). Cependant, comme les macroémulsions, les nanoémulsions ne sont pas stables thermodynamiquement.

4.1.3 Microémulsions

Les microémulsions (μem) ne sont pas des émulsions constituées de très petites gouttelettes, comme le croyait Schulman lorsqu'il proposa cette dénomination en 1959,⁷⁷ mais des mélanges macroscopiques isotropiques d'amphiphiles, d'eau et d'huile, nécessitant parfois l'ajout d'un cotensioactif. Ce type de mélange correspond à la formation d'une phase thermodynamiquement stable où eau et solvant sont cosolubilisés sous forme de microdomaines, typiquement de l'ordre de 10 à 50 nm, stabilisés par un film interfacial de molécules amphiphiles.⁷⁸

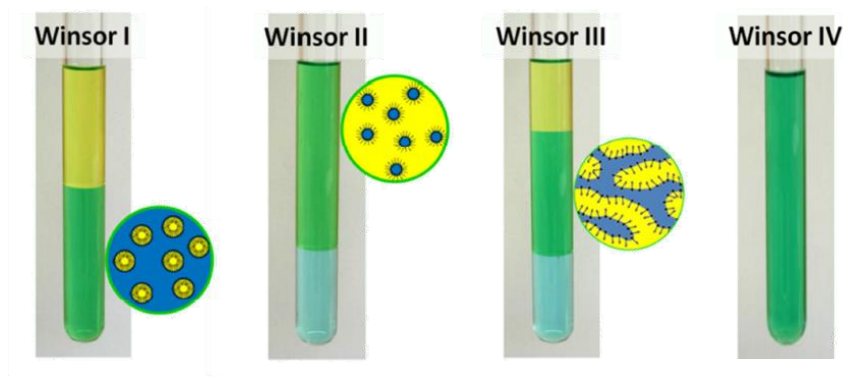


Figure 25. Différents types de systèmes de microémulsion et leurs structures selon la classification de Winsor. Adaptée de Fressancourt-Collinet.¹⁵

En 1948, Winsor réalise une étude sur le comportement en phase d'un mélange composé : d'eau, d'huile et d'un composé amphiphile, qui sera plus tard appelé « microémulsion ». ⁷⁹ Pour rappel, la règle des phases, proposée par Gibbs en 1875, donne pour un système eau/huile/amphiphile, à température et pression constante, un maximum de trois phases à l'équilibre. ⁸⁰ Winsor observe que quatre « types » principaux de systèmes à l'équilibre, qui porte aujourd'hui son nom, peuvent en résulter (Figure 25) :

- Winsor I (WI) : il s'agit d'un milieu biphasique, où une microémulsion H/E, composée de micelles directes, est en équilibre avec un excès de phase huileuse, pouvant contenir une faible proportion des autres composés.
- Winsor II (WII) : il s'agit d'un milieu biphasique, où une microémulsion E/H, composée de micelles indirectes, est en équilibre avec une phase aqueuse excédentaire, pouvant contenir une faible proportion des autres composés.
- Winsor III (WIII) : il s'agit d'un milieu triphasique, où une microémulsion bicontinue, contenant la quasi-totalité de l'amphiphile, est en équilibre avec une phase aqueuse et une phase huile. Ces microémulsions bicontinues consistent en deux réseaux tridimensionnels imbriqués et complémentaires d'eau et d'huile formant une structure de type éponge, qui fluctue aléatoirement dans le temps et l'espace.
- Winsor IV (WIV) : il s'agit d'un milieu monophasique, s'obtenant en augmentant la concentration en amphiphile, quel que soit le système initial. Ce type de système peut donner, selon la composition du système et la nature de l'huile et de l'amphiphile, des microémulsions de type E/H, H/E ou bicontinue.

Les mélanges ternaires eau/huile/amphiphile pouvant conduire à différents systèmes de microémulsion, leur étude nécessite le plus souvent d'examiner leur comportement en fonction de leur composition et d'une variable de formulation (pression, température, nature de l'huile ou de l'amphiphile, additifs, concentration en électrolyte, etc.) à travers la réalisation de prisme de phase (Figure 26). La réalisation d'un prisme de phase est un travail fastidieux. C'est pourquoi, les formulateurs préfèrent, par souci de simplicité d'interprétation et en fonction de la propriété à éclairer, réaliser des coupes de ce dernier, communément appelées des comportements de phases, en fixant une des variables. ^{81,82} Ainsi, trois diagrammes bidimensionnels peuvent être obtenus (Figure 26) : (i) de la variable de formulation, ici la température (coupe en Δ), pour parvenir au « diagramme de Gibbs » ; (ii) du rapport E/H (coupe en γ), traditionnellement le ratio utilisé est de 1,

et on obtient le très connu « diagramme de fish » ; (iii) ou de la concentration en amphiphile (coupe en χ).

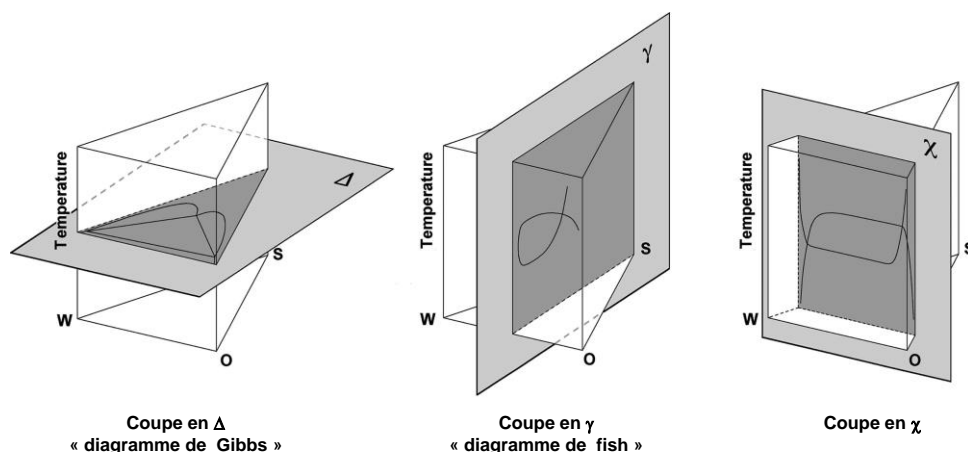


Figure 26. Les différentes coupes du prisme de phase représentant le comportement de phase d'un mélange eau/huile/tensioactif en fonction de sa composition et d'une variable de formulation, ici la température : à température constante (gauche), à ratio eau-huile constant (centre), ou à concentration constante en tensioactif (droite).⁸³

La coupe Δ présente les effets à la fois de la concentration en tensioactif et du rapport E/H sur le comportement de la phase, *i.e.* le type de structure formée (**Figure 27-gauche**). Par exemple, à forte concentration en surfactif, on aura tendance à obtenir des structures rigides de type cristal liquide. Ainsi, en se plaçant dans la zone des mésophases constituées de cristaux liquides et en partant de systèmes riches en eau et en augmentant progressivement la proportion d'huile, on rencontre successivement des phases hexagonales (H_1), cubiques (V_1), lamellaires (L_α), cubiques inverses (V_2), et enfin hexagonales inverses (H_2). D'un autre côté, à faible concentration en surfactif, on retrouve des zones bi- et triphasiques constituées de microémulsions de type Winsor I, II ou III et, à chacune des extrémités, on trouve des solutions micellaires directes ou inverses. La coupe γ représente les effets combinés de la variable de formulation et de la concentration en tensioactif, tout en donnant accès à des paramètres importants d'un point de vue applicatif, à savoir l'efficacité du tensioactif (notée C^*) et la valeur « optimale » de la variable de formulation (dans le cas où la variable de formation est la température, cette dernière correspond à la température d'inversion de phase, PIT)⁸⁴, correspondant aux coordonnées du « point X » : point de contact entre les zones de Winsor III et IV (**Figure 27-droite**).^{82,85} Les représentations Δ et γ sont utiles pour connaître la quantité minimale de surfactant nécessaire pour atteindre un système monophasique (Winsor IV). La représentation χ est quant à elle la plus appropriée pour localiser la limite entre les émulsions H/E et E/H, « ligne d'inversion standard », car elle montre simultanément les effets de la variable de formulation et du rapport E/H.^{82,86,87} Finalement, dans l'ensemble de ces diagrammes de phases, c'est souvent la position du domaine triphasique (Winsor III) qui est particulièrement cruciale à localiser, en raison des tensions interfaciales très faibles qui y règnent (10^{-2} à 10^{-4} mN.m⁻¹)^{88,89}, car c'est là où l'émulsification est la plus aisée, les émulsions γ sont les plus instables, et où l'inversion de phase peut s'opérer.

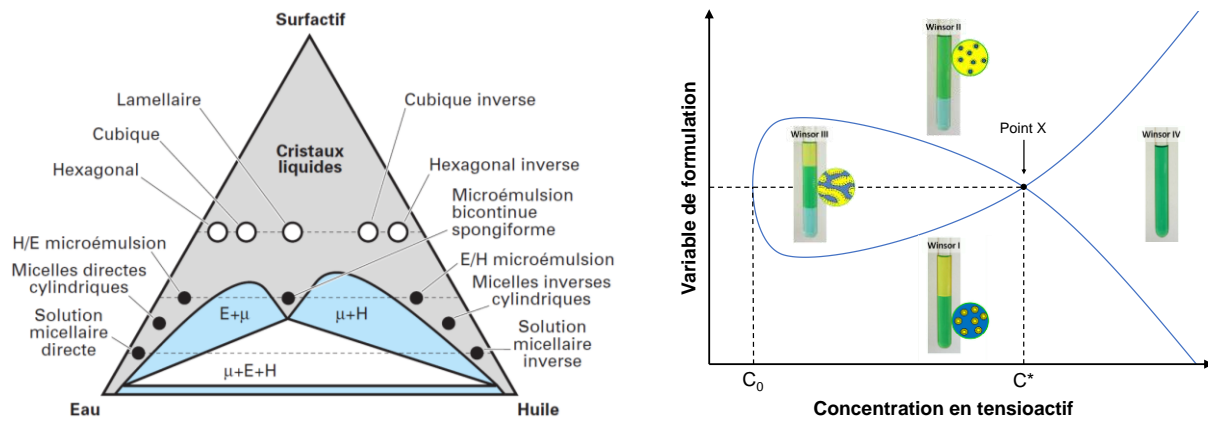


Figure 27. A gauche, représentation schématique d'un diagramme de Gibbs, de type Winsor III, ainsi que des différents types de structure susceptibles de se former pour un mélange eau/huile/tensioactif.⁷⁸ A droite, représentation schématique d'un diagramme de fish pour un mélange eau/huile/tensioactif.¹⁵

Il ne faut pas oublier non plus que, depuis les années 50, divers concepts ont été proposés pour faciliter la formulation des microémulsions. Les principales méthodes sont basées sur : (i) l'examen de la structure chimique de la molécule amphiphile : le « Hydrophilic Lipophilic Balance » (HLB) de Griffin,^{90,91} le « Packing parameter » (P) d'Israelachvili⁹² ; (ii) et le comportement de l'amphiphile en présence d'eau et d'huile : la température d'inversion de phase (PIT) de Shinoda,⁸⁴ le rapport R de Winsor,⁹³ et le « Hydrophilic Lipophilic Deviation » (HLD) de Salager.^{78,94}

4.1.4 Emulsions de Pickering

Les émulsions de Pickering sont des dispersions de deux liquides non miscibles stabilisées par des particules solides. Découvert il y a plus d'un siècle, cet effet de stabilisation fut d'abord mis en évidence par Ramsden en 1903,⁹⁵ puis décrit 4 ans plus tard par Pickering : ce type d'émulsion prendra donc son nom.⁹⁶ Les émulsions de Pickering n'ont cependant pas réussi à capter l'attention du public au 20^{ème} siècle. Ces dernières ont pris leur essor grâce aux travaux de Bink *et al.*⁹⁷⁻⁹⁹ et de Beiersdorf¹⁰⁰, entreprise cosmétique allemande, au début des années 2000. De nos jours, les émulsions de Pickering sont largement utilisées dans de nombreux domaines, comprenant principalement la production de matériaux et composites, les produits pharmaceutiques, les cosmétiques, l'industrie alimentaire.^{101,102} On retrouve ainsi, de nos jours, les émulsions de Pickering dans la formulation de produits du quotidien.

Les émulsions de Pickering possèdent la plupart des propriétés des émulsions conventionnelles. En règle générale, tout processus impliquant des émulsions conventionnelles peut être potentiellement adapté aux émulsions de Pickering, en remplaçant les émulsifiants classiques par des NPs, le processus de fabrication étant exactement le même : les nanoparticules sont dispersées dans la phase aqueuse ou huileuse de la même manière que l'émulsifiant est dissous dans l'une des phases et l'émulsification de la phase dispersée utilise les mêmes procédés que les émulsions à base de tensioactifs.²¹ De nombreux types de particules, inorganiques ou organiques, peuvent être utilisés pour stabiliser les émulsions de Pickering : silice, latex, carbonate de calcium, argile (montmorillonite, laponite), NPs magnétiques, cyclodextrines, nanotubes de carbone, NPs de polymère, amidon, cellulose, microgels, micelles de copolymère séquencé ; mais aussi des plus surprenantes, telles que : les spores, les protéines, les bactéries.^{21,102} Cependant, les particules solides sont nécessairement plus petites que les gouttelettes de l'émulsion formée. Les particules de taille nanométrique (ou inférieure au micron, ~ 100 nm) permettent la stabilisation de gouttelettes de quelques micromètres

de diamètre seulement. La stabilisation de grosses gouttelettes est également possible, par exemple : les particules de la taille d'un micron peuvent stabiliser des gouttelettes, dont le diamètre peut atteindre quelques millimètres. Les émulsions obtenues peuvent, comme celles stabilisées par des tensioactifs, être de type direct (H/E), inverse (E/H), ou multiple.

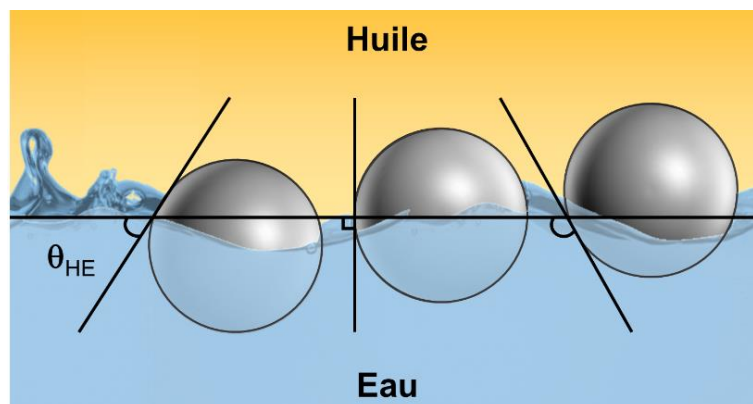


Figure 28. Position d'une particule sphérique adsorbée sur une interface E/H plane pour un angle de contact $\theta_{HE} < 90^\circ$ (gauche), $\theta_{HE} = 90^\circ$ (milieu), et $\theta_{HE} > 90^\circ$ (droite). Adapté de Binks *et al.*¹⁰¹

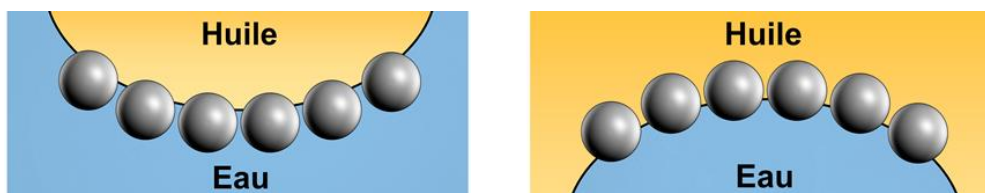


Figure 29. Courbure des interfaces selon le mouillage des particules. A gauche, pour $\theta_{HE} < 90^\circ$, émulsion H/E. A droite, pour $\theta_{HE} > 90^\circ$, émulsion E/H. Adapté de Binks *et al.*¹⁰¹

De manière semblable aux émulsions classiques avec le HLB et le paramètre d'empilement, il existe, pour les émulsions de Pickering, une grandeur permettant de relier l'affinité des particules pour les phases non miscibles au type d'émulsion obtenu : l'angle de contact, θ_{HE} (Figure 28 et Figure 29).¹⁰³ Pour une particule hydrophile, l'angle de contact est $< 90^\circ$, et il est plus facile de former une émulsion directe (H/E). De façon similaire, pour une particule hydrophobe, l'angle de contact est $> 90^\circ$, et il est plus probable de former une émulsion inverse (E/H). Pour des particules dont la taille est suffisamment petite pour que les effets associés à la gravité soient négligeables (typiquement de diamètre inférieur au micron, *i.e.* nanométrique), l'énergie nécessaire pour désorber une particule de l'interface, ΔE , est donnée par :

$$\Delta E = \pi r^2 \gamma_{HE} [1 \pm \cos(\theta_{HE})]^2 \quad \text{Eq. 1}$$

où r est le rayon de la particule, γ_{HE} la tension interfaciale, θ_{HE} l'angle de contact à l'interface, et dans lequel le signe à l'intérieur des crochets est négatif pour le retrait dans la phase aqueuse et positif pour le retrait dans l'huile. On remarque que cette énergie est toujours positive et varie comme le carré du rayon de la particule. De plus, plus θ_{HE} est proche de 90° , plus ΔE est significatif, menant à des émulsions plus stables. Dans le cas d'une émulsion de Pickering stable, l'énergie, ΔE , est tellement élevée que l'adsorption des NPs à l'interface des gouttelettes peut être considérée comme irréversible.

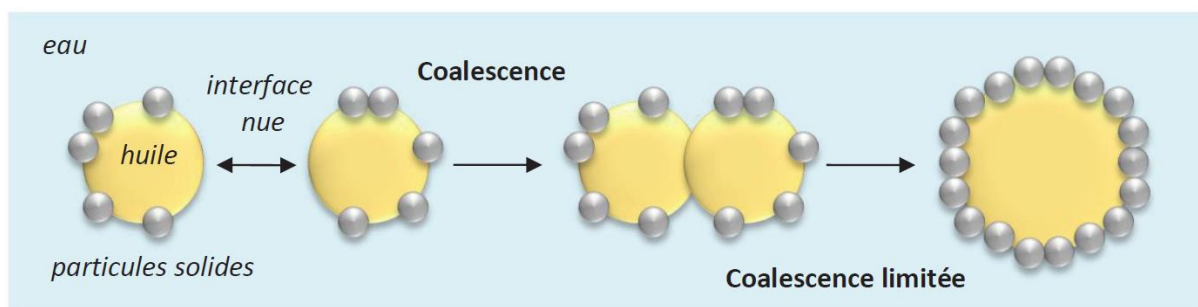


Figure 30. Schéma du mécanisme de coalescence limitée.¹⁰⁴

La stabilisation par des particules solides apporte des propriétés spécifiques aux émulsions de Pickering par rapport aux émulsions conventionnelles à base de tensioactifs. Dans le cas des émulsions conventionnelles, où la coalescence (processus irréversible par lequel deux gouttelettes ou plus fusionnent au contact, par drainage, pour former une seule gouttelette plus grande) mène à terme à la déstabilisation de ces dernières. Au contraire, pour les émulsions de Pickering cette fusion est stoppée lorsque la surface des gouttelettes est complètement recouverte de particules.^{105,106} En effet, l'adsorption des particules solides à l'interface huile-eau étant forte et irréversible, cela conduit à la formation d'un film dense créant ainsi une barrière autour des gouttelettes. Ce phénomène, décrit pour la première fois par Wiley en 1954,¹⁰⁷ est appelé « coalescence limitée » (Figure 30), et a la particularité de donner *a posteriori* des émulsions assez monodisperses. Il en ressort, que les émulsions sont majoritairement contrôlées par l'angle de contact par rapport à la phase aqueuse, θ_{HE} , ainsi que la taille et la quantité de particules solides utilisées.¹⁰⁸

4.2 Elaboration d'émulsions de Pickering catalytiques

Comme vu auparavant, les molécules amphiphiles peuvent former différents types d'émulsions selon leurs types et les conditions de formulation. Précédemment, l'association de POMs de type Keggin, $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$, par interaction électrostatique avec des cations amphiphiles a donné des composés insolubles dans l'eau, qui forment préférentiellement des émulsions de type Pickering pour des mélanges eau-huile,³⁹ et des films de Langmuir lorsqu'ils sont déposés à la surface de l'eau.⁴⁰ *A contrario*, le POM amphiphile préparé par liaison covalente, $K_3H[\gamma-SiW_{10}O_{36}(C_{12}H_{25}PO)_2]$, permet la formation d'un système de type Winsor I, *i.e.* une microémulsion H/E en équilibre avec un excès de phase organique, lors de l'utilisation d'un mélange eau-éther (diéthyléther ou méthyl *tert*-butyl éther).²⁵ Récemment, en 2018, l'utilisation de PONbs amphiphiles par Li *et al.* ($[C_x]_7H[Nb_6O_{19}]$ avec $x = 14, 16$ et 18) a déjà permis d'obtenir des émulsions indirectes (E/H) pour la dégradation d'analogues d'armes chimiques.⁴³ Étonnamment, les sels d'ammonium alkylés de PONbs utilisés dans la présente étude, préparés par liaison électrostatique des entités amphiphiles, permettent d'avoir, selon le solvant utilisé, à la fois des systèmes d'émulsions (microstructurés), notamment de Pickering, mais également des microémulsions (nanostructurés).

L'élaboration d'émulsions formées à partir des PONbs amphiphiles, ayant pour finalité de tirer profit de ces systèmes comme milieux réactionnels pour l'oxydation à l'aide de 1O_2 , il est nécessaire d'utiliser des solvants compatibles avec l'utilisation d'oxygène singulet, notre catalyseur et nos conditions réactionnelles ($T = 40$ °C, utilisation de H_2O_2 , etc.), tout en privilégiant des solvants « verts ». Dans un premier temps, l'utilisation de solvants de type ester a été écartée en raison de notre catalyseur, ce dernier induirait l'hydrolyse des esters : l'hexaniobate donne un milieu basique ($pH \sim 12$) et nécessite une température de réaction de minimum 40 °C pour obtenir des temps de

réaction raisonnables. Dans un second temps, bien que les solvants éthers, comme le tétrahydrofurane (THF) ou le 2-méthyltétrahydrofurane (2-MeTHF), soient largement utilisés en synthèse chimique, avec toutefois des inconvénients bien connus, tels que des points d'ébullition bas, une formation rapide de peroxyde et une bonne solubilité dans l'eau rendant la récupération des produits difficile, l'étude publiée par Sagadevan *et al.* en 2017,¹⁰⁹ a changé notre regard sur les solvants éthers, via une nouvelle réactivité de $^1\text{O}_2$: l'hydroperoxydation de la liaison C-H en α d'un groupement éther en présence d'un acide de Lewis. Cette réactivité bien que renforcée par la présence d'un acide, peut se faire sans : Sagadevan *et al.* rapportent 27 % de conversion en 2 h, sur la photooxydation du THF (*meso*-tetraphenylprophyrine, sous 1 bar de O_2 , $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$),¹⁰⁹ l'étude ayant également montré l'oxydation du 2-MeTHF et de l'éther diisopropylique (IPE). Ainsi, l'utilisation de solvant étheré avec une formation facile de peroxyde est impossible. Pour pallier les inconvénients des éthers, le méthyl *tert*-butyl éther (MTBE) est souvent utilisé. Celui-ci a, lui aussi, été proscrit en raison de sa volatilité : sa pression de vapeur saturante étant de 0,58 bar à $40\text{ }^\circ\text{C}$, rendant impossible toute réaction à cette température.¹¹⁰ Il est toutefois regrettable de ne pas pouvoir utiliser ces solvants, car la majorité des systèmes biphasiques, utilisant des solvants « verts » et permettant d'obtenir des microémulsions à l'aide de catasurf, utilise des esters ou le MTBE.^{13,15,17}

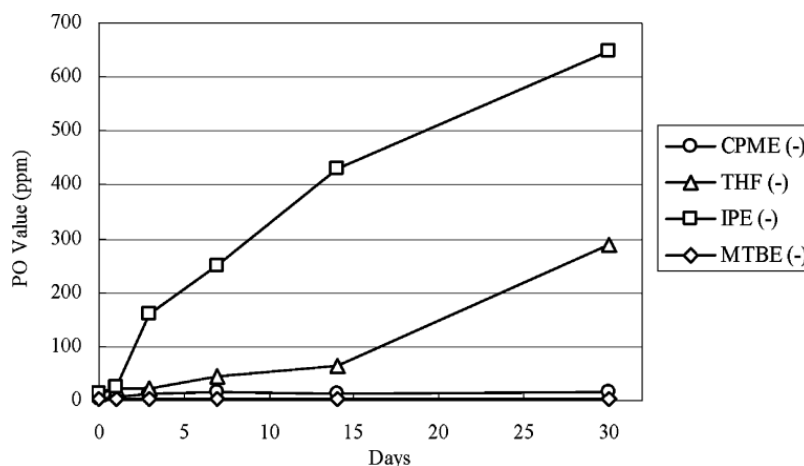


Figure 31. Formation de peroxyde dans les solvants éthers : méthoxycyclopentane (CPME), tétrahydrofurane (THF), éther diisopropylique (IPE) et méthyl *tert*-butyl éther (MTBE).¹¹¹

Ainsi, le méthoxycyclopentane (CPME), un solvant étheré hydrophobe, s'est avéré pertinent car il forme difficilement des peroxydes en comparaison des autres éthers (**Figure 31**).¹¹¹ Il possède également un point d'ébullition élevé, $106\text{ }^\circ\text{C}$, et des caractéristiques intéressantes telles qu'une bonne stabilité en conditions acides ou basiques, la formation d'un azéotrope avec de l'eau couplée à faible énergie de vaporisation et une plage d'explosion étroite (**Tableau 21**, en **partie expérimentale 8.1**).^{111,112} Tous ces avantages font du CPME une alternative « verte » aux autres solvants éthers et compatible avec notre système.

4.2.1 Influence du solvant, du ratio H/E et de H_2O_2

Il a été vu précédemment (**partie 3.1**) que les polyoxoniobates amphiphiles sont insolubles dans la majorité des solvants usuels, à l'exception des alcools, et de l'eau. Ainsi, un criblage a été réalisé avec des systèmes eau/solvant à différents ratios H/E (75/25, 50/50 et 25/75 v/v) en présence de NPs de $[\text{C}_{16}]_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$, après émulsification avec un Ultra-turrax (11 500 rpm, 1 mn), sur différentes familles de solvants polaires (CPME, dichlorométhane, acétonitrile) et apolaires (heptane, cyclohexane, toluène) afin de tenter de former des émulsions (**Figure 32**). Les échantillons ont été stockés dans un

bain thermostaté à 40 °C pendant 1 h afin de mimer des conditions d'oxydation. Il est à noter que le dichlorométhane est juste utilisé pour représenter les solvants chlorés (le dichlorométhane étant le moins toxique des chlorohydrocarbures simples), car il possède une température d'ébullition de 39,6 °C, rendant son utilisation non appropriée pour la catalyse. Il est à noter qu'on aurait pu utiliser des solvants chlorés plus lourds (*i.e.* avec des températures d'ébullition plus élevées), cependant ceux-ci sont relativement dangereux pour la santé et nocifs pour l'environnement, ils ne sont donc pas compatibles avec une approche « verte » (tout chimiste devrait considérer l'impact environnemental de ses expériences, produits chimiques et procédés, dès leurs conceptions) et limitent les applications industrielles.¹¹³

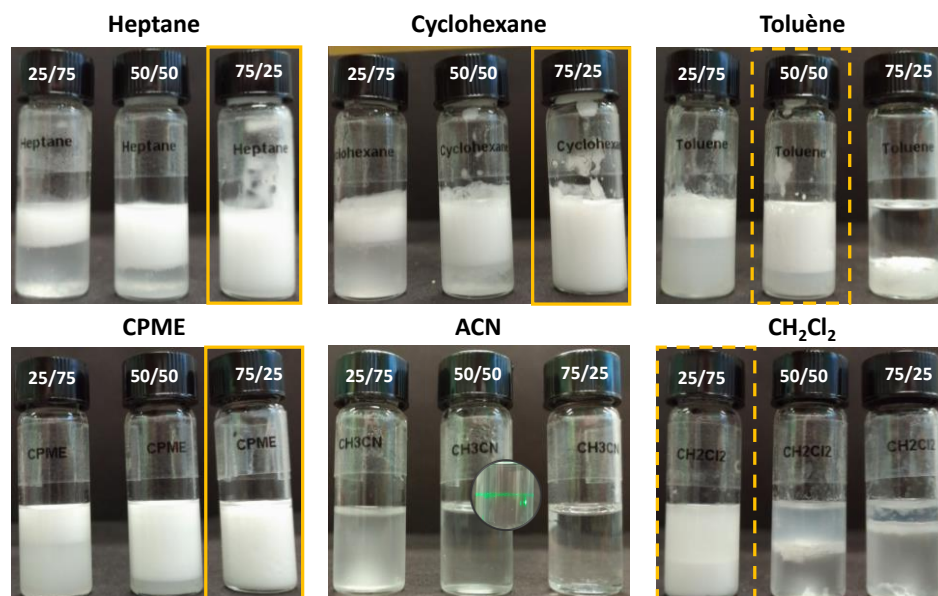


Figure 32. Photographies pour $[C_{16}]_8[Nb_6O_{19}]$ après 1 h à 40 °C du criblage des différents solvants organiques classiques pour former des émulsions dans un système eau/solvant à différents ratios H/E (v/v), en blanc, avec 1,5 % en masse d'amphiphile, émulsionnées mécaniquement. En jaune la meilleure émulsion obtenue pour chaque solvant : en trait plein, les émulsions totales et en pointillé, les émulsions partielles. L'insert représente la lumière diffusée d'un laser pour le système eau/ACN 50/50 v/v. Conditions : $[C_{16}]_8[Nb_6O_{19}]$ (1,5 % mass), dans un système eau/huile à différents ratios H/E (v/v) pour un volume total de 2 mL, et émulsionné à l'aide d'un Ultra-turrax (11 500 rpm, 1 min), puis mis à T = 40 °C pendant 1 h.

Les résultats du criblage (Figure 32) montrent que : (i) l'ensemble des émulsions obtenues, partielles ou totales, sont des émulsions directes (H/E) ; (ii) les alcanes, pour un ratio H/E de 75/25 v/v, permettent la formation d'émulsions totales blanchâtres de viscosité relativement élevée (l'émulsion à base de cyclohexane étant un peu moins visqueuse que celle à base d'hexane) ; (iii) le CPME permet d'avoir une émulsion totale pour également un ratio H/E de 75/25 v/v avec une émulsion bien fluide ; (iv) le toluène et le dichlorométhane donnent des émulsions partielles, dont les plus stables, sont respectivement pour des ratios H/E de 50/50 et 25/75 v/v ; (v) pour finir, pour les systèmes eau/ACN, les solvants utilisés étant miscibles, aucune émulsion n'est observée. Cependant, ils ont permis d'obtenir des systèmes monophasiques où les NPs sont en suspension (Figure 32, insert avec laser), ce qui sera très utile pour la récupération des NPs comme on le verra ultérieurement (en partie 5.2.4).

Afin de les discriminer un peu plus, un second criblage, avec ajout d'eau oxygénée avant émulsification, a été réalisé pour simuler des conditions catalytiques. Plusieurs raisons nous poussent à penser qu'on risque d'observer un changement notable : les catalyseurs ont montré un

changement de leurs propriétés amphiphiles (solubilité) une fois peroxydés ce qui doit entraîner *de facto* une modification des émulsions (stabilité, type, etc.), et la production de $^1\text{O}_2$ peut entraîner la déstabilisation des émulsions par production de gaz.

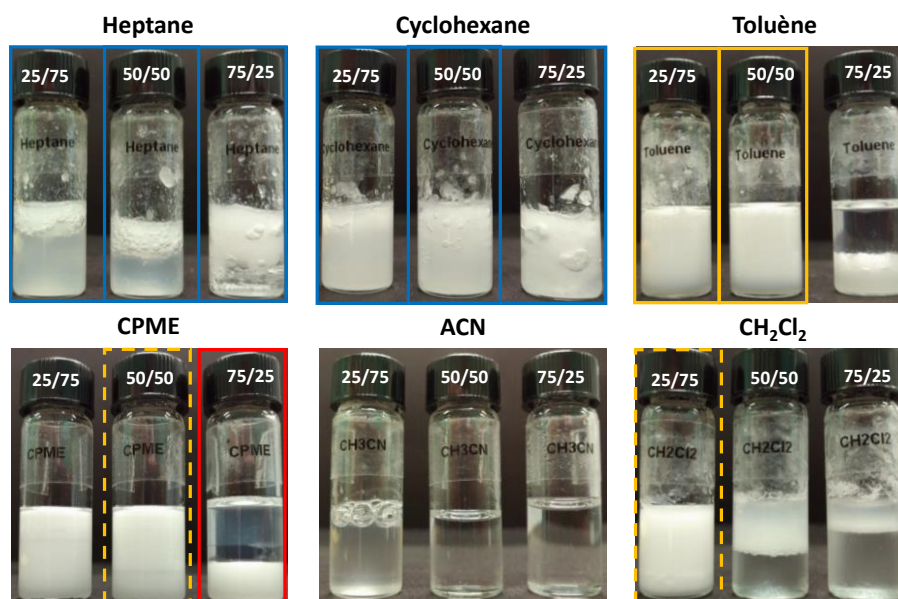


Figure 33. Photographies pour $[\text{C}_{16}]_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$ après ajout de H_2O_2 et 1 h à 40°C du criblage des différents solvants organiques classiques pour former des émulsions dans un système eau/solvant à différents ratios H/E (v/v), en blanc, avec 1,5 % en masse d'amphiphile, émulsionnées mécaniquement. En rouge, le système de microémulsion hors équilibre. En bleu, les gels d'émulsions. En jaune la ou les meilleure(s) émulsion(s) obtenue(s) pour chaque solvant : en trait plein, les émulsions totales et en pointillé, les émulsions partielles. Conditions : $[\text{C}_{16}]_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$ (1,5 % mass), dans un système eau/huile à différents ratios H/E (v/v) pour un volume total de 2 mL, auquel on ajoute $100\ \mu\text{L}$ de H_2O_2 (50 %) avant de l'émulsionner à l'aide d'un Ultra-turrax (11 500 rpm, 1 min), puis de le mettre à $T = 40^\circ\text{C}$ pendant 1 h.

Ce second criblage (Figure 33) met en lumière plusieurs comportements bien différents de ceux observés précédemment. Néanmoins, il n'y a pas de changement du type d'émulsion, celles-ci sont toujours des émulsions directes. Premièrement, l'ensemble des systèmes à base d'alcanes forment des gels d'émulsions (systèmes pâteux viscoélastiques : les échantillons ne coulent pas sous leur propre poids). Deuxièmement, pour le toluène, on obtient dorénavant des émulsions totales pour les ratios H/E de 50/50 et 25/75 v/v, tout en gardant un système fluide. Troisièmement, dans le cas du CPME, étonnamment, le système triphasique observé pour le système CPME/eau 75/25 v/v tend à rappeler la structure typique d'une microémulsion de type Winsor III, cette dernière se trouvant hors équilibre à cause de l'apport d'énergie via l'Ultra-turrax. De plus, après un repos de une à deux semaines, l'ensemble des systèmes à base de CPME se sont révélés, que ce soit avec ajout de H_2O_2 ou non, comme nous le verrons plus tard (partie 4.3), être des Winsor III, et les systèmes à base de CH_2Cl_2 des Winsor I.

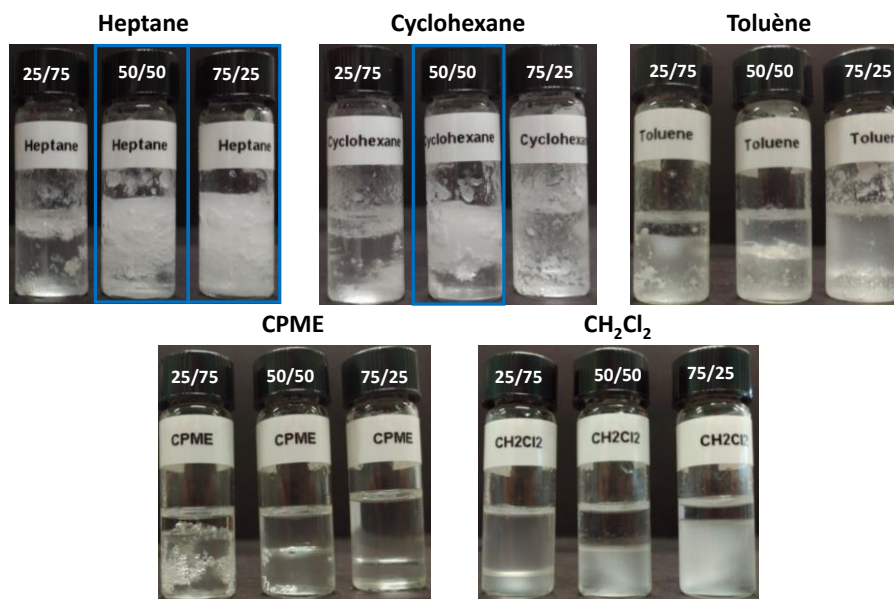


Figure 34. Photographies pour $[C_{12}]_8[Nb_6O_{19}]$ après ajout de H_2O_2 et 1 h à $40\text{ }^\circ\text{C}$ du criblage des différents solvants organiques classiques pour former des émulsions dans un système eau/solvant à différents ratios H/E (v/v), en blanc, avec 1,5 % en masse d'amphiphile, émulsionnées mécaniquement. En bleu, les gels d'émulsions obtenus. Conditions : $[C_{12}]_8[Nb_6O_{19}]$ (1,5 % mass), dans un système eau/huile à différents ratios H/E (v/v) pour un volume total de 2 mL, auquel on ajoute 100 μL de H_2O_2 (50 %) avant de l'émulsionner à l'aide d'un Ultra-turrax (11 500 rpm, 1min), puis de le mettre à $T = 40\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 1 h.

Le criblage a également été réalisé avec le $[C_{12}]_8[Nb_6O_{19}]$. Pour des raisons pratiques, seul le balayage avec ajout de H_2O_2 suivi de 1 h à $40\text{ }^\circ\text{C}$ est présenté (**Figure 34**), ce dernier permettant de mieux les différencier. On observe des comportements très différents de $[C_{16}]_8[Nb_6O_{19}]$, avec uniquement la formation de gels d'émulsions pour les alcanes (H/E), et on ne retrouve pas de système de type microémulsion que ce soit pour le CPME ou pour le CH_2Cl_2 (même après plusieurs mois). Il est donc préférable d'utiliser $[C_{16}]_8[Nb_6O_{19}]$.

Les systèmes à base de $[C_{16}]_8[Nb_6O_{19}]$ ont été caractérisés par microscopie optique pour connaître leurs microstructures. Les émulsions sont, dans la majorité des cas, trop concentrées pour être observées directement, elles sont donc diluées avec la phase continue afin d'observer des gouttelettes sphériques bien séparées, comme on peut le voir **Figure 35**, pour le système eau/toluène (50/50 v/v), ce dernier étant assez représentatif. Étonnamment, comparée à une émulsion de Pickering « classique », notre émulsion n'a pas un comportement monodisperse : la coalescence limitée n'ayant pas encore eu lieu. Cependant, cette attitude a déjà été reportée pour les émulsions à base de $[C_{12}]_3[PW_{12}O_{40}]$.³⁹ Pour caractériser l'émulsion, on doit donc utiliser un traitement particulier ainsi que l'utilisation d'un diamètre moyen, \varnothing_m : (i) on réalise dans un premier temps un échantillonnage manuel de plusieurs centaines de gouttelettes à l'aide du logiciel de traitement d'image, ImageJ (National Institution of Health, US) ; (ii) les données obtenues sont alors traitées et tracées à l'aide du logiciel Origin 9.1 (OriginLab Corporation, US) ; (iii) puis, une fonction de distribution est obtenue à l'aide d'une fonction log-normal, où le diamètre moyen est représenté par la valeur du centre de cette dernière (**Figure 35**, à droite).

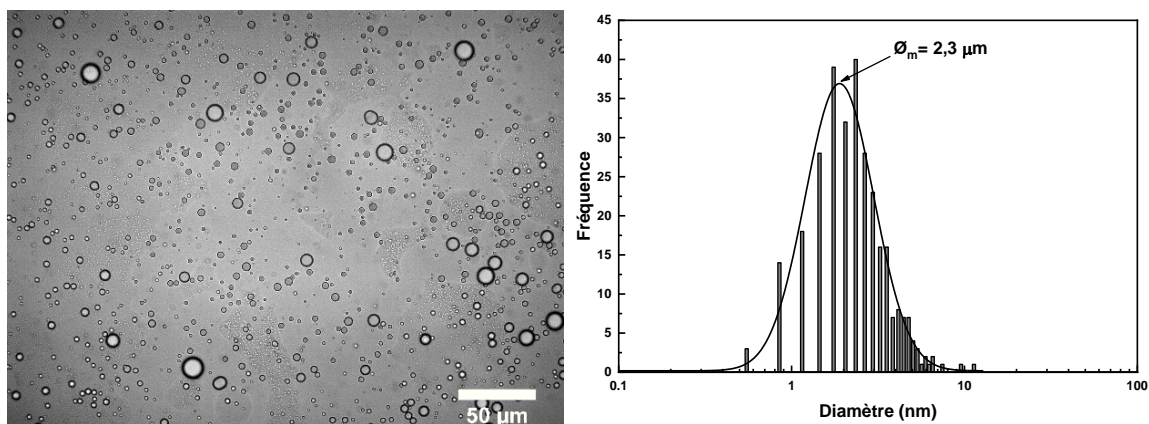


Figure 35. A gauche, cliché de microscopie optique observé après dilution du système eau/toluène (50/50 v/v) stabilisé avec 1,5 % en masse de NPs de $[C_{16}]_8[Nb_6O_{19}]$ (11 500 rpm, 1 min). A droite, profil de distribution en taille des gouttelettes estimé à partir du cliché de microscopie. Le diamètre moyen (\varnothing_m) est indiqué par une flèche après ajustement avec une fonction de distribution de type log-normal à l'aide du logiciel Origin 9.1 (OriginLab Corporation, US).

Les valeurs issues du traitement des clichés de microscopie des systèmes à base de $[C_{16}]_8[Nb_6O_{19}]$ sont reportées dans le **Tableau 5**, ci-dessous. Pour les émulsions à base d'heptane et de cyclohexane avec ajout d'eau oxygénée, dans la majorité des cas, aucune taille n'a été déterminée en raison de la viscosité des solutions (impossible à redisperser par agitation manuelle).

Tableau 5. Diamètre moyen des émulsions, \varnothing_m , en fonction du solvant et de l'ajout de H_2O_2 , noté entre parenthèses, avec 1,5 % en masse de $[C_{16}]_8[Nb_6O_{19}]$ sur des systèmes eau/huile (2 mL) émulsionnés mécaniquement (11 500 rpm, 1 min), pour différents ratios H/E v/v. Les systèmes ont été observés après 1 h à $T = 40\text{ }^\circ\text{C}$.

Solvant	Ratio H/E	\varnothing_m (μm) ^[a]
Heptane	25/75	3,9 (-) ^[b]
	50/50	3,7 (-) ^[b]
	75/25	2,9 (3,1)
Cyclohexane	25/75	4,7 (-) ^[b]
	50/50	4,1 (-) ^[b]
	75/25	4,6 (4,9)
Toluène	25/75	2,7 (2,3)
	50/50	2,3 (4,4)
	75/25	2,4 (4,7)
CPME	25/75	1,1 (1,1)
	50/50	0,9 (3,1)
	75/25	1,2 (-) ^[c]

[a] Obtenu par analyse manuelle à l'aide du logiciel ImageJ (National Institution of Health, US) et traitement avec une fonction de distribution de type log-normal à l'aide du logiciel Origin 9.1 (OriginLab Corporation, US). [b] Aucune taille n'a pas été déterminée en raison de la viscosité des solutions. [c] Aucune mesure n'a été réalisée, car on obtient une microémulsion de type Winsor III.

En premier lieu, tous les solvants se comportent de manière similaire, donnant ainsi des émulsions monomodales, mais légèrement polydisperses. Cependant certaines divergences peuvent être observées entre les solvants, car le cyclohexane fournit les plus grosses gouttelettes ($\varnothing_m = 4,7\text{ }\mu\text{m}$)

tandis que les plus petites sont obtenues avec le toluène ($\varnothing_m = 2,3 \mu\text{m}$), le CPME ayant été écarté puisque hors équilibre. On peut supposer que cette différence de taille des gouttelettes résulte de la plus ou moins grande capacité du solvant à pénétrer les NPs interfaciales (le degré de pénétration du solvant à travers la matrice organique dépendant de sa structure moléculaire et de sa polarité), comme l'a précédemment montré Leclercq *et al.* pour le $[\text{C}_{12}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$.^{39,66} En ce qui concerne l'ajout d'eau oxygénée, celui-ci entraîne une augmentation du diamètre moyen, \varnothing_m sauf dans le cas du toluène pour un ratio H/E de 25/75 v/v, où on observe une diminution mineure, la pénétration du toluène au sein des NPs peroxydées est certainement moindre, diminuant ainsi leurs tailles (les solvants aromatiques ayant montré des propriétés de stabilisation supérieures envers les POMs amphiphiles).^{39,66} Il reste néanmoins à déterminer si c'est la peroxydation du catalyseur ou la production de $^1\text{O}_2$ qui entraîne ce type de changement.

4.2.2 Effet de la préperoxydation du catalyseur

Nous venons de voir que l'ajout de H_2O_2 avant émulsification influence grandement les propriétés et la stabilité des émulsions obtenues. Afin de déterminer si c'est la peroxydation du catalyseur ou la production de $^1\text{O}_2$ qui entraîne ce type de changement, le $[\text{C}_{16}]_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$ a été substitué, lors de la préparation des émulsions, par sa forme peroxydée, $[\text{C}_{16}]_8[\text{Nb}_6\text{O}_{13}(\text{O}_2)_6]$, pour quatre systèmes d'émulsions : heptane/eau 75/25 v/v, cyclohexane/eau 75/25 v/v, toluène/eau 50/50 v/v et CPME/eau 75/25 v/v. Les résultats obtenus sont présentés dans la **Figure 36** et le **Tableau 6**.

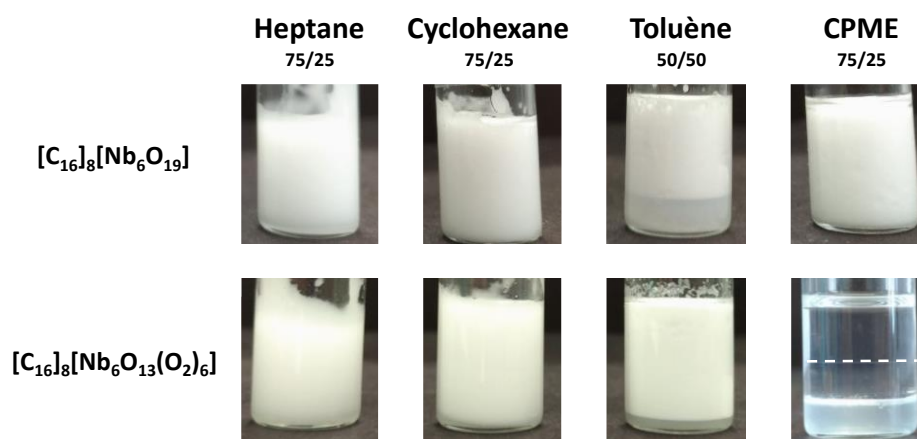


Figure 36. Influence de la préperoxydation du catalyseur pour former des émulsions sur des systèmes eau/huile (2 mL) émulsionnées mécaniquement (11 500 rpm, 1 min), à base de heptane (H/E 75/25 v/v), cyclohexane (H/E 75/25 v/v), toluène (H/E 50/50 v/v) et de CPME (H/E 75/25 v/v), avec 1,5 % en masse de $[\text{C}_{16}]_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$ ou sa forme peroxydée, $[\text{C}_{16}]_8[\text{Nb}_6\text{O}_{13}(\text{O}_2)_6]$. Les systèmes ont été observés après 1 h à $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$.

Dans le cas des alcanes, aucun changement majeur macroscopique n'est observable (émulsion totale, même viscosité apparente, etc.). Néanmoins d'un point de vue microscopique, le diamètre moyen des gouttelettes augmente globalement, celui-ci allant même jusqu'à doubler dans le cas du cyclohexane, ce qui induit des viscosités moins importantes : les travaux de Pal ayant montré que plus les gouttelettes sont fines, plus l'émulsion est visqueuse.¹¹⁴ En ce qui concerne le toluène, l'émulsion obtenue est plus stable, 92 % de volume au lieu de 72 %, ce qui se traduit par une plus petite taille de gouttelettes : $2,1 \mu\text{m}$ au lieu de $2,9 \mu\text{m}$. Pour finir, avec le CPME, l'utilisation de $[\text{C}_{16}]_8[\text{Nb}_6\text{O}_{13}(\text{O}_2)_6]$ permet d'obtenir plus rapidement un système triphasique, montrant une plus grande instabilité hors équilibre thermodynamique. Nos observations laissent à penser que ce serait le couplage de production de $^1\text{O}_2$ à la peroxydation *in situ* qui mènerait à la formation de gels

d'émulsions pour les alcanes. La production de $^1\text{O}_2$ entrainerait un processus de foisonnement par incorporation de gaz (O_2) dans l'émulsion. Les bulles de gaz produites *in situ* seraient d'abord stabilisées par les NPs : les systèmes d'émulsions de Pickering à base de $[\text{C}_{16}]_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$, lors des réactions d'oxydation sous agitation modérée, induisent la formation de mousse métastable. Les bulles de gaz ainsi stabilisées ne peuvent toutefois pas constituer à elles seules une structure rigide capable de donner les propriétés viscoélastiques observées. La rigidité serait due à la formation d'un réseau de gouttelettes-bulles connectées par coalescence partielle (**Figure 69**, en **partie expérimentale 8.2**),^{115–118} probablement à cause de la peroxydation de l'hexaniobate qui provoque un réarrangement des chaînes au sein des NPs, entraînant des instabilités locales. Il est à noter que l'ajout d' α -terpinène permet, lors de son oxydation en émulsion de Pickering à base d'alcanes, de limiter l'obtention de gels.

Tableau 6. Diamètre moyen des émulsions, ϕ_m , en fonction du solvant et de l'amphiphile utilisé (1,5 % en masse) : $[\text{C}_{16}]_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$ ou sa forme peroxydée, $[\text{C}_{16}]_8[\text{Nb}_6\text{O}_{13}(\text{O}_2)_6]$, notée entre parenthèses, sur des systèmes eau/huile (2 mL) émulsionnés mécaniquement (11 500 rpm, 1 min), pour des ratios H/E choisis. Les systèmes ont été observés après 1 h à $T = 40^\circ\text{C}$.

Solvant	Ratio H/E	ϕ_m (μm) ^[a]
Heptane	75/25	2,9 (3,8)
Cyclohexane	75/25	4,6 (11,3)
Toluène	50/50	2,3 (2,1)
CPME	75/25	1,2 (-) ^[b]

[a] Obtenu par analyse manuelle à l'aide du logiciel ImageJ (National Institution of Health, US) et traitement avec une fonction de distribution de type log-normal à l'aide du logiciel Origin 9.1 (OriginLab Corporation, US). [b] Aucune mesure n'a été réalisée, car on obtient une microémulsion de type Winsor III.

4.2.3 Effet de la longueur de chaîne de l'alkylammonium

La longueur des chaînes de l'alkylammonium joue un rôle important sur la balance amphiphile et de ce fait sur la formation d'émulsion. Les deux systèmes les plus prometteurs, à base de toluène ou de CPME (les systèmes à base d'alcane étant trop visqueux), ont été retenus pour étudier plus en détail l'influence de la longueur des chaînes de l'alkylammonium avec $[\text{C}_x]_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$, où x varie entre 6 à 16 (**Figure 37**).

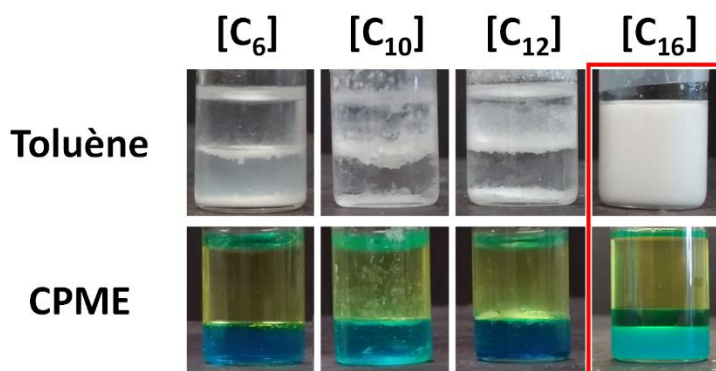


Figure 37. Influence de la longueur de chaîne de l'ammonium quaternaire pour former des émulsions avec des systèmes eau/huile, à base de toluène (H/E 50/50 v/v) et de CPME (H/E 75/25 v/v), avec 1,5 % en masse de $[\text{C}_x]_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$: x variant de 6 à 16. Les systèmes ont été observés 24 h après émulsification (11 500 rpm, 1 min), à température ambiante. En trait plein, les émulsions. Les colorants utilisés sont le Bleu brillant FCF et le jaune de quinoléine.

Il en ressort que seul $[C_{16}]_8[Nb_6O_{19}]$ permet d'obtenir à la fois des émulsions de Pickering (très stables dans le temps, après 6 mois à température ambiante, on a encore plus de 75 % de volume d'émulsion) et des microémulsions, selon le solvant. L'utilisation de colorant, *i.e.* le jaune de quinoléine (2-(2-quinolényl)-1H-indène-1,3(2H)-dione, E104) et le Bleu brillant FCF (2-[(Z)-{4-[Éthyl(3-sulfonatobenzyl)amino]phényl}]{(Z)-4-[éthyl(3-sulfonatobenzyl)imino]-2,5-cyclohexadién-1-ylidène}méthyl]benzènesulfonate de disodium, E133) de chez Sigma-Aldrich, dans le cas du CPME permet de bien différencier si on a un système dispersé ou non : obtention d'une couleur verte lorsqu'on a dispersion d'une phase dans l'autre (*i.e.* dans notre cas une microémulsion). Toutefois, il est à noter que l'utilisation de cette combinaison usuelle de colorants n'est pas adaptée au suivi de l'évolution des systèmes à base d'hexaniobate. En effet, les colorants possédant des amines quaternaires telles que le Bleu brillant FCF, ne sont pas inertes à notre système : ils interagissent avec l'hexaniobate. Par exemple dans le cas du Winsor III obtenu avec 0,5 % massique $[C_{16}]_8[Nb_6O_{19}]$, le colorant Bleu brillant FCF, après un jour, devient rouge (effet hypsochrome, probablement induit par interaction du groupement iminium du Bleu brillant FCF avec l'hexaniobate) et on perd le système triphasique (**Figure 42**, en **partie 4.3**). Ils ne peuvent donc n'être utilisés qu'à titre indicatif pour une visualisation rapide des phases.

En définitive, pour les systèmes d'émulsion de Pickering, le système eau/huile/ $[C_{16}]_8[Nb_6O_{19}]$ à base de toluène, notamment pour les ratios H/E de 25/75 ou 50/50 v/v, semble le plus prometteur pour les applications catalytiques : diamètre moyen plus faible, volume d'émulsion raisonnable et émulsion moins visqueuse. En ce qui concerne le système eau/CPME/ $[C_{16}]_8[Nb_6O_{19}]$, il fera l'objet d'une étude particulière dans la partie suivante, **4.3**, afin de démontrer qu'il conduit bien à un système en microémulsion.

4.3 Cas particulier du CPME

Il vient d'être vu que $[C_{16}]_8[Nb_6O_{19}]$, préparé par échange d'ions, conduit pour un mélange eau-CPME, à un système triphasique équivalent à une microémulsion de type Winsor III. A noter que ce n'est pas le cas pour les alkylammonium à chaîne plus courte.

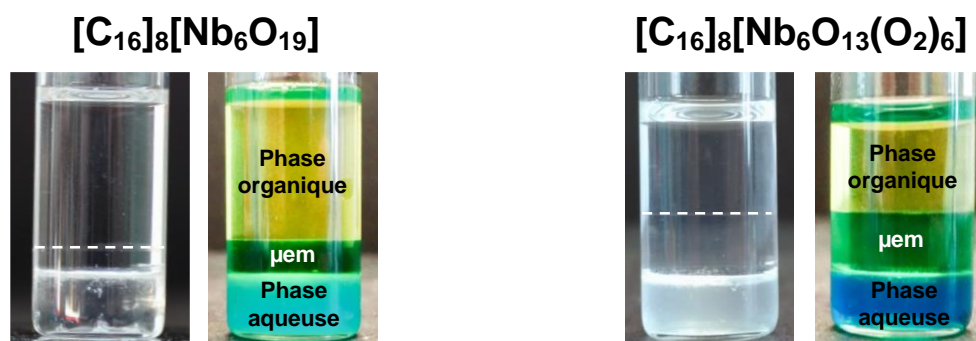


Figure 38. Photographies des systèmes eau/CPME/amphiphile, avec ou sans colorants, pour $[C_{16}]_8[Nb_6O_{19}]$ (à gauche) et $[C_{16}]_8[Nb_6O_{13}(O_2)_6]$ (à droite). Conditions : rapport eau/CPME de 1/3 avec 1,5 % massique d'amphiphile à $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$. Les colorants utilisés sont le Bleu brillant FCF et le jaune de quinoléine.

En premier lieu, l'utilisation de colorant à titre indicatif*, *i.e.* le Bleu brillant FCF et le jaune de quinoléine, permet d'affirmer que la phase médiane de notre système triphasique est une dispersion d'une phase dans l'autre : couleur verte (**Figure 38**). De plus, les tests réalisés pour un mélange eau-

* Les colorants utilisés n'étant inertes pour notre système (cf. **partie 4.2.3**).

CPME n'ont montré aucune phase dispersée, seulement deux phases séparées par un ménisque. Pour continuer, la phase médiane de nos systèmes triphasiques est transparente, ce qui implique qu'on a une dispersion dont la taille des gouttelettes ou des microdomaines est inférieure aux longueurs d'onde de la lumière visible, *i.e.* de l'ordre du nanomètre. A cela s'ajoute le fait que l'interface entre les différentes phases est plane, ceci s'expliquant grâce aux tensions interfaciales ultra-basses régnant au sein de la microémulsion. Par ailleurs, la possibilité d'avoir une nanoémulsion a été écartée, car on obtient également ces systèmes triphasiques sans apport d'énergie (par simple agitation manuelle), ces derniers sont donc régis par un équilibre thermodynamique. Pour rappel, les nanoémulsions nécessitent un apport conséquent d'énergie ou des méthodes non conventionnelles (**partie 4.1.2**). Pour finir, dans le cas d'une microémulsion Winsor III, les amphiphiles sont principalement localisés dans la phase microémulsion (afin de la stabiliser) : les phases aqueuse et organique n'étant sensées contenir que des quantités minimales d'amphiphile. L'analyse par RMN ¹H des phases du mélange triphasique à l'équilibre (ratio CPME/eau de 75/25 v/v, 1,5 % massique de [C₁₆]₈[Nb₆O₁₉], T = 25 °C) a permis de déterminer la composition des trois phases et met en évidence que le [C₁₆]₈[Nb₆O₁₉] est majoritairement localisé dans la phase microémulsion (**Tableau 7**). On retrouve néanmoins une partie substantielle de l'amphiphile dans la phase aqueuse et organique (~ 10 %). On note également que la phase microémulsion est majoritairement composée de CPME. D'autre part, cette distribution change lorsqu'on peroxyde le [C₁₆]₈[Nb₆O₁₉], on observe alors une perte partielle en phase organique au profit, majoritairement, de la phase microémulsion. Ce changement était attendu, car la peroxydation qui conduit à des fonctions peroxy, rend le catalyseur plus hydrophile. Ajoutons que la peroxydation a également pour conséquence l'augmentation du volume de la phase microémulsion suggérant que le composé peroxydé est plus efficace en tant qu'amphiphile que le composé non peroxydé.

Tableau 7. Compositions relatives, volumes des phases et distribution de l'amphiphile pour le système eau/CPME/[C₁₆]₈[Nb₆O₁₉] et, entre parenthèses, pour le système eau/CPME/[C₁₆]₈[Nb₆O₁₃(O₂)₆] avec 1,5 % massique d'amphiphile. Conditions : rapport eau/CPME de 1/3 v/v avec 1,5 % massique d'amphiphile à T = 25 °C.

Donnée	Composant	Phase aqueuse	Microémulsion	Phase organique
Composition des phases (% massique)	CPME	2,0 (0,7)	85,8 (91,4)	98,0 (99,1)
	Eau	97,1 (99,0)	5,5 (2,1)	1,3 (0,7)
	Amphiphile	0,9 (0,3)	8,7 (6,5)	0,7 (0,2)
Distribution molaire (%)	Amphiphile	12,9 (13,2)	78,1 (82,3)	9,0 (4,5)
Volume (%)	-	24,2 (24,1)	19,5 (32,2)	56,3 (43,7)

Ces résultats indiquent qu'il s'agit d'un système de microémulsion de type Winsor III. Une étude par SAXS permettrait de déterminer de façon formelle et sans ambiguïté qu'on a bien une microémulsion (par mesure de la taille des microdomaines).

Il reste cependant difficile de concevoir qu'on puisse former des microémulsions avec des particules colloïdales. Nous avons réalisé des mesures de tensions de surface (**Tableau 8**). Contrairement au [C₁₂]₃[PW₁₂O₄₀] qui ne présente pas d'activité de surface dans l'eau ou le CPME, car les nanoparticules forment une suspension colloïdale plus ou moins stable, le [C₁₆]₈[Nb₆O₁₉] (3.10⁻⁵ M) abaisse notablement la tension de surface de l'eau, révélant une certaine activité de surface. En revanche, dans le CPME, le [C₁₆]₈[Nb₆O₁₉] ne présente aucune activité de surface, les NPs ayant une plus forte proportion à l'agrégation dans celui-ci (**Figure 67, en partie expérimentale 8.2**).

Tableau 8. Tension de surface de $[C_{16}]_8[Nb_6O_{19}]$ et $[C_{12}]_3[PW_{12}O_{40}]$ dans l'eau et le CPME, pour des solutions à 0,01 % massique et $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$.

Solvant	Amphiphile	Tension de surface ($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$) ^[a]
Eau	\emptyset	72,5
	$[C_{16}]_8[Nb_6O_{19}]$	52,7
	$[C_{12}]_3[PW_{12}O_{40}]$	71,6
CPME	\emptyset	25,8
	$[C_{16}]_8[Nb_6O_{19}]$	25,2
	$[C_{12}]_3[PW_{12}O_{40}]$	25,6

[a] Déviation inférieur à 0,085.

Ces résultats laissent à penser, qu'il existerait en solution aqueuse un équilibre entre les assemblages macromoléculaires du $[C_{16}]_8[Nb_6O_{19}]$, *i.e.* les NPs, et une fraction solubilisée. Cependant, cette fraction solubilisée est très faible, puisque la solution à 0,01 % massique en $[C_{16}]_8[Nb_6O_{19}]$ ($3\cdot 10^{-5}\text{ M}$) ayant servi à faire la mesure se présente sous forme d'une fine suspension qui, à terme, sédimente. En faisant un parallèle avec les phénomènes d'agrégation des tensioactifs en solution aqueuse (formation de micelles, de cristaux liquides, etc.), pour rappel, le monocaténaire $[C_{16}]Br$ possède une concentration micellaire critique (CMC) de 1 mM et le bicaténaire $[C_{12}C_{12}]Br$ commence à former des phases lamellaires à partir de 2 %m (**Figure 39**),^{119,120} le $[C_{16}]_8[Nb_6O_{19}]$ posséderait une concentration d'agrégation critique très basse, *i.e.* inférieure à 10^{-6} M (puisque'on y observe des agrégats par DLS). En dessous de celle-ci, les $[C_{16}]_8[Nb_6O_{19}]$ sont sous forme libre, et au-dessus de celle-ci, comme nous venons de le voir en **partie 3.2** (SAXS et MET), les molécules de $[C_{16}]_8[Nb_6O_{19}]$ s'auto-organisent très rapidement en arrangement lamellaire (cohérent vu la longueur de la chaîne alkyle) pour former des NPs supra-colloïdales (**Figure 39**).

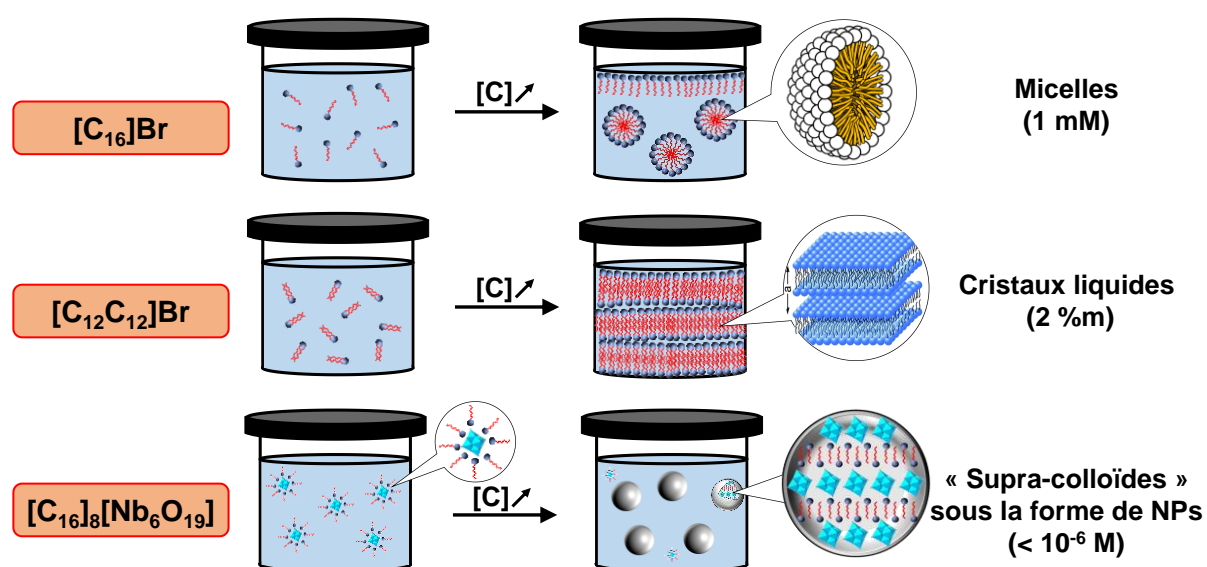


Figure 39. Représentation schématique du processus d'agrégation des tensioactifs, représentés par $[C_{16}]Br$ et $[C_{12}C_{12}]Br$, et de notre alkylammonium d'hexaniobate, $[C_{16}]_8[Nb_6O_{19}]$. Les valeurs de CMC et de formation de cristaux liquides pour les tensioactifs sont issues de la littérature.^{119,120}

Il convient de souligner que dans le cas du $[C_{12}]_3[PW_{12}O_{40}]$, il a été montré que l'agencement moléculaire interne à l'intérieur des nanoparticules peut être modifié en fonction du degré de

pénétration du solvant.⁶⁶ On peut donc penser que la formation de microémulsion est aidée par la pénétration du CPME au sein des NPs de $[C_{16}]_8[Nb_6O_{19}]$ présentes en solution aqueuse et vice versa.

Afin d'avoir une vision plus globale du système eau/CPME/ $[C_{16}]_8[Nb_6O_{19}]$ en Winsor III, avant d'étudier plusieurs paramètres de formulation, nous proposons le schéma récapitulatif suivant : **Figure 40**. On y retrouve pour un système eau/CPME/ $[C_{16}]_8[Nb_6O_{19}]$ (ratio H/E de 75/25 v/v et 1,5 % massique d'amphiphile à $T = 25\text{ °C}$) : à gauche, la répartition molaire du $[C_{16}]_8[Nb_6O_{19}]$ dans les différentes phases et des inserts représentant la diffusion de la lumière d'un laser pour chaque phase, et à droite, les volumes des différentes phases et une représentation schématique de la phase microémulsion.

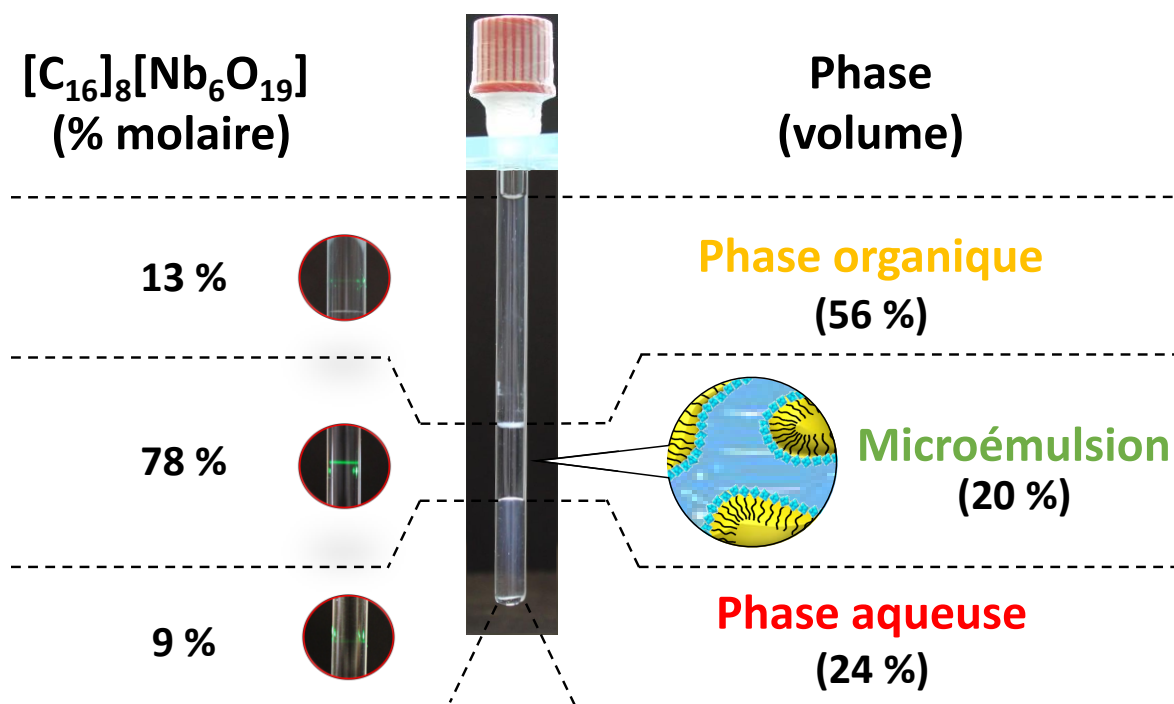


Figure 40. Schéma récapitulatif d'une microémulsion de type Winsor III pour le système eau/CPME/ $[C_{16}]_8[Nb_6O_{19}]$ avec un ratio H/E de 75/25 v/v et 1,5 % massique d'amphiphile à $T = 25\text{ °C}$, avec une représentation schématique de la phase microémulsion et les volumes de chaque phase, ainsi que des inserts représentant la diffusion de la lumière d'un laser pour chaque phase.

Dans un premier temps, un criblage à différents rapports H/E a été réalisé pour deux concentrations massiques en amphiphile : 1,5 et 2,5 % (**Figure 41**) afin d'identifier le système le plus adapté à une utilisation en catalyse.

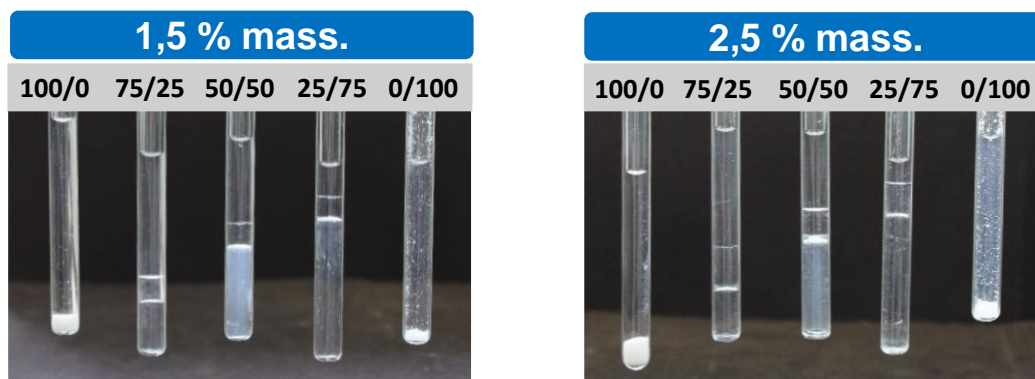


Figure 41. Balayage en ratio H/E pour le système eau/CPME/[C₁₆]₈[Nb₆O₁₉] (ratio H/E 75/25 m/m) à 1,5 % et 2,5 % massique en amphiphile à T = 25 °C.

Il en ressort que pour des ratios H/E compris entre 75/25 et 25/75, on obtient des Winsor III alors que pour les solvants purs, on a formation de précipité. On remarque également que pour le ratio H/E 50/50, la phase aqueuse des Winsor III présente un aspect blanchâtre provenant de la présence d'une forte proportion d'amphiphiles (sous forme de NPs), que l'on retrouve un peu pour le ratio H/E 25/75. Ces systèmes ne sont pas intéressants d'un point de vue catalytique, puisqu'ils induisent une forte production de ¹O₂ en phase aqueuse qui sera désactivé avant d'avoir atteint le substrat. De plus, le ratio H/E 25/75 présente une petite phase organique (la microémulsion étant majoritairement composée de CPME), ce qui ne facilite pas l'extraction des produits d'oxydation (hydrophobes dans notre cas). Le ratio H/E 75/25 v/v a donc été choisi pour la suite de cette étude, car il conduit à un Winsor III bien net avec une phase organique importante (facilitant l'extraction des produits lors d'applications en catalyse).

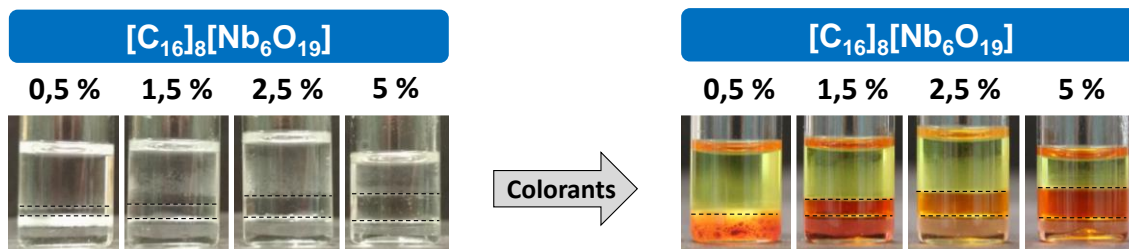


Figure 42. Balayage en concentration massique d'amphiphile, avec et sans ajout de colorants (Bleu brillant FCF et le jaune de quinoléine), pour le système eau/CPME/[C₁₆]₈[Nb₆O₁₉] (ratio H/E 75/25 v/v) à T = 20 °C. Les solutions avec colorant ont été laissées reposer pendant 2 jours, avant photographies. On observe bien que le Bleu brillant FCF n'est pas inerte à notre système puisqu'il devient rouge (au lieu de bleu) et que ce changement entraîne également une modification de la stabilité des systèmes (par exemple, dans le cas de 0,5 %m on perd le Winsor III).

On a ensuite réalisé des balayages en concentration d'amphiphile à différentes températures pour obtenir le diagramme de Fish notre système eau/CPME/[C₁₆]₈[Nb₆O₁₉] avec un ratio H/E de 75/25. Les tests ont été réalisés dans de grands tubes de faible diamètre, afin de mieux pouvoir observer les différentes phases (Figure 70, en partie expérimentale 8.2). Cependant, on a des temps d'équilibrage plus longs, qui sont renforcés par le fait d'avoir un amphiphile de forte masse molaire (3 359 g.mol⁻¹) et par la présence de cristaux liquides aux abords de la phase aqueuse, préoccupante hors équilibre puisqu'ils induisent de fortes viscosités (limitant ainsi les transferts de masses). Bien entendu, l'utilisation de vial de plus grand diamètre permettrait d'avoir une mise à équilibre plus rapide (les surfaces d'échanges entre les différentes phases étant plus importantes), mais on a la formation de dépôts de NPs sur les parois qui gênent l'observation (Figure 42). L'utilisation de

colorants, bien que permettant de résoudre ce problème, n'est pas envisageable puisqu'ils ne sont pas inertes : changement de couleur du colorant et perte du système triphasique pour 0,5 % massique (cf. **partie 4.2.3** et **Figure 42**).

Lors de la réalisation du balayage en concentration d'amphiphile, nous observons pour les solutions concentrées (≥ 10 %m) ou les systèmes hors équilibre (présence de 4 phases), la formation de cristaux liquides (observation à l'aide d'une boîte possédant un couple polariseur-analyseur). Cette formation semble favorisée par la présence d'eau, puisqu'ils se forment préférentiellement à l'interface eau-microémulsion.

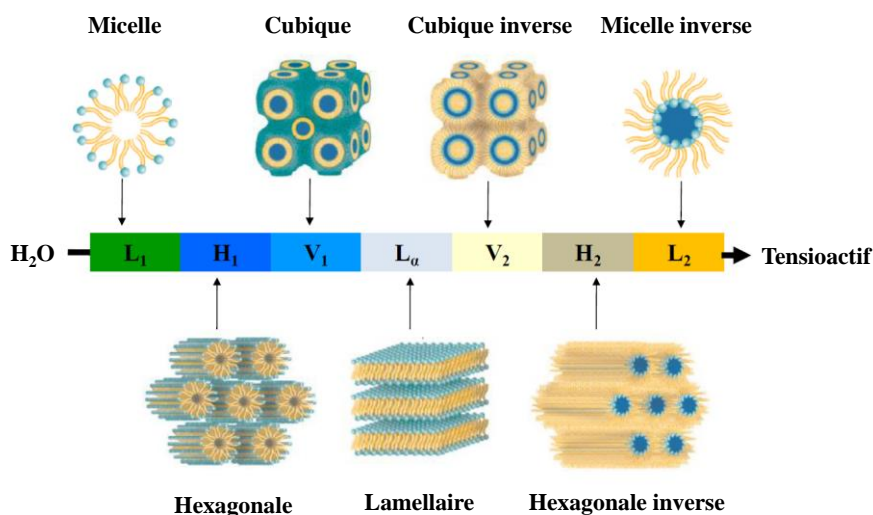


Figure 43. Les structures d'agrégation des tensioactifs dans l'eau en fonction de leur concentration.¹²¹

Pour rappel, il existe différents types de cristaux liquides (**Figure 43**) : phases hexagonales (H₁ et H₂), phases cubiques (V₁ et V₂) et phases lamellaires (L_α). Ces différents types de cristaux liquides peuvent être différenciés par leurs aspects (*e.g.*, viscosité, rigidité des gels, etc.) et leurs propriétés optiques (telle que la biréfringence). De plus, les différentes phases des cristaux liquides possèdent des structures distinctes observables au microscope polarisant.¹²² Ainsi, les solutions micellaires (L₁ et L₂) ne sont pas biréfringentes et ont une faible viscosité ; tandis que les phases hexagonales (H₁ et H₂) sont biréfringentes et présentent une structure dite « en éventail ». *A contrario*, bien que les phases cubiques (V₁ et V₂) ne soient pas non plus biréfringentes ; leur aspect hautement visqueux, ainsi que les bulles distordues piégées en leur sein permettent de les différencier. Pour finir, les phases lamellaires (L_α) présentent des structures en mosaïque ou « croix de Malte ».

Dans notre cas, les cristaux liquides observés entre 25 et 45 °C (à l'équilibre ou hors équilibre) se sont révélés être des phases lamellaires avec des structures en « croix de Malte » (**Figure 44**). Aucun changement de structure n'a pu être observé pour des températures variant entre 25 et 80 °C pour le système à 15 % massique en [C₁₆]₈[Nb₆O₁₉]. Il convient de noter que pour les systèmes concentrés (≥ 10 %m) on observe des systèmes mono-, bi- ou triphasique avec une phase majoritaire composée de cristaux liquides. Cependant, il est très difficile de déterminer facilement si l'une des phases est une microémulsion : l'utilisation de colorant, même en « one shot », n'est pas possible à cause des temps importants nécessaires pour atteindre l'équilibre (le colorant dénaturant notre système en moins d'un jour).

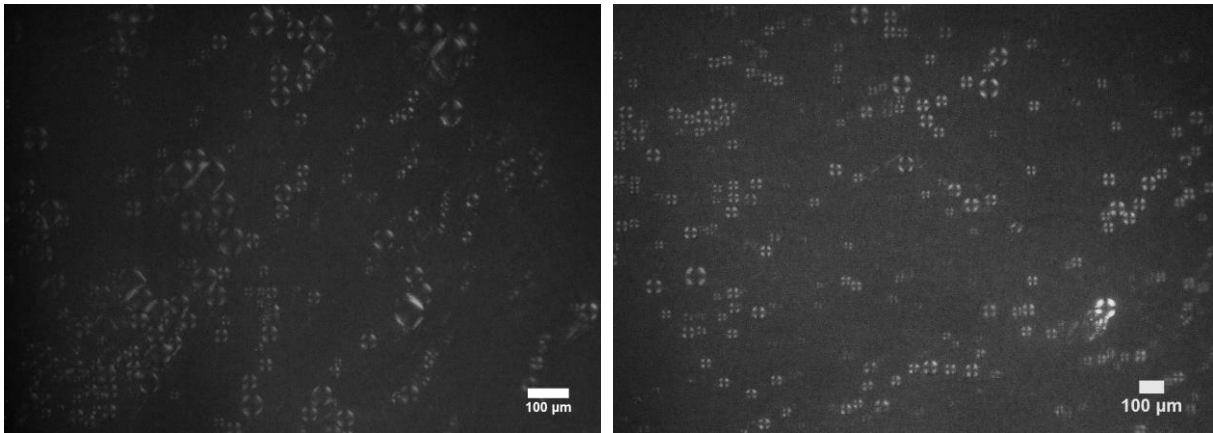


Figure 44. Structure des cristaux liquides observés par microscope polarisant, à gauche à $T = 25\text{ °C}$ et à droite à $T = 40\text{ °C}$, pour le système eau/CPME/ $[\text{C}_{16}]_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$ (ratio H/E 75/25 v/v) à 10 % massique en amphiphile.

Finalement, on obtient le diagramme de fish ci-dessous, **Figure 45**. Celui-ci n'a été réalisé que partiellement, mais il permet d'avoir une idée du comportement de notre système. Il en ressort qu'il existe une zone importante permettant d'avoir des systèmes de type Winsor III que ce soit sur une large gamme de température (5 à 60 °C) ou sur la quantité de $[\text{C}_{16}]_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$ (0,5 à 7,5 %m). Ce qui est très intéressant pour des applications en catalyse, où la température est souvent une variable d'ajustement importante. Il est également possible d'obtenir des systèmes thermostimulables en utilisant 0,25 %m de $[\text{C}_{16}]_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$: passant d'un Winsor I à un Winsor II.

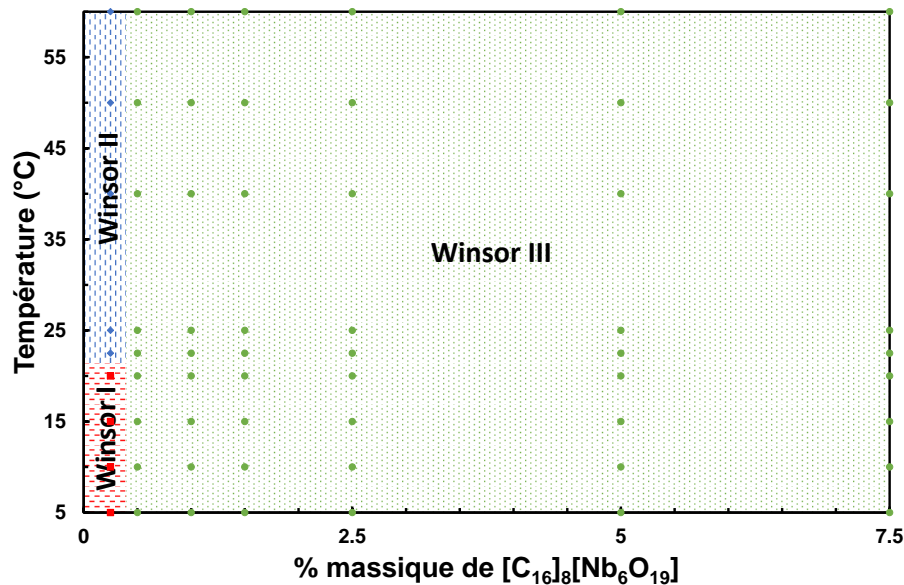


Figure 45. Diagramme de fish du système eau/CPME/ $[\text{C}_{16}]_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$ (ratio H/E 75/25 v/v).

L'ensemble de ces résultats permet d'avoir une première idée du comportement du système eau/CPME/ $[\text{C}_{16}]_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$. Toutefois, une étude plus approfondie de ces systèmes de microémulsion à base de PONbs amphiphiles serait très intéressante, car elle permettrait de mettre en avant les paramètres régissant leur formation, pour ensuite trouver les leviers de formulation et les étendre à d'autres POMs.

5 « Dark Singlet Oxygenation » en système d'émulsion

Depuis la découverte en 1985,⁸ de la source chimique de $^1\text{O}_2$ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MoO}_4^{2-}$ produisant $^1\text{O}_2$ de façon quantitative, de nombreux milieux réactionnels ont été développés pour la « *Dark Singlet Oxygenation* ». Comme vu dans l'introduction de ce chapitre (**partie 1**), les microémulsions constituent des milieux réactionnels particulièrement adaptés à l'oxydation de substrats hydrophobes par $^1\text{O}_2$, en cosolubilisant les substrats organiques et des réactifs hydrophiles au sein de microdomaines bicontinus.⁹ *A contrario* les émulsions standards, dont la taille des gouttelettes est très supérieure au micromètre, ne permettent pas à $^1\text{O}_2$ d'atteindre le substrat à oxyder par diffusion dans la phase aqueuse puis organique, avant d'être désactivé par la phase aqueuse où il est produit (le libre parcours moyen de $^1\text{O}_2$ dans l'eau étant de 200 nm).⁹ Les différents systèmes de microémulsions pour la « *Dark Singlet Oxygenation* » à l'aide du système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MoO}_4^{2-}$ sont répertoriés, à titre indicatif, dans le **Tableau 9**, ci-dessous.

Tableau 9. Avantages et inconvénients des systèmes de microémulsions pour la « *Dark Singlet Oxygenation* » à l'aide du système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MoO}_4^{2-}$. Adapté de Fressancourt-Collinet.¹⁵

Microémulsion	Composition	Avantages	Inconvénients	Efficacité de $^1\text{O}_2$ ^[a]	Réf.
Winsor IV	SDS/BuOH/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$	Chimio-, régio- et stéréosélectivité grâce à la compartimentation.	Sensibilité à la dilution Inadapté aux substrats peu réactifs. Récupération des produits et du catalyseur fastidieuse. Solvant.	1,1	9,123
Winsor I	Laurate de sodium/PrOH /AcOEt/ H_2O	Avantages du Winsor IV conservés. Récupération du produit facilitée (extraction continue dans la phase organique en excès).	Sensibilité à la dilution. Inadapté aux substrats peu réactifs.	1,1	3,11
Winsor IV thermosensible ^[b]	$[(\text{C}_8)_2\text{N}(\text{C}_1)_2]_2[\text{MoO}_4]/\text{C}_8\text{E}_4/\text{cyclohexane}/\text{H}_2\text{O}$	Avantages du Winsor IV et Winsor I.	Sensibilité à la dilution. Sensibilité à la température. Inadapté aux substrats peu réactifs.	1,25	124
Winsor III	$[(\text{C}_8)_2\text{N}(\text{C}_1)_2]_2[\text{MoO}_4]/\text{benzène}/\text{H}_2\text{O}$	Avantages du Winsor IV conservés. Adapté aux substrats peu réactifs. Récupération du produit dans la phase organique en excès et du catalyseur dans la microémulsion.	Solvant. ^[c]	1	13,14

[a] L'efficacité en $^1\text{O}_2$ est déterminée en fonction de la quantité de $^1\text{O}_2$ nécessaire pour réaliser la cycloaddition [4 + 2] sur l' α -terpinène (réagissant uniquement par voie chimique). [b] La microémulsion est thermosensible à cause de la présence de C_8E_4 , en baissant la température à 15 °C en fin de réaction, on obtient un Winsor I (facilitant la récupération des produits). [c] Il est possible d'utiliser des solvants « verts » tels que le MTBE ou AcOtBu, mais ces

systèmes n'ont été appliqués qu'à l'oxydation des sulfures, où la réaction s'opère selon deux mécanismes simultanés ($^1\text{O}_2$ et transfert direct d'oxygène par $\text{Mo}(\text{O}_2)_4^{2-}$).¹⁵

En ce qui concerne nos systèmes à base de POMs catalysant la production de $^1\text{O}_2$ par dismutation de H_2O_2 , et bien que l'oxydation de substrats organiques par H_2O_2 en présence de POMs ait été largement étudiée en conditions homogènes et de transfert de phase,¹²⁵ ainsi qu'en émulsions,^{24,33,36,39,43,126} aucun exemple, du moins à notre connaissance, reporte leur utilisation en catalyse en microémulsion : Kozhevnikov *et al.*¹²⁷ ont reporté l'activité catalytique d'une espèce de type Venturello dans un système préformé de microémulsion à base de Brij. Cependant, la capacité des POMs amphiphiles à stabiliser de tels milieux réactionnels a déjà été reportée par Jallet *et al.* avec un POM amphiphile préparé par liaison covalente, $\text{K}_3\text{H}[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{PO})_2]$, permettant la formation d'un système de type Winsor I, lors de l'utilisation d'un mélange eau-éther (diéthyléther ou MTBE).²⁵ Néanmoins, aucune activité catalytique n'a pu être mise en évidence, la présence d'eau inhibant la réactivité de ce dernier.⁴⁴ Ainsi, en montrant l'application en catalyse du système eau/CPME/ $[\text{C}_{16}]_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$, on obtiendrait le tout premier système oxydant en microémulsion à base de H_2O_2 et de POM sous la forme de « catasurf » et plus particulièrement de *Balanced catalytic surfactant*. D'autre part, le concept de « catalyse interfaciale de Pickering » (PIC)²² pourrait s'avérer très intéressant dans le cas de réactions d'oxydation impliquant $^1\text{O}_2$: en effet, le catalyseur se trouvant à l'interface eau/huile lorsque $^1\text{O}_2$ est produit, celui-ci peut directement réagir avec le substrat dans la phase huile, prévenant ainsi une grande partie de la désactivation par rapport à une émulsion classique (le libre parcours moyen de $^1\text{O}_2$ dans l'eau étant pour rappel de 200 nm)⁹. Il convient de remarquer qu'aucun exemple d'oxydation à base d'oxygène singulet en émulsion de Pickering n'a été reporté à ce jour.

5.1 Choix du système

L' α -terpinène a été choisi comme système modèle pour l'étude de l'oxygène singulet en système d'émulsion. Ce substrat hydrophobe réagit, par cycloaddition [4 + 2], spécifiquement et de manière efficace ($k_r + k_q = 4.10^7 \text{ M}^{-1}.\text{s}^{-1}$) par voie chimique ($k_r/(k_r + k_q) = 1$) avec $^1\text{O}_2$ pour former comme unique produit l'ascaridol (**Figure 46**).^{9,128} L'ascaridol, isolé pour la première fois de l'huile de *chenopodium*, est un vermifuge qui connut une certaine importance à la suite de la seconde guerre mondiale, mais dont l'usage thérapeutique a été abandonné en raison de sa toxicité.¹²⁹

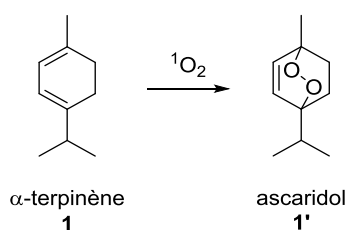


Figure 46. Réaction de peroxydation de l' α -terpinène par $^1\text{O}_2$.

Par la suite, l'étude a été élargie à un autre substrat modèle : le β -citronellol. C'est un composé hydrophobe polaire possédant une réactivité moyenne vis-à-vis de $^1\text{O}_2$ ($k_r + k_q = 10^6 \text{ M}^{-1}.\text{s}^{-1}$) avec une part minoritaire de désactivation physique ($k_r/(k_r + k_q) = 0,87$).¹²⁸ Il réagit avec $^1\text{O}_2$, selon une ène réaction, pour mener à la formation de deux hydroperoxydes : $2'_a$ et $2'_b$ (**Figure 47**), dont l'un d'eux, le 3,7-diméthyl-7-hydroperoxo-5-octen-1-ol ($2'_a$), est utilisé comme précurseur dans la synthèse industrielle de l'oxyde de rose (voir **chapitre 1, partie 1.2.4**).

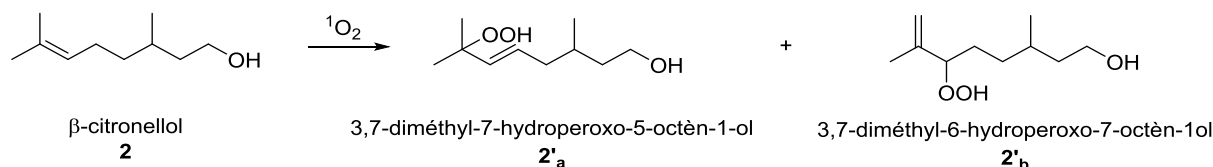


Figure 47. Réaction d'hydroperoxydation du β -citronellol par 1O_2 .

Dans la suite de ce chapitre, l'ensemble des réactions en systèmes d'émulsions sera réalisé à l'échelle du décimolaire (0,33 M), afin d'avoir des systèmes potentiellement extrapolables pour des applications industrielles.

5.2 Peroxydation de l' α -terpinène

L'oxydation de l' α -terpinène, comme décrit précédemment, conduit à la formation d'un unique produit, l'ascaridol, par un processus purement chimique. Ainsi, son oxydation ne devrait nécessiter qu'un peu plus d'un équivalent en 1O_2 . Pour toutes les expériences, la quantité d' α -terpinène est de 1 mmol et, dans tous les cas, la sélectivité par rapport à l'ascaridol est de 100 %. La quantité en H_2O_2 a été fixée à 3,47 mmol, soit 1,1 équivalent de 1O_2 (le rendement de la dismutation, 65 %, et l'activation du catalyseur, 0,09 mmol, étant pris en compte). De surcroît, l'analyse RMN 1H de chacune des phases, après centrifugation, montre que le produit d'oxydation est contenu dans la phase organique et, quand celle-ci est présente, dans la microémulsion.

5.2.1 Influence de la nature du solvant et du conditionnement du catalyseur

Dans un premier temps, un criblage des différents systèmes sur l' α -terpinène a été réalisé (**Tableau 10**), car le catalyseur a montré un changement de ses propriétés amphiphiles au cours de la réaction (*i.e.* une fois peroxydé), ce qui entraîne une modification des émulsions (stabilité, type, etc.) pouvant influencer grandement sur la conversion du substrat. Avant toute chose, il est à noter que l'ajout de H_2O_2 (205 μ L), est conséquent vis-à-vis du volume total, 3 mL, ce qui permet la formation d'émulsions et de microémulsions, pour les systèmes ayant un ratio H/E de 100/0 v/v.

En premier lieu, pour tous les solvants, et quel que soit le système d'émulsions obtenues, plus on augmente le volume d'eau dans le ratio H/E, plus on obtient des conversions élevées. Il est donc nécessaire d'avoir une phase aqueuse conséquente. En second lieu, comme attendu, les conversions obtenues sont supérieures, voire totales (**Tableau 10, Entrée 13 à 16**), pour les systèmes en microémulsions par rapport aux émulsions de Pickering. Pour rappel, le libre parcours moyen de 1O_2 dans l'eau est de 200 nm,⁹ et nos émulsions de Pickering possèdent des tailles moyennes de gouttelettes supérieures au micromètre, ainsi si 1O_2 va dans la phase aqueuse, il a de grandes chances d'être désactivé avant d'avoir pu réagir. Ce qui n'est pas le cas des microémulsions qui sont des microdomaines bicontinus typiquement de l'ordre de 10 à 100 nm. En rentrant plus dans le détail pour les systèmes de Pickering, des différences assez marquées sont visibles : (i) les systèmes à base d'heptane sont les moins performants, voir même inactifs pour un ratio H/E de 100/0 v/v ; (ii) les systèmes à base de cyclohexane et de toluène permettent d'atteindre respectivement 95 % et 91 % de conversion ce qui est très appréciable, en effet vu le diamètre moyen des gouttelettes, on aurait pu s'attendre à bien moins (désactivation de 1O_2) ; (iii) cependant, lorsqu'on utilise du cyclohexane, les systèmes sont plus sensibles à la quantité d'eau introduite que ceux à base de toluène (13 % contre 44 % de différence entre les extrêmes). De notre point de vue, l'obligation d'avoir une phase aqueuse importante dans le cas des Pickering est très intéressante, car ce sont tous des solvants à fort impact environnemental et on en limite ainsi l'utilisation. Pour finir sur les Pickering, il est

important de noter que l'ajout de H₂O₂ entraîne la formation de mousses assez stables, surtout l'heptane, certainement à cause de leurs propriétés viscoélastiques. En ce qui concerne les microémulsions, celles-ci sont assez indépendantes de la quantité d'eau introduite. En effet dès qu'on a un ratio H/E inférieur ou égal à 75/25, on obtient une conversion quasi-totale.

Tableau 10. Influence du ratio H/E pour [C₁₆]₈[Nb₆O₁₉] et sa forme peroxydée, [C₁₆]₈[Nb₆O₁₃(O₂)₆], notée entre parenthèses, sur la cycloaddition [4 + 2] de ¹O₂ sur l'α-terpinène en systèmes d'émulsions. Conditions : α-terpinène (1 mmol, 0,33 M), [C₁₆]₈[Nb₆O₁₉] (15 μmol, 5 mM), avec H₂O₂ (3,47 mmol, 1,16 M, 205 μL, 50 %), dans un système eau/huile émulsionné à l'aide d'un Ultra-turrax (11 500 rpm, 1min), puis mis sous agitation modérée à T = 40 °C pendant 2 h.

Entrée	Solvant	Ratio H/E	Système	Conversion (%) ^{[a],[b]}
1	Heptane	100/0	Pickering ^[c]	< 1 (35)
2		75/25	Pickering	43 (67)
3		50/50	Pickering	66 (86)
4		25/75	Pickering	82 (97)
5	Cyclohexane	100/0	Pickering ^[c]	51 (75)
6		75/25	Pickering	61 (80)
7		50/50	Pickering	94 (90)
8		25/75	Pickering	95 (91)
9	Toluène	100/0	Pickering ^[c]	78 (76)
10		75/25	Pickering	81 (83)
11		50/50	Pickering	85 (85)
12		25/75	Pickering	91 (90)
13	CPME	100/0	Winsor III ^[c]	87 (97)
14		75/25	Winsor III	98 (98)
15		50/50	Winsor III	98 (96)
16		25/75	Winsor III	98 (97)

[a] Conversion au bout de 2 h. [b] La conversion pour [C₁₆]₈[Nb₆O₁₃(O₂)₆] est notée entre parenthèses. [c] L'ajout de H₂O₂ (205 μL), est conséquent vis-à-vis du volume total, 3 mL, ce qui permet la formation d'émulsions et de microémulsions.

L'influence de l'utilisation directe de la forme peroxydée, a également fait l'objet du même criblage (**Tableau 10**, valeur de conversion entre parenthèses). Globalement, l'utilisation de la forme déjà peroxydée, [C₁₆]₈[Nb₆O₁₃(O₂)₆], augmente la conversion sans changer le type d'émulsion, ce qui est très encourageant pour le recyclage des systèmes. Néanmoins, dans le cas du cyclohexane pour les ratios H/E 50/50 et 25/75 v/v, une légère baisse d'environ 4 - 5 % est observée (**Tableau 10, Entrées 7 et 8**), écartant l'utilisation de ce dernier pour de possibles recyclages. Le système d'émulsion de Pickering le plus prometteur est donc celui à base de toluène pour un ratio H/E de 75/25 v/v : pas de changement avec la forme peroxydée, ni d'augmentation de la viscosité, mais difficile à séparer complètement (il reste toujours un faible volume d'émulsion à l'interface). Pour les systèmes de microémulsions en Winsor III à base de CPME, c'est le ratio H/E 75/25 v/v qui sera utilisé par la suite, puisqu'il permet une conversion totale, que le catalyseur soit peroxydé ou non, et qu'il possède une phase organique importante (cf. **partie 4.3**), facilitant ainsi l'extraction du produit d'oxydation.

5.2.2 Influence de l'émulsification

Ensuite, on a comparé l'influence de l'émulsification (mise hors équilibre) sur le système de microémulsion eau/CPME/[C₁₆]₈[Nb₆O₁₉] à l'aide d'un suivi par HPLC (**Figure 48**). Pour la microémulsion, on atteint en 2 h 97 % de conversion pour l' α -terpinène pour finir à 98 % dès 2 h 45. Dans le cas où le système est émulsifié, la conversion maximale est obtenue plus rapidement, 98 % en 2 h. L'émulsification permet donc d'accélérer légèrement la vitesse de réaction. En effet, bien que la microémulsion permette d'avoir une interface considérable entre l'eau et le solvant organique, l'eau oxygénée est en partie présente dans la phase aqueuse et diffuse, plus ou moins rapidement, dans la microémulsion pour réagir. Or la mise hors équilibre du système permet d'avoir une mise en contact plus rapide du catalyseur et de H₂O₂ pour former [C₁₆]₈[Nb₆O₁₃(O₂)₆], permettant d'obtenir promptement le Winsor III : l'émulsion casse en moins de 15 min après émulsification en présence d'H₂O₂. Les deux systèmes ont donc, la plus grande partie du temps, une cinétique comparable puisqu'ils sont en Winsor III, et mènent à des conversions identiques. L'augmentation de la cinétique est donc purement due à la peroxydation plus rapide du catalyseur. Ainsi, si on veut éviter l'émulsification, deux solutions sont vraisemblablement possibles : l'utilisation directe de [C₁₆]₈[Nb₆O₁₃(O₂)₆] ou une pré-étape de peroxydation de [C₁₆]₈[Nb₆O₁₉] pour le former *in situ* (cette dernière étant préférable puisque le peroxyhexaniobate se retransforme en hexaniobate en quelques mois,⁵⁸ nécessitant de réaliser sa synthèse régulièrement).

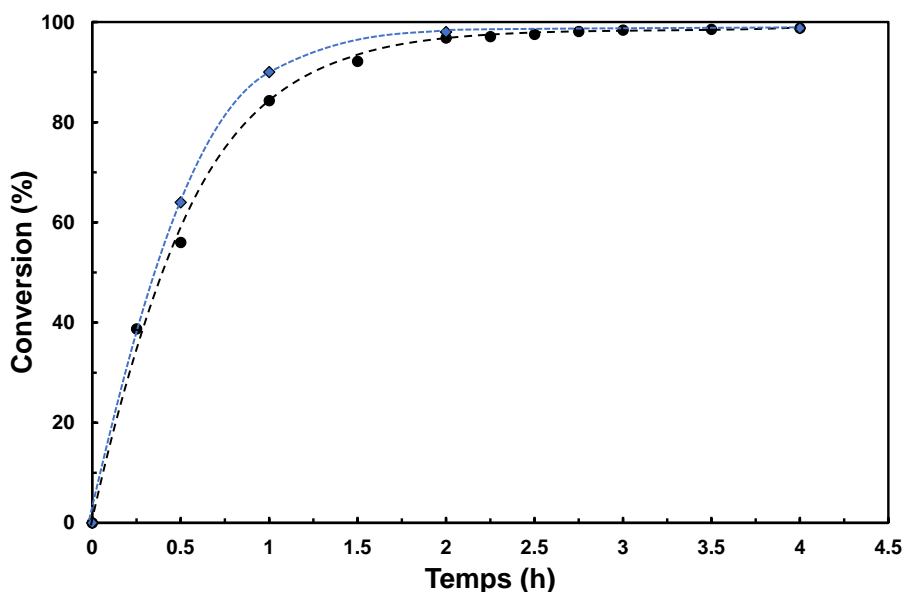


Figure 48. Suivi cinétique de la conversion de l' α -terpinène en microémulsion (●, noir, tiret) ou avec émulsification (◆, bleu, pointillé), à l'aide du système eau/CPME/[C₁₆]₈[Nb₆O₁₉]. Conditions : α -terpinène (1 mmol, 0,33 M), [C₁₆]₈[Nb₆O₁₉] (15 μ mol, 5 mM), avec H₂O₂ (3,47 mmol, 1,16 M, 205 μ L, 50 %), dans un système eau/CPME 25/75 v/v de 3 mL, émulsionné si nécessaire à l'aide d'un Ultra-turrax (11 500 rpm, 1min) puis mis sous agitation modérée à T = 40 °C pendant 4 h.

Dans les deux cas, l'ajout de 1,1 équivalent de ¹O₂ est nécessaire pour oxyder la totalité de l' α -terpinène, ce qui est légèrement supérieur à la quantité théorique (1 équiv.) et laisse supposer une faible désactivation de ce dernier par le milieu. Néanmoins, nous obtenons sensiblement la même réactivité en comparaison des systèmes préalablement reportés en microémulsions à base de molybdate, que ce soit en Winsor IV (1,1 et 1,25),^{9,123,124} en Winsor I (1,1),¹¹ ou en Winsor III (1).^{13,14}

5.2.3 Influence de la nature du catalyseur

L'intérêt de la forme alkylée de l'hexaniobate par rapport à la forme potassique va être démontré sur les systèmes à base de CPME, toluène et cyclohexane pour des ratios H/E choisis, prouvant ainsi, l'intérêt d'utiliser un système d'émulsion ou de microémulsion en milieu biphasique pour l'oxydation de substrats hydrophobes. L'ensemble des résultats sont rapportés dans le **Tableau 11**. Tout d'abord, l'utilisation de l'hexaniobate de potassium, $K_8[Nb_6O_{19}]$, comme catalyseur hétérogène en milieu biphasique ne permet pas d'avoir des conversions dépassant 28 % (**Tableau 11, Entrées 1, 2, 5, 6, 9 et 10**). En ce qui concerne le $[C_{16}]_8[Nb_6O_{19}]$, l'utilisation marquée de milieu biphasique, *i.e.* dont le ratio H/E est inférieur à 100/0 v/v, permet d'obtenir des conversions supérieures à 90 %, triplant ainsi au minimum (pour le CPME) voire sextuplant (pour le cyclohexane) les conversions obtenues, prouvant de façon incontestable, l'intérêt d'alkyler notre catalyseur (**Tableau 11, Entrées 4, 8 et 12**).

Tableau 11. Influence de la nature de l'hexaniobate sur la conversion de l' α -terpinène dans différents systèmes d'émulsions oxydantes. Conditions : α -terpinène (1 mmol, 0,33 M), $[C_{16}]_8[Nb_6O_{19}]$ ou $K_8[Nb_6O_{19}]$ (15 μ mol, 5 mM), avec H_2O_2 (3,47 mmol, 1,16 M, 205 μ L, 50 %), dans un système eau/huile émulsionné à l'aide d'un Ultra-turrax (11 500 rpm, 1min), puis mis sous agitation modérée à T = 40 °C pendant 2 h.

Entrée	Solvant	Ratio H/E	Catalyseur	Système	Conversion (%) ^[a]
1	CPME/Eau	75/25	$K_8[Nb_6O_{19}]$	Biphasique	< 1
2	CPME	100/0	$K_8[Nb_6O_{19}]$	Biphasique	28
3	CPME	100/0	$[C_{16}]_8[Nb_6O_{19}]$	Winsor III ^[b]	87 (75) ^[c]
4	CPME/Eau	75/25	$[C_{16}]_8[Nb_6O_{19}]$	Winsor III	98 (92)^[c]
5	Cyclohexane	100/0	$K_8[Nb_6O_{19}]$	Biphasique	3
6	Cyclohexane/Eau	50/50	$K_8[Nb_6O_{19}]$	Biphasique	13
7	Cyclohexane	100/0	$[C_{16}]_8[Nb_6O_{19}]$	Pickering ^[b]	51
8	Cyclohexane/Eau	50/50	$[C_{16}]_8[Nb_6O_{19}]$	Pickering	94
9	Toluène	100/0	$K_8[Nb_6O_{19}]$	Biphasique	2
10	Toluène/Eau	25/75	$K_8[Nb_6O_{19}]$	Biphasique	16
11	Toluène	100/0	$[C_{16}]_8[Nb_6O_{19}]$	Pickering ^[b]	78
12	Toluène/Eau	25/75	$[C_{16}]_8[Nb_6O_{19}]$	Pickering	91

[a] Conversion au bout de 2 h. [b] L'ajout de H_2O_2 (205 μ L), est conséquent vis-à-vis du volume total, 3 mL, ce qui permet la formation d'émulsions et de microémulsions. [c] Rendement isolé (protocole en partie expérimentale 8.3).

La meilleure conversion est obtenue pour le système eau/CPME/ $[C_{16}]_8[Nb_6O_{19}]$ avec un ratio H/E de 75/25 v/v, qui pour rappel avec $K_8[Nb_6O_{19}]$, était quasi-nulle (< 1 %). En outre, dans le cas des systèmes eau/CPME/ $[C_{16}]_8[Nb_6O_{19}]$, les rendements isolés ont été déterminés par extraction au CPME, puis séparation du catalyseur (protocole qui sera présenté dans la **partie 5.2.4**), et concentration par évaporation des solvants sous pression réduite (**Tableau 11, Entrées 3 et 4**). Pour le système H/E 75/25 v/v, 92 % de rendement isolé est obtenu, soit un taux de récupération de 94 % (le taux de récupération est défini comme le rapport du rendement isolé sur la conversion), contrairement au 100/0 v/v qui avec ces 75 % de rendement isolé ne permet qu'un taux de récupération de 86 %. Cela renforce l'intérêt du système H/E 75/25 v/v qui permet une séparation aisée du produit, grâce à la microémulsion de type Winsor III, et un taux de récupération important.

5.2.4 Recyclage

Nous nous sommes ensuite intéressés au recyclage du système le plus prometteur, la microémulsion de type Winsor III à base de CPME. Les systèmes d'émulsions de Pickering montrent soit une baisse de conversion avec la forme peroxydée (cyclohexane), soit une séparation non optimale des deux phases : il reste toujours un petit peu d'émulsion stable à l'interface, nécessitant d'apporter encore plus d'énergie (une heure de centrifugation à 5 000 rpm, ne permettant pas d'avoir une séparation totale pour les systèmes à base de toluène), soit la formation de mousse assez stable lors de l'ajout de H₂O₂ à cause de leur forte viscosité rendant ces systèmes non appropriés à une utilisation à plus grande échelle (surtout l'heptane).

Il a été vu précédemment, dans le **Chapitre 1 partie 4.5**, que l'hexaniobate peut être réutilisé sans perte catalytique pendant au moins 5 cycles. La réutilisation du système de microémulsion eau/CPME/[C₁₆]₈[Nb₆O₁₉] s'effectue, en fin de réaction, par l'extraction de la phase supérieure (organique) suivie de son remplacement par du solvant frais contenant la nouvelle fraction d' α -terpinène à oxyder. L'ensemble des taux de conversion obtenus au cours de 5 cycles de réutilisation sont reportés dans le **Tableau 12**, ci-dessous.

Tableau 12. Réutilisation du système de microémulsion eau/CPME/[C₁₆]₈[Nb₆O₁₉], en remplaçant la phase organique. Conditions : α -terpinène (1 mmol, 0,33 M), [C₁₆]₈[Nb₆O₁₉] (15 μ mol, 5 mM), avec H₂O₂ (3,47 mmol, 1,16 M, 205 μ L, 50 %), dans un système eau/CPME émulsionné à l'aide d'un Ultra-turrax (11 500 rpm, 1min), puis mis sous agitation modérée à T = 40 °C pendant 2 h.

Cycle	Conversion (%)
1	98
2	97
3	97
4	97
5	97

Il ressort que notre système peut être réutilisé, au minimum 5 fois, sans altération de réactivité (conversion et temps de réaction), il existe néanmoins une perte due à la quantité d'amphiphile se trouvant dans la phase huileuse (cf. **Tableau 7**), celle-ci n'ayant pas été compensée lors de ce test. Cependant, il convient de mentionner que le [C₁₆]₈[Nb₆O₁₃(O₂)₆] peut être précipité par addition d'acétonitrile dans la « vieille » phase huileuse, puis isolé par centrifugation, afin de récupérer les NPs qui seront séchées à 60 °C avant réutilisation (**Figure 49**), *i.e.* réinjection dans le système de microémulsion. Concernant la phase aqueuse, avec le temps, celle-ci va augmenter, nécessitant à terme son retrait partiel. Toutefois [C₁₆]₈[Nb₆O₁₃(O₂)₆] peut également être isolé par précipitation via l'ajout d'acétonitrile sur la phase aqueuse, comme l'avaient précédemment montré Ohlin *et al.* sur le [N(CH₃)₄]₅[H₃Nb₆O₁₃(O^(I))₆].¹³⁰

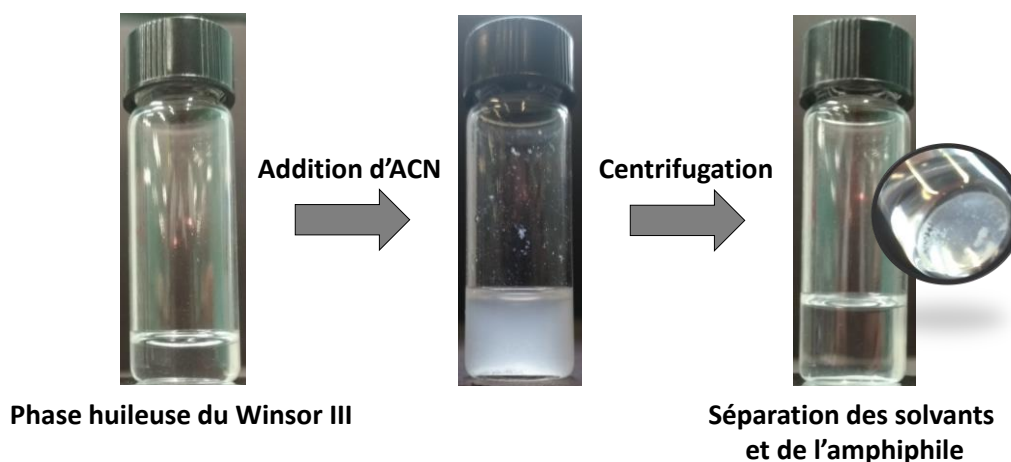


Figure 49. Photographies des différentes étapes de la récupération du $[\text{C}_{16}]_8[\text{Nb}_6\text{O}_{13}(\text{O}_2)_6]$ de la phase huileuse du système eau/CPME/ $[\text{C}_{16}]_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$ après réaction.

D'autre part, il est possible de faciliter la séparation par ajout de cyclohexane ou d'hexane directement dans le milieu réactionnel pour casser la microémulsion, ainsi après centrifugation, on obtient la formation d'un film de NPs à l'interface facilitant grandement la séparation de la phase huileuse (Figure 50). Cette manipulation n'entraîne pas de variation sur le rendement obtenu après rechargement d'une phase huileuse fraîche, cependant la quantité d'amphiphile présente dans la phase huileuse n'a pas été quantifiée.

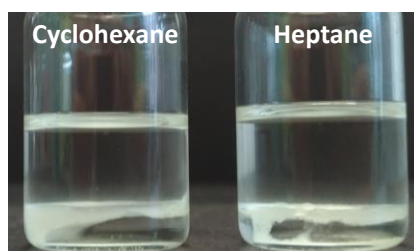


Figure 50. Photographies du système eau/CPME/ $[\text{C}_{16}]_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$ après addition d'alcane et centrifugation, dans le but de faciliter la récupération et la réutilisation. Conditions : α -terpinène (1 mmol, 0,33 M), $[\text{C}_{16}]_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$ (15 μmol , 5 mM), avec H_2O_2 (3,47 mmol, 50 %), dans 3 mL d'un système CPME/Eau (75/25 v/v), auquel on a ajouté après réaction 1 mL de cyclohexane ou d'heptane avant de le centrifuger (4 000 rpm, 10 min).

En conclusion, notre système eau/CPME/ $[\text{C}_{16}]_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$, à base de solvants « verts », peut être réutilisé sans altération de la réactivité (conversion et temps de réaction), à condition de bien récupérer le catalyseur résiduel se trouvant dans la phase huile prélevée et à terme de la phase aqueuse, pour le réinjecter dans le système de microémulsion.

5.3 Hydroperoxydation du β -citronellol

L'oxydation du β -citronellol par $^1\text{O}_2$, comme décrit précédemment, conduit à la formation de deux hydroperoxydes par un processus majoritairement chimique. Cependant, une part minoritaire de désactivation physique ($\sim 13\%$) a lieu entre $^1\text{O}_2$ et le β -citronellol, rendant nécessaire d'utiliser un excès de H_2O_2 . Trois systèmes, se distinguant par la nature de la phase organique et donc du type d'émulsion obtenu, ont été préparés pour l'oxydation du β -citronellol, 0,33 M (Tableau 13).

Tableau 13. Oxydation du β -citronellol dans un système biphasique oxydant eau/huile à base de $[C_{16}]_8[Nb_6O_{19}]$. Conditions : β -citronellol (1 mmol, 0,33 M), $[C_{16}]_8[Nb_6O_{19}]$ (15 μ mol, 5 mM), avec H_2O_2 (4,09 mmol, 1,36 M), dans un système eau/huile émulsionné à l'aide d'un Ultra-turrax (11 500 rpm, 1 min), puis mis sous agitation modérée à $T = 40^\circ C$ pendant 2 h.

Entrée	Solvant	Ratio H/E	Conv. (%)	Sélectivité			Ratio $2'_a/2'_b$	Rapport $2'_{a+b}/3'_{a+b}$
				$2'_a$	$2'_b$	$3'_a + 3'_b$		
1	CPME	75/25	51	46	34	20	58/42	4
2	Toluène	50/50	69	34	25	41	58/42	1,4
3	Cyclohexane	50/50	66	42	24	34	63/37	1,9

La première observation que nous pouvons faire est qu'il n'a pas été possible d'atteindre une conversion totale (51 à 69 %) avec un ajout de 4,09 mmol de H_2O_2 , correspondant à 1,3 mmol de 1O_2 produit, tout en ayant des rendements médiocres en hydroperoxydes (~ 40 %). Cependant, on observe également une seconde étape d'oxydation des hydroperoxydes par époxydation de l'alcène (**Figure 51**). Étonnamment, il n'y a pas de produit d'époxydation du β -citronellol.

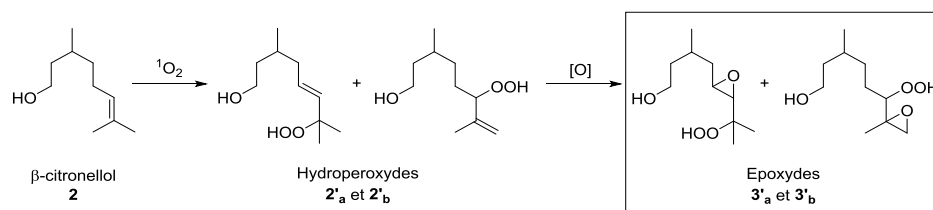


Figure 51. Réaction d'oxydation du β -citronellol par le système $H_2O_2/[C_{16}]_8[Nb_6O_{19}]$.

L'oxydation du cyclooctène, substrat assez réactif et bien connu pour donner un époxyde de façon très sélective,¹³¹ a été réalisée afin de s'assurer que le système $H_2O_2/[C_{16}]_8[Nb_6O_{19}]$ n'induisait pas d'époxydation sur les alcènes simple ou cyclique, comme pour les ONbs et niobosilicates (voir **chapitre 1, partie 2.2.2**). L'expérience de contrôle n'a montré aucune conversion du cyclooctène en 3 h (**Tableau 14**), ce résultat combiné aux observations sur le β -citronellol (ci-dessus) et l'acide tiglique (**chapitre 1, partie 4.7**) tend à laisser penser que l'hexaniobate a besoin d'un groupement alcool, hydroperoxyde, ou acide carboxylique en position allylique (*i.e.* en α de la double liaison) pour promouvoir la réaction d'époxydation (via des interactions, de type liaison hydrogène, entre un groupement peroxyde du $[C_{16}]_8[Nb_6O_{13}(O_2)_6]$ et le groupement en position allylique), ce phénomène ayant déjà été mis en avant pour le $[Nb(O-O)_2(OOH)_2]^-$ avec des alcools allyliques.¹³²

Tableau 14. Expérience de contrôle pour la formation d'époxyde ou de diol, sur le cyclooctène, par le système $H_2O_2/[C_{16}]_8[Nb_6O_{19}]$. Conditions : cyclooctène (1 mmol, 0,33 M), $[C_{16}]_8[Nb_6O_{19}]$ (15 μ mol, 5 mM), H_2O_2 (3,47 mmol, 1,16 M), dans 3 mL de CPME/ H_2O à 75/25 v/v, à $T = 40^\circ C$.

Substrat	Catalyseur	Solvant	Ratio H/E	H_2O_2 (M)	Δt (h)	Conv. (%)
Cyclooctène	$[C_{16}]_8[Nb_6O_{19}]$	CPME/ H_2O	75/25	1,16	3	< 1

En s'attardant plus en détail sur le **Tableau 13**, on remarque, d'une part, la conversion d'un ratio $2'_a/2'_b$ proche de 50/50 (58/42) comme pour les systèmes préalablement reportés,^{3,9,17,133} sauf dans le cas du cyclohexane, 63/37 (**Tableau 13, Entrée 3**). D'autre part, en considérant le rapport $2'_{a+b}/3'_{a+b}$, il ressort que l'utilisation de CPME permet d'obtenir une plus grande sélectivité vis-à-vis des hydroperoxydes, 4 fois plus, probablement par compétition entre le CPME et les hydroperoxydes pour former des interactions avec un groupement peroxyde du $[C_{16}]_8[Nb_6O_{13}(O_2)_6]$; *a contrario*,

l'utilisation de toluène permet de favoriser la formation des époxydes 3'_a et 3'_b avec un rapport de 1,4. Il est à noter, que l'augmentation de la quantité d'oxydant pourrait, en plus d'augmenter la conversion, favoriser la formation des époxydes 3'_a et 3'_b.

De surcroît, en fin de réaction, on obtient des émulsions partielles, qui une fois centrifugées permettent une belle séparation, sauf dans le cas du cyclohexane : phase médiane blanchâtre (**Figure 52**). Contrairement à la cycloaddition [4 + 2] qui produit des endoperoxydes, la ène réaction donne des hydroperoxydes allyliques présentant une certaine amphiphilie susceptible de perturber les émulsions ou microémulsions à cause de leur activité interfaciale.¹²⁴ Ainsi, si on veut des systèmes plus robustes, il serait possible de compenser le comportement amphiphile par l'introduction d'un groupement hydrophobe sur la structure, *e.g.* par estérification à l'acétate ou à l'acide stéarique.¹²⁴ Cependant, l'hexaniobate engendrant un pH basique, on assisterait à l'hydrolyse de l'ester au cours de la réaction.

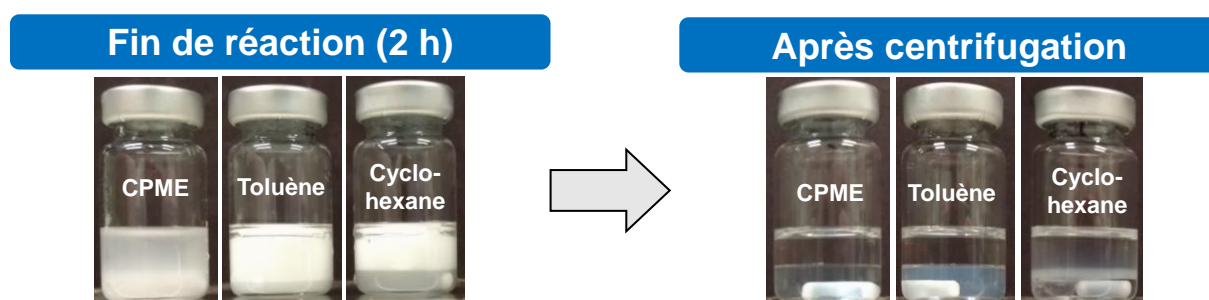


Figure 52. Suivi visuel des systèmes biphasiques oxydants eau/huile à base de $[C_{16}]_8[Nb_6O_{19}]$, en fin d'oxydation du β -citronellol et après centrifugation. Conditions : β -citronellol (1 mmol, 0,33 M), $[C_{16}]_8[Nb_6O_{19}]$ (15 μ mol, 5 mM), avec H_2O_2 (4,09 mmol, 1,36 M), dans un système eau/huile émulsionné à l'aide d'un Ultra-turrax (11 500 rpm, 1 min), puis mis sous agitation modérée à $T = 40$ °C pendant 2 h.

En conclusion, l'oxydation du β -citronellol, bien qu'ayant reçu une rapide étude, semble prometteuse pour des raisons intrinsèquement dues à l'hexaniobate : réaction d'époxydation de l'hydroperoxyde allylique. Il serait intéressant de s'y attarder plus en détail : beaucoup de paramètres d'optimisation n'ont pas été étudiés (température, temps de réaction, quantité d'oxydant, etc.), ouvrant la voie à de futures études. A noter qu'il serait également intéressant de tester l'oxydation du β -citronellol dans l'acétonitrile, *i.e.* en milieu monophasique, en utilisant les NPs de $[C_{16}]_8[Nb_6O_{19}]$ comme catalyseur hétérogène, qu'on peut récupérer par simple centrifugation en fin de réaction.

6 Extension aux alkylammonium d'un polyoxométallate de type « sandwich » à base de bismuth

Dans le chapitre précédent (chapitre 1, partie 4.2), le $\text{Na}_4(\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2)_2\text{H}_6[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$ fut le troisième catalyseur identifié après deux décennies comme formant $^1\text{O}_2$ avec un rendement quantitatif (100 %) pour la dismutation de H_2O_2 . C'est un catalyseur homogène à l'instar des autres systèmes quantitatifs. Nous nous proposons donc d'étendre l'élaboration d'émulsions de Pickering à ce dernier.

6.1 Préparation de $[\text{C}_{16}]_{14}[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$, $[\text{C}_{14}]_{14}[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$ et $[\text{C}_{12}]_{12}\text{X}_2[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$ (X = $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})$ ou Na)

Pour la préparation des sels d'alkylammonium de $[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]^{14-}$, on a choisi l'échange direct *in situ* à partir de sels de bromure. Cette piste nous semblait prometteuse, car l'échange d'ions *in situ* a montré de bons résultats pour l'hexaniobate, et cette procédure a déjà été reportée dans la littérature pour $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_6\text{Zn}_2\text{Na}_4[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$ par Amanchi *et al.*¹³⁴ La synthèse à partir de chlorure d'alkylammonium est également possible, celle-ci ayant été utilisée pour rendre le POM « sandwich » soluble en milieu organique, par synthèse *in situ*, par exemple pour $[(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_3\text{NMe}]_{12}[\text{WZn}_3(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$ ou $[(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_3\text{NMe}]_{12}[\text{WZnMn}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$.¹³⁵

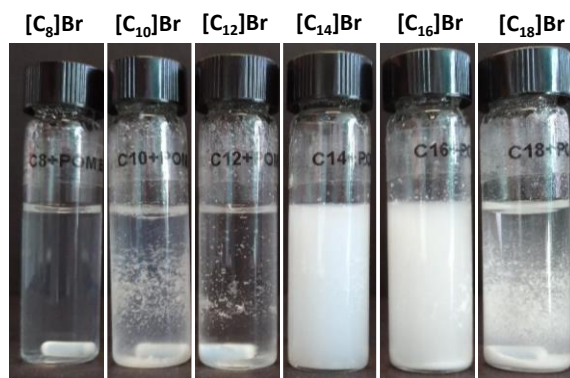


Figure 53. Criblage en longueur de chaîne alkyle pour la préparation *in situ* des $[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]^{14-}$ amphiphiles en faisant réagir directement $\text{Na}_4(\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2)_2\text{H}_6[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$ avec des bromures d'alkyltriméthylammonium en solution aqueuse. Conditions : $\text{Na}_4(\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2)_2\text{H}_6[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$ ($8,6 \cdot 10^{-5}$ M) et bromures d'alkyltriméthylammonium ($1,2 \cdot 10^{-3}$ M).

Dans un premier temps, comme dans le cas de l'hexaniobate, un criblage à l'aide de différentes longueurs de chaîne a été réalisé en faisant réagir $\text{Na}_4(\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2)_2\text{H}_6[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$ sur des cations alkyltriméthylammonium par des interactions électrostatiques (Figure 53). Tout d'abord, l'utilisation de $[\text{C}_8]$ n'entraîne pas la formation de précipité. Ensuite, pour $[\text{C}_{10}]$ on a formation d'une solution turbide qui précipite assez rapidement en formant un dépôt compact de type « gel » difficile à redisperser. En ce qui concerne $[\text{C}_{12}]$, on obtient un dépôt compact semblable au $[\text{C}_{10}]$ avec un surnageant limpide. Cela ne nous convient pas puisqu'on cherche à avoir des particules insolubles dans l'eau et dans l'huile afin de faire des émulsions de Pickering. *A contrario*, l'utilisation de chaînes supérieures ou égales à $[\text{C}_{14}]$, permet directement la formation d'agrégats relativement stables en suspension, qui précipitent avec le temps (assez rapidement pour le $[\text{C}_{18}]$). Cependant, il est très facile de les redisperser. Pour finir, dans le cas de $[\text{C}_{12}]$, l'ajout de H_2SO_4 permet d'obtenir un aspect semblable au $[\text{C}_{16}]$: formation d'agrégats qui précipitent, mais se redispersent facilement (Figure 54).

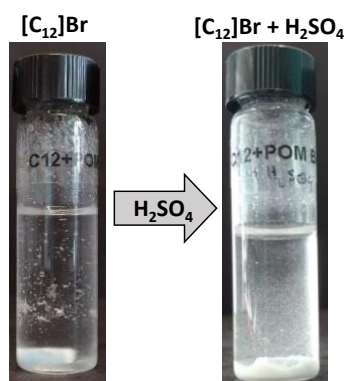


Figure 54. Effet de l'ajout d'acide sur la préparation *in situ* du $[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]^{14-}$ amphiphile à l'aide de $[\text{C}_{12}]\text{Br}$ en solution aqueuse. Conditions : $\text{Na}_4(\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2)_2\text{H}_6[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$ ($8,6 \cdot 10^{-5}$ M) et $[\text{C}_{12}]\text{Br}$ ($1,2 \cdot 10^{-3}$ M), avec ajout de $2 \mu\text{L}$ de H_2SO_4 3 M.

Afin de confirmer nos observations visuelles, on a ensuite estimé la stabilité de ces solutions colloïdales par mesure de leur potentiel zêta (ζ). Pour rappel, la valeur généralement admise pour considérer une suspension colloïdale comme stable est ± 30 mV (Tableau 2, en partie 3.2).^{65,66} L'ensemble des valeurs obtenues sont regroupées dans le Tableau 15, ci-dessous.

Tableau 15. Valeur du potentiel zêta (ζ) des différentes suspensions colloïdales issues de la préparation *in situ* de $[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]^{14-}$ amphiphile.

$[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]^{14-}$	Natif ^[a]	$[\text{C}_8]$	$[\text{C}_{10}]$	$[\text{C}_{12}]$	$[\text{C}_{14}]$	$[\text{C}_{16}]$	$[\text{C}_{18}]$
Potentiel zêta (mV)	-23	-35	-31	6 (34) ^[b]	42	44	19

[a] $[\text{Na}_4(\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2)_2\text{H}_6]$. [b] Avec ajout de H_2SO_4 .

Il en ressort que des potentiels zêta négatifs ou proches de zéro entraînent la formation de dépôts de type « gel ». Bien que pour les chaînes inférieures à $[\text{C}_{12}]$, on est des mesures de potentiel zêta induisant une stabilité moyenne ($30 \leq |\zeta| \leq 40$) ; en ce qui concerne $[\text{C}_{12}]$, l'ajout d'acide permet l'obtention d'un précipité facilement redispersable (sans formation de « gel »), ceci s'explique par l'augmentation du potentiel zêta (passage de 6 à 34 mV), induisant ainsi une plus forte répulsion entre les particules. Par ailleurs, les valeurs absolues de potentiel ζ les plus élevées, traduisant une bonne stabilité des dispersions (supérieures à 40 mV), sont obtenues pour $[\text{C}_{14}]$ et $[\text{C}_{16}]$: ce qui conforte nos observations visuelles. On en conclut, qu'il est donc préférable d'avoir un potentiel zêta élevé et positif, pour obtenir des amphiphiles de $[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]^{14-}$ relativement stables.

La synthèse des amphiphiles les plus prometteurs, $[\text{C}_{14}]$ et $[\text{C}_{16}]$, a été réalisée à l'échelle du gramme. La synthèse à l'aide de $[\text{C}_{12}]$ a également été réalisée mais à titre de comparaison. L'échange d'ions a été vérifié par plusieurs méthodes : IR, RMN et analyse thermogravimétrique (ATG). Leurs spectres IR (Figure 55) montrent clairement les pics d'absorption vibrationnelle caractéristiques à la fois du $[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]^{14-}$ ($\sim 1640, 910, 850$ et 719 cm^{-1}) et d'un $[\text{C}_x]\text{Br}$ ($2918, 2849, 1467$ et 960 cm^{-1}).

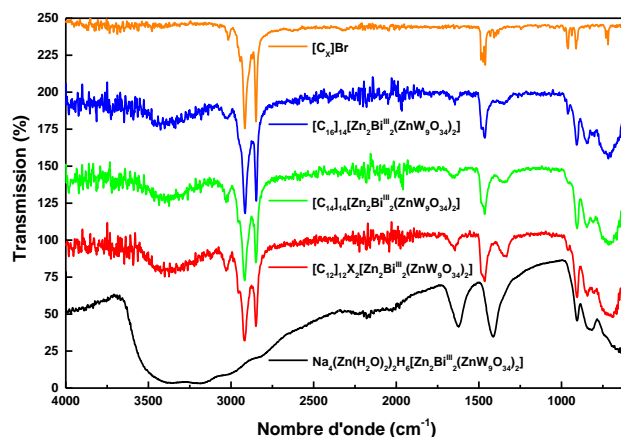


Figure 55. Spectre infrarouge de $[C_{16}]_{14}[Zn_2Bi^{III}_2(ZnW_9O_{34})_2]$, $[C_{14}]_{14}[Zn_2Bi^{III}_2(ZnW_9O_{34})_2]$ et $[C_{12}]_{12}X_2[Zn_2Bi^{III}_2(ZnW_9O_{34})_2]$ ($X = Zn(H_2O)$ ou Na), ainsi que leurs précurseurs ($[C_X]Br$ et $Na_4(Zn(H_2O)_2)_2H_6[Zn_2Bi^{III}_2(ZnW_9O_{34})_2]$).

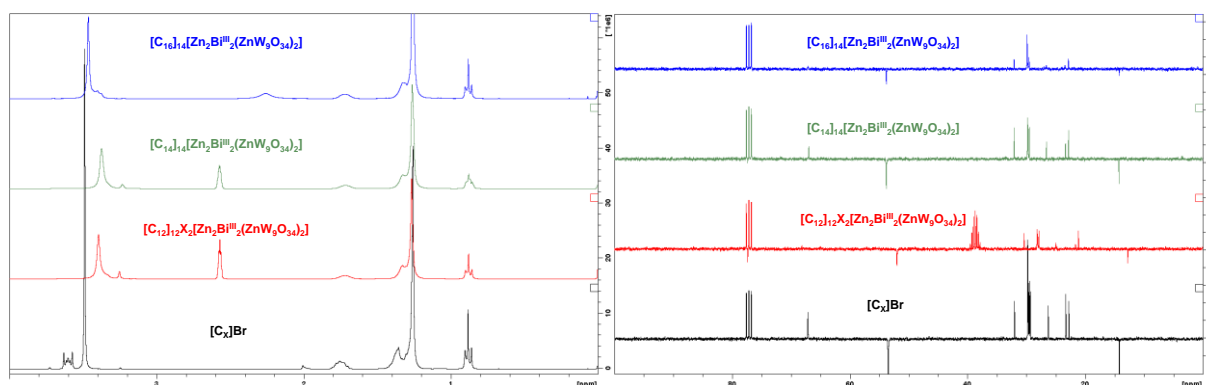


Figure 56. A gauche, spectre RMN 1H de $[C_{16}]_{14}[Zn_2Bi^{III}_2(ZnW_9O_{34})_2]$, $[C_{14}]_{14}[Zn_2Bi^{III}_2(ZnW_9O_{34})_2]$, $[C_{12}]_{12}X_2[Zn_2Bi^{III}_2(ZnW_9O_{34})_2]$ ($X = Zn(H_2O)$ ou Na) et $[C_X]Br$. A droite, spectre RMN ^{13}C de $[C_{16}]_{14}[Zn_2Bi^{III}_2(ZnW_9O_{34})_2]$, $[C_{14}]_{14}[Zn_2Bi^{III}_2(ZnW_9O_{34})_2]$, $[C_{12}]_{12}X_2[Zn_2Bi^{III}_2(ZnW_9O_{34})_2]$ ($X = Zn(H_2O)$ ou Na) et $[C_X]Br$. Conditions : 20 °C dans $CDCl_3$ ou mix $CDCl_3/DMSO-d_6$ (déplacements chimiques et attribution des pics détaillés en partie expérimentale).

Les spectres RMN 1H (Figure 56, gauche) vérifient aussi la formation d'un complexe tensioactif amphiphile- $[Zn_2Bi^{III}_2(ZnW_9O_{34})_2]^{14-}$ par couplage électrostatique en termes de déplacements des signaux de résonance des protons NCH_2 et NCH_3 à partir de leur position d'origine dans le surfactant pur, $[C_X]Br$.^{15,58} Les spectres RMN ^{13}C des $[Zn_2Bi^{III}_2(ZnW_9O_{34})_2]^{14-}$ alkylés sont presque identiques à ceux de $[C_X]Br$ indiquant la présence de cations alkyltriméthylammonium (Figure 56, droite).

Tableau 16. Détermination du nombre de cations échangés par ATG pour les composés amphiphiles à base de $[Zn_2Bi^{III}_2(ZnW_9O_{34})_2]^{14-}$.

$[C_X]_{12-14}[Zn_2Bi^{III}_2(ZnW_9O_{34})_2]^{14-}$	Perte (% massique) ^[a]	Nombre de cations perdus
12	34,76 (37,61)	12,37
14	41,17 (40,36)	14,48
16	43,63 (42,88)	14,43

[a]Perte théorique pour 14 cations, notée entre parenthèses.

Pour finir, le nombre de cations échangés a été déterminé par ATG (Tableau 16). Il en ressort que l'échange *in situ* permet un échange optimal des cations de $Na_4(Zn(H_2O)_2)_2H_6[Zn_2Bi^{III}_2(ZnW_9O_{34})_2]$ par le bromure de tétradécyltriméthylammonium ou le bromure de hexadécyltriméthylammonium, avec

des rendements de respectivement 85 et 98 %. Cependant avec $[C_{12}]Br$ (bromure de dodécyltriméthylammonium), cette méthode de synthèse ne mène qu'à un échange partiel pour obtenir le $[C_{12}]_{12}X_2[Zn_2Bi^{III}_2(ZnW_9O_{34})_2]$ ($X = Zn(H_2O)$ ou Na) avec un rendement plus faible, 70 %, cela étant probablement dû à l'utilisation de H_2SO_4 .

Pour des raisons pratiques, dans la suite du manuscrit, le $[C_{16}]_{14}[Zn_2Bi^{III}_2(ZnW_9O_{34})_2]$, $[C_{14}]_{14}[Zn_2Bi^{III}_2(ZnW_9O_{34})_2]$ et $[C_{12}]_{12}X_2[Zn_2Bi^{III}_2(ZnW_9O_{34})_2]$ ($X = Zn(H_2O)$ ou Na) seront parfois notés, respectivement $[C_{16}]Bi$, $[C_{14}]Bi$ et $[C_{12}]Bi$.

6.2 Caractérisation des alkylammonium de $[Zn_2Bi^{III}_2(ZnW_9O_{34})_2]^{14-}$

Une fois la synthèse des poudres obtenues par échange d'ions réalisée, plusieurs caractérisations ont été menées pour déterminer la structure interne et la taille des NPs : DLS, MET et SAXS.

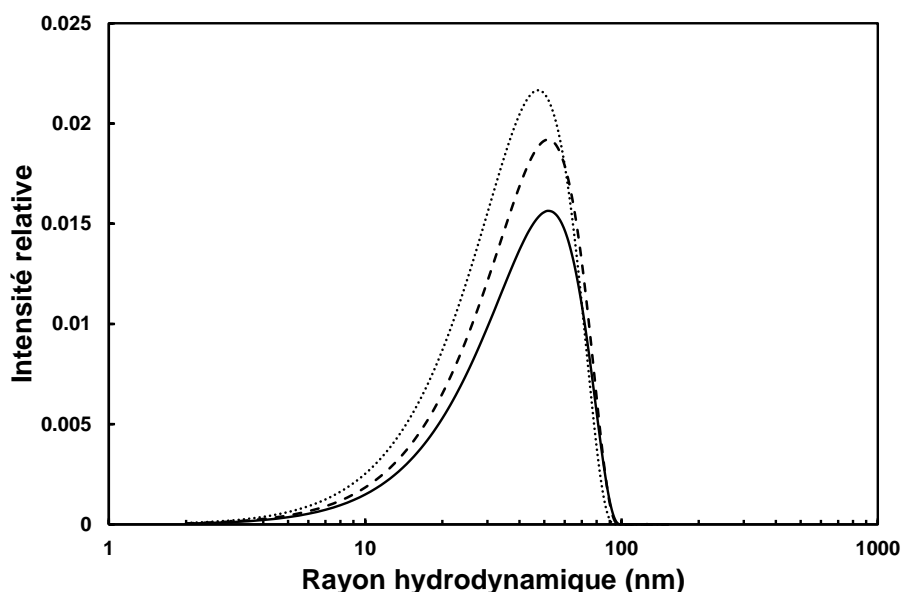


Figure 57. Distribution du rayon hydrodynamique (r_H) de $[C_{16}]_{14}[Zn_2Bi^{III}_2(ZnW_9O_{34})_2]$ (trait plein), $[C_{14}]_{14}[Zn_2Bi^{III}_2(ZnW_9O_{34})_2]$ (tiret), $[C_{12}]_{12}X_2[Zn_2Bi^{III}_2(ZnW_9O_{34})_2]$ ($X = Zn(H_2O)$ ou Na) (pointillé), via l'algorithme de CONTIN. Conditions : $[C_{16}]_{14}[Zn_2Bi^{III}_2(ZnW_9O_{34})_2]$, $[C_{14}]_{14}[Zn_2Bi^{III}_2(ZnW_9O_{34})_2]$ et $[C_{12}]_{12}X_2[Zn_2Bi^{III}_2(ZnW_9O_{34})_2]$ ($X = Zn(H_2O)$ ou Na) à 10^{-4} en solution aqueuse.

Les tailles des particules ont été dans un premier temps évaluées par diffusion dynamique de la lumière en milieu aqueux, nous donnant accès à la taille du rayon hydrodynamique (r_H) des particules en solution (**Figure 57** et **Tableau 17**). On remarque que la distribution en taille est très étendue, quelle que soit la longueur de chaîne utilisée, avec des r_H compris entre 10 et 100 nm. On va donc définir le diamètre hydrodynamique moyen (ϕ_H) des particules, correspondant à la valeur centrale des gaussiennes. Celui-ci est respectivement de 82, 88, et 108 nm, pour $[C_{12}]Bi$, $[C_{14}]Bi$ et $[C_{16}]Bi$. Les alkylammonium de $[Zn_2Bi^{III}_2(ZnW_9O_{34})_2]^{14-}$ forment donc bien des nanoparticules.¹³⁶

Tableau 17. Influence de la longueur de chaîne sur la taille des nanoparticules de $[Zn_2Bi^{III}_2(ZnW_9O_{34})_2]^{14-}$ amphiphiles.

Nanoparticule	ϕ_H (nm)	ϕ_{MET} (nm)
$[C_{12}]_{12}X_2[Zn_2Bi^{III}_2(ZnW_9O_{34})_2]$	82	34 ± 5
$[C_{14}]_{14}[Zn_2Bi^{III}_2(ZnW_9O_{34})_2]$	88	52 ± 10
$[C_{16}]_{14}[Zn_2Bi^{III}_2(ZnW_9O_{34})_2]$	108	108 ± 16

Les NPs ont ensuite été caractérisées par observation en microscopie électronique en transmission. Les clichés obtenus en MET montrent la présence de NP individuelle, ainsi que d'agglomérats issus de l'agrégation des NPs individuelles (**Figure 58**). Pour rappel, à cause des conditions de préparation des échantillons en MET, l'agrégation des NPs a lieu beaucoup plus rapidement qu'en solution : la concentration locale de NPs augmente lors du séchage, favorisant aussi leurs rapprochements. Ces conditions nous permettent cependant d'entrevoir le processus d'agrégation : les particules isolées se regroupent pour former des agrégats en fusionnant ou en coagulant, conduisant à des ensembles comportant de grands arrangements lamellaires (**Figure 58**) ; comportement semblable à $[C_{12}]_3[PW_{12}O_{40}]$ et $[C_{16}]_8[Nb_6O_{19}]$.⁶⁷

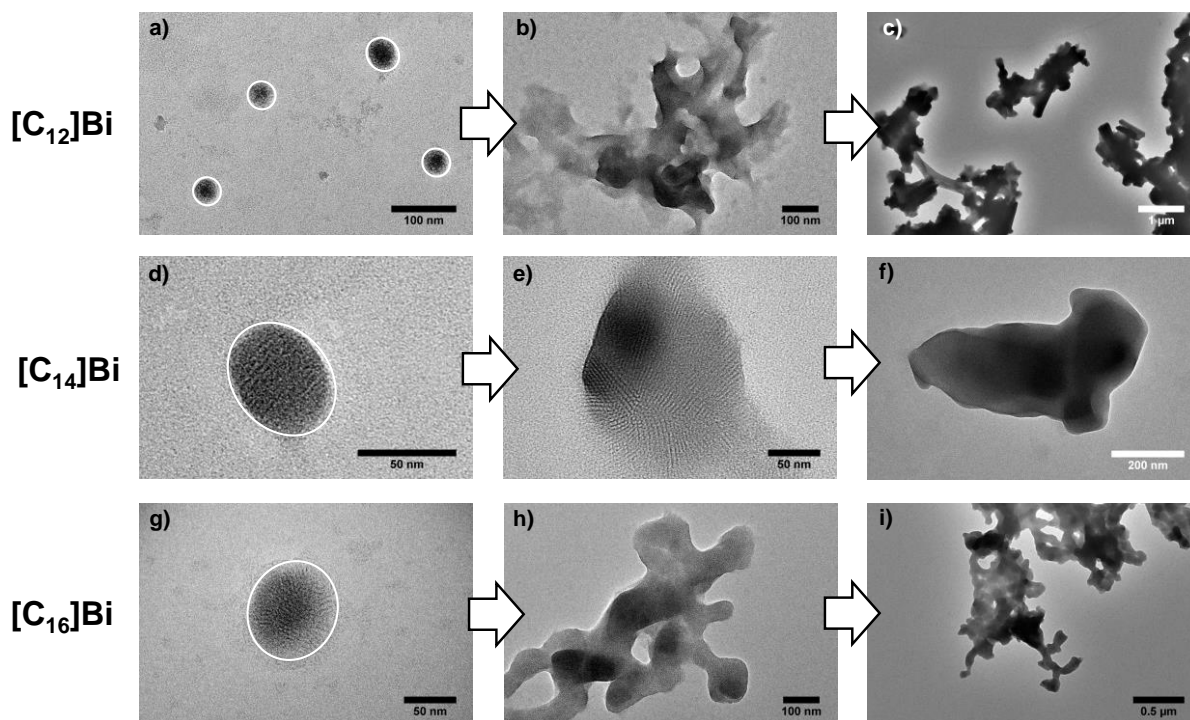


Figure 58. Images MET des nanoparticules de $[C_{12}]Bi$ (a, b et c), $[C_{14}]Bi$ (d, e et f) et $[C_{16}]Bi$ (g, h et i). Conditions : $[C_{16}]_{14}[Zn_2Bi^{III}_2(ZnW_9O_{34})_2]$, $[C_{14}]_{14}[Zn_2Bi^{III}_2(ZnW_9O_{34})_2]$ et $[C_{12}]_{12}X_2[Zn_2Bi^{III}_2(ZnW_9O_{34})_2]$ ($X = Zn(H_2O)$ ou Na) à 10^{-6} M en solution aqueuse avant dépôt sur la grille de MET.

Les clichés MET ont été exploités avec le logiciel de traitement d'image, ImageJ (National Institution of Health, US), pour estimer le diamètre moyen des NPs ainsi que leur indice de dispersité. Des diamètres moyens (\varnothing_{MET}) de 34 ± 5 nm, 52 ± 10 nm, et 108 ± 16 nm, respectivement pour $[C_{12}]Bi$, $[C_{14}]Bi$ et $[C_{16}]Bi$, ont été trouvés sur des échantillonnages allant de 50 à 100 NPs (**Figure 59** et **Tableau 17**).

En s'intéressant plus particulièrement à l'intérieur des NPs (**Figure 60 : a, b et c**), il est possible de constater la présence d'arrangements ordonnés composés de POMs (points noirs). Ce type d'arrangement est semblable à ceux observés pour le $[C_{12}]_3[PW_{12}O_{40}]$ et le $[C_{16}]_8[Nb_6O_{19}]$, se traduisant par un arrangement lamellaire résultant d'un recouvrement des chaînes alkyles de l'ammonium.^{39,67}

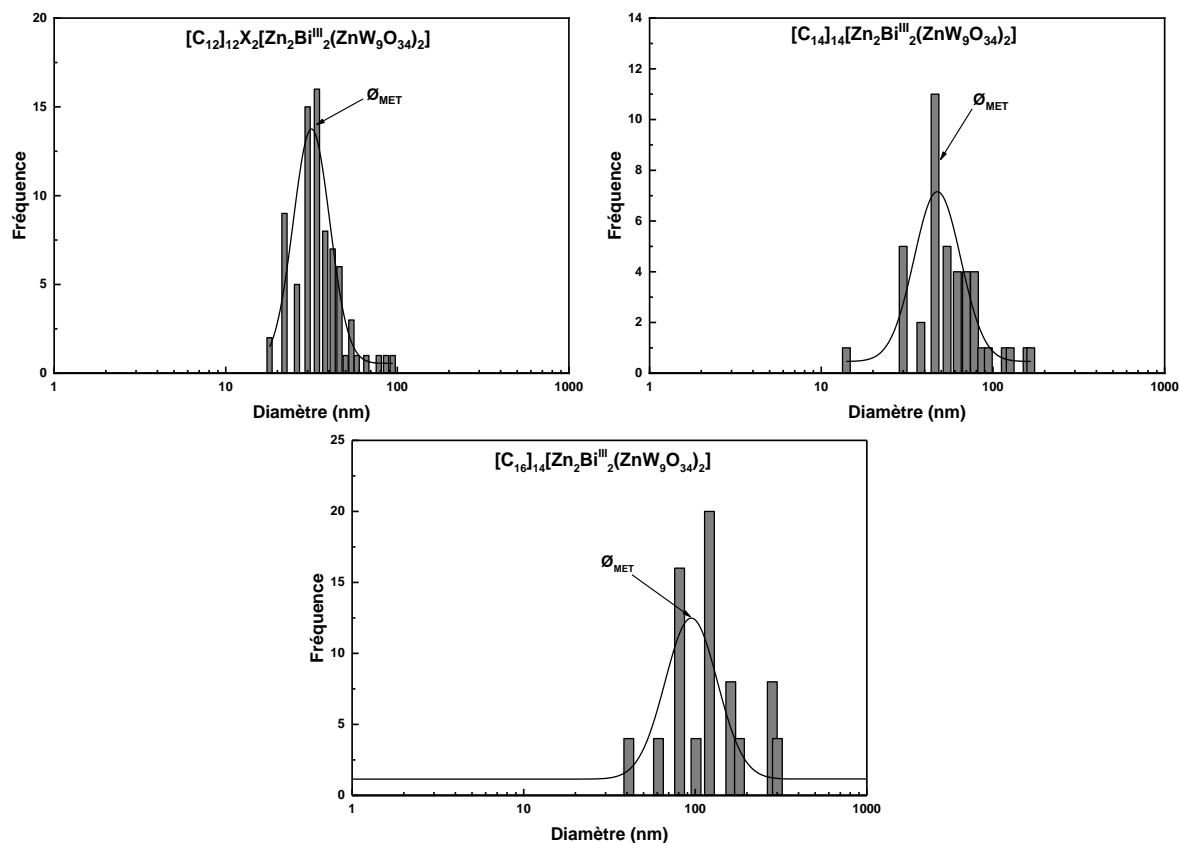


Figure 59. Profil de distribution en taille des NPs estimé à partir des clichés de microscopie. Le diamètre moyen (\varnothing_{MET}) est indiqué par une flèche après ajustement avec une fonction de distribution de type log-normal à l'aide du logiciel Origin 9.1 (OriginLab Corporation, US). Conditions : $[C_{16}]_{14}[Zn_2Bi^{III}_2(ZnW_9O_{34})_2]$, $[C_{14}]_{14}[Zn_2Bi^{III}_2(ZnW_9O_{34})_2]$ et $[C_{12}]_{12}X_2[Zn_2Bi^{III}_2(ZnW_9O_{34})_2]$ ($X = Zn(H_2O)$ ou Na) à 10^{-6} M en solution aqueuse avant dépôt sur la grille de MET.

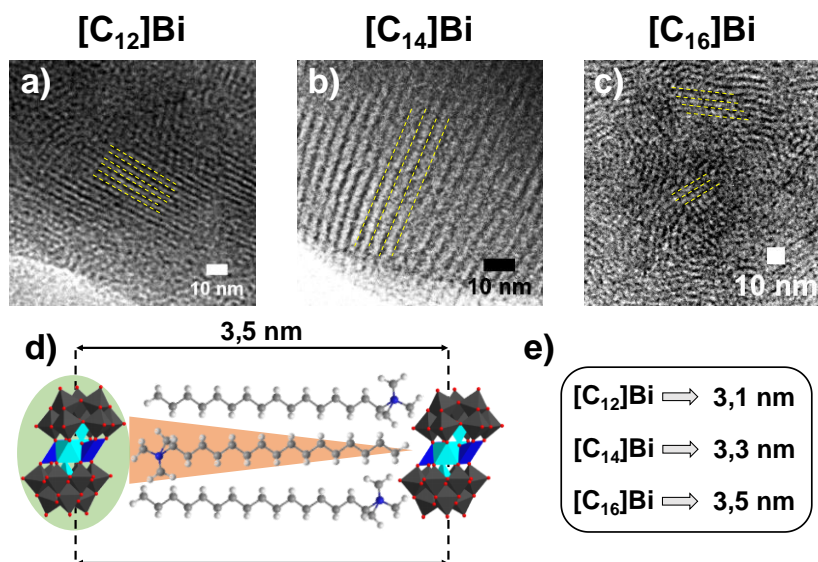


Figure 60. (a) Zoom sur les NPs de $[C_{12}]Bi$ mettant en avant les arrangements lamellaires. (b) Zoom sur les NPs de $[C_{14}]Bi$ mettant en avant les arrangements lamellaires. (c) Zoom sur les NPs de $[C_{16}]Bi$ mettant en avant les arrangements lamellaires. (d) Représentation schématique de l'arrangement moléculaire lamellaire de l'anion $[Zn_2Bi^{III}_2(ZnW_9O_{34})_2]^{14-}$ au sein d'une nanoparticule, issue d'une observation en MET. (e) Valeurs moyennes mesurées pour la distance entre deux plans lamellaires. Conditions : $[C_{16}]_{14}[Zn_2Bi^{III}_2(ZnW_9O_{34})_2]$, $[C_{14}]_{14}[Zn_2Bi^{III}_2(ZnW_9O_{34})_2]$ et $[C_{12}]_{12}X_2[Zn_2Bi^{III}_2(ZnW_9O_{34})_2]$ ($X = Zn(H_2O)$ ou Na) à 10^{-6} M en solution aqueuse avant dépôt sur la grille de MET.

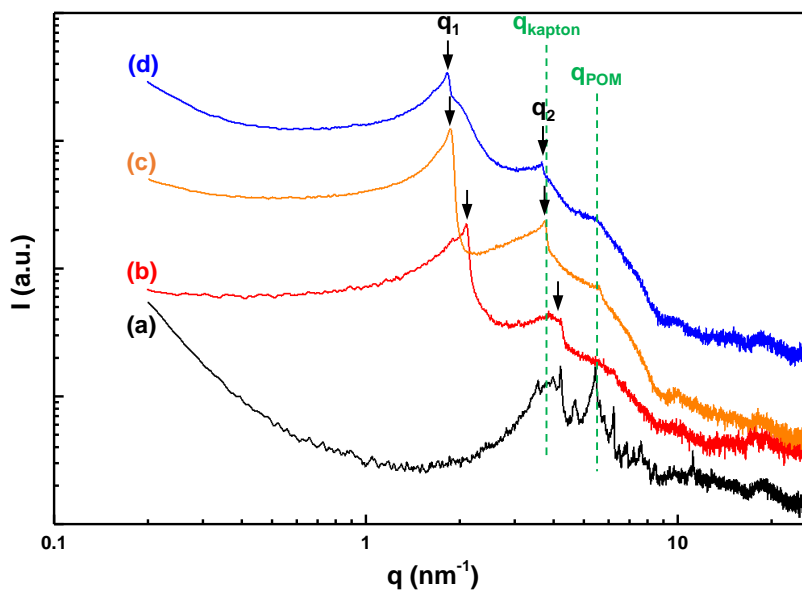


Figure 61. Spectre SAXS des poudres de : (a) $\text{Na}_4[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2]_2\text{H}_6[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$, (b) $[\text{C}_{12}]_{12}\text{X}_2[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$ ($\text{X} = \text{Zn}(\text{H}_2\text{O})$ ou Na), (c) $[\text{C}_{14}]_{14}[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$ et (d) $[\text{C}_{16}]_{14}[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$. Il est à noter que le pic large à $\sim 3,8 \text{ nm}^{-1}$ provient du film de kapton de la cellule de mesure. Toutes les mesures ont été effectuées à $T = 25^\circ \text{C}$.

Afin de confirmer la structure interne des NPs de $[\text{C}_x]_y[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$, des mesures de diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) ont été réalisées (**Figure 61**). Les spectres de diffusion montrent trois pics (q_1 , q_2 , and q_{POM}) correspondant à la structure interne des NPs. Les distances dans l'espace réel ($2\pi/q_x$) sont explicitées dans le **Tableau 18**. Le dernier pic peut être attribué à la structure intramoléculaire du POM. Le spectre SAXS du $\text{Na}_4[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2]_2\text{H}_6[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$ est donné à titre de comparaison. Ce dernier montre des pics de diffusion aux alentours de $q_{\text{POM}} \sim 5,5 \text{ nm}^{-1}$, lesquels sont dus à l'arrangement cristallin du POM.¹³⁴ Les premiers pics, pour les POMs amphiphiles, fournissent des informations sur la distance intermoléculaire entre les unités POM à l'intérieur des nanoparticules. Ces distances ($q_1 = 2,08, 1,87$ et $1,83 \text{ nm}^{-1}$, respectivement pour $[\text{C}_{12}]\text{Bi}$, $[\text{C}_{14}]\text{Bi}$ et $[\text{C}_{16}]\text{Bi}$) correspondent à la longueur du tensioactif, qui est respectivement pour $[\text{C}_{12}]\text{Bi}$, $[\text{C}_{14}]\text{Bi}$ et $[\text{C}_{16}]\text{Bi}$, autour de 1,9, 2,2, et 2,4 nm dans leurs conformations étendues,⁷⁰ à laquelle on ajoute le diamètre du POM ($\sim 1,1 \text{ nm}$)¹³⁴. Des pics d'intensités plus faibles sont observés, respectivement pour $[\text{C}_{12}]\text{Bi}$, $[\text{C}_{14}]\text{Bi}$ et $[\text{C}_{16}]\text{Bi}$, à $q_2 = 4,08, 3,76$ et $3,44 \text{ nm}^{-1}$, avec des rapports de position des pics de $q_1/q_2 = 1/2$, ce qui est caractéristique d'une structure lamellaire (**Tableau 18**).⁷² Cela correspond au deuxième ordre d'un arrangement lamellaire local au sein des nanoparticules. Par conséquent, on peut en déduire que les nanoparticules sont composées d'unités de $[\text{C}_x]_y[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$ serrées entre elles, où la chaîne alkyle des surfactants adopte une conformation étendue (**Figure 60-d**, pour le $[\text{C}_{16}]\text{Bi}$).

Tableau 18. Position des pics observés en SAXS, ainsi que la distance entre les plans (d^* , calculé à partir de $d^* = 2\pi/q_x$) des nanoparticules de $[\text{C}_{12}]_{12}\text{X}_2[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$ ($\text{X} = \text{Zn}(\text{H}_2\text{O})$ ou Na), $[\text{C}_{14}]_{14}[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$ et $[\text{C}_{16}]_{14}[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$.

Nanoparticules	q_1/nm^{-1} (d^*/nm)	q_2/nm^{-1}	q_1/q_2	$q_{\text{POM}}/\text{nm}^{-1}$ (d^*/nm)
$[\text{C}_{12}]_{12}\text{X}_2[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$	2,08 (3,01)	4,08	1/2	5,56 (1,13)
$[\text{C}_{14}]_{14}[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$	1,87 (3,37)	3,76	1/2	5,61 (1,12)
$[\text{C}_{16}]_{14}[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$	1,83 (3,44)	3,64	1/2	5,51 (1,14)

En conclusion, les alkylammonium de $[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]^{14-}$ synthétisés ont le même comportement d'auto-assemblage que $[\text{C}_{12}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ et $[\text{C}_{16}]_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$, puisqu'ils mènent à la formation de nanoparticules composées d'unités de POMs alkylés.

6.3 Elaboration d'émulsions de Pickering

Nous allons maintenant nous intéresser à l'élaboration d'émulsions formées à partir des $[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]^{14-}$ amphiphiles, qui seront ensuite utilisées comme milieu réactionnel pour la catalyse d'oxydation d'un substrat organique modèle. Le toluène a été choisi comme solvant, puisqu'il s'est montré le plus adapté à l'obtention d'émulsions de Pickering fluides avec des sels d'ammonium alkylés de POMs ($[\text{C}_{12}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ et $[\text{C}_{16}]_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$). Un criblage a été réalisé avec des systèmes eau/toluène à différents ratio H/E (75/25, 50/50 et 25/75 v/v) en présence de NPs de $[\text{C}_{16}]_{14}[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$, $[\text{C}_{14}]_{14}[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$ ou $[\text{C}_{12}]_{12}\text{X}_2[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$ (X = Zn(H₂O) ou Na), après émulsification avec un Ultra-turrax (11 500 rpm, 1 mn), afin de tenter de former des émulsions (**Figure 62, gauche**). Ensuite, afin de simuler des conditions de catalyse, les systèmes ont également été testés avec ajout d'eau oxygénée et mis dans un bain thermostaté à 40 °C pendant 24 h (**Figure 62, droite**).

Ce criblage montre, en premier lieu, que différents types d'émulsions sont obtenus selon le $[\text{C}_x]\text{Bi}$ et le ratio H/E utilisés : (i) l'ensemble des émulsions obtenues pour $[\text{C}_{12}]\text{Bi}$ sont de type inverse (E/H) ; (ii) pour les $[\text{C}_{14}]\text{Bi}$ et $[\text{C}_{16}]\text{Bi}$, les émulsions sont majoritairement directes (H/E), sauf pour les ratios H/E de 75/25 (v/v) où on observe des systèmes visqueux avec à la fois des émulsions H/E et E/H. Il est à noter que cinq systèmes, entourés en jaune sur la **Figure 62**, ressortent comme intéressants. En effet, pour l'application en catalyse. Les autres n'ont pas été retenus, car il est important de minimiser la phase huileuse en excès, afin de diminuer la distance entre le lieu de production de ¹O₂ et le substrat. Par la suite, l'ajout de H₂O₂ (**Figure 62, droite**), afin de simuler des conditions de catalyse, met en lumière plusieurs comportements bien différents de ceux observés précédemment, dus en partie à la peroxydation du catalyseur (lui donnant une couleur jaunâtre, à cause des liaisons O-O). Néanmoins, il n'y a pas de changement du type d'émulsion, sauf dans le cas du système eau/toluène/ $[\text{C}_{14}]\text{Bi}$ pour le ratio H/E de 50/50 (v/v), où on observe l'apparition d'une quantité minimale d'émulsion de type E/H/E. En ce qui concerne les systèmes à base de $[\text{C}_{12}]\text{Bi}$, ceux-ci mènent tous à des milieux biphasiques en moins d'une heure, où le catalyseur se retrouve dans la phase aqueuse et sédimente progressivement (parois et fonds). Ensuite, pour le $[\text{C}_{14}]\text{Bi}$, les ratios H/E 25/75 et 50/50 (v/v) permettent d'obtenir des émulsions totales même après 1 h à 40 °C. Cependant, dans le cas du ratio H/E 50/50 (v/v), on obtient dorénavant une émulsion plus grossière avec une cohabitation entre majoritairement une émulsion H/E et minoritairement E/H/E, qui mènera, après 24 h, à un milieu biphasique avec des NPs à l'interface. Seul, le ratio 25/75 permet de garder une émulsion partielle ($V_{\text{émulsion}} = 88 \%$). Pour finir, avec le $[\text{C}_{16}]\text{Bi}$, les émulsions les plus stables (bien que partielles) sont toujours obtenues pour les ratios H/E 25/75 et 50/50 (v/v).

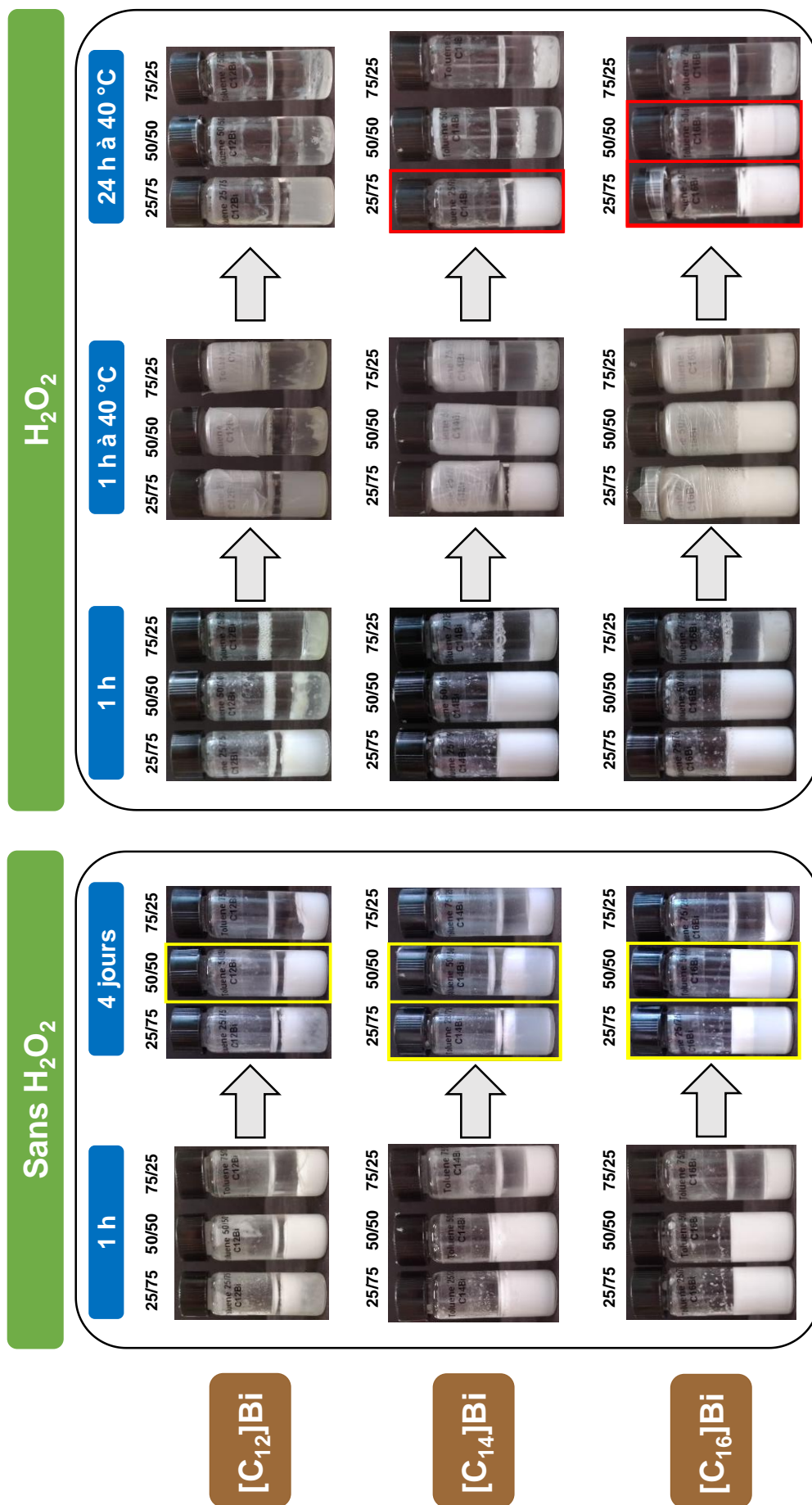


Figure 62. Photographies du criblage des systèmes eau/toluène/[C_x]Bi émulsionnées mécaniquement pour former des émulsions à différents ratios H/E (v/v), avec 2 % massique de NPs, en fonction du temps et de la température. En jaune, les meilleures émulsions obtenues sans H₂O₂. En rouge, les meilleures émulsions obtenues sans H₂O₂. Conditions : [C₁₆]₁₄[Zn₂Bi^{III}]₂(ZnW₉O₃₄)₂, [C₁₄]₁₂X₂[Zn₂Bi^{III}]₂(ZnW₉O₃₄)₂ (X = Zn(H₂O) ou Na), à 2 % massique dans un système eau/toluène à différents ratios H/E (v/v) pour un volume total de 3 mL, et émulsionné à l'aide d'un Ultra-turrax (11 500 rpm, 1min), puis mis ou non à T = 40 °C pendant un temps déterminé.

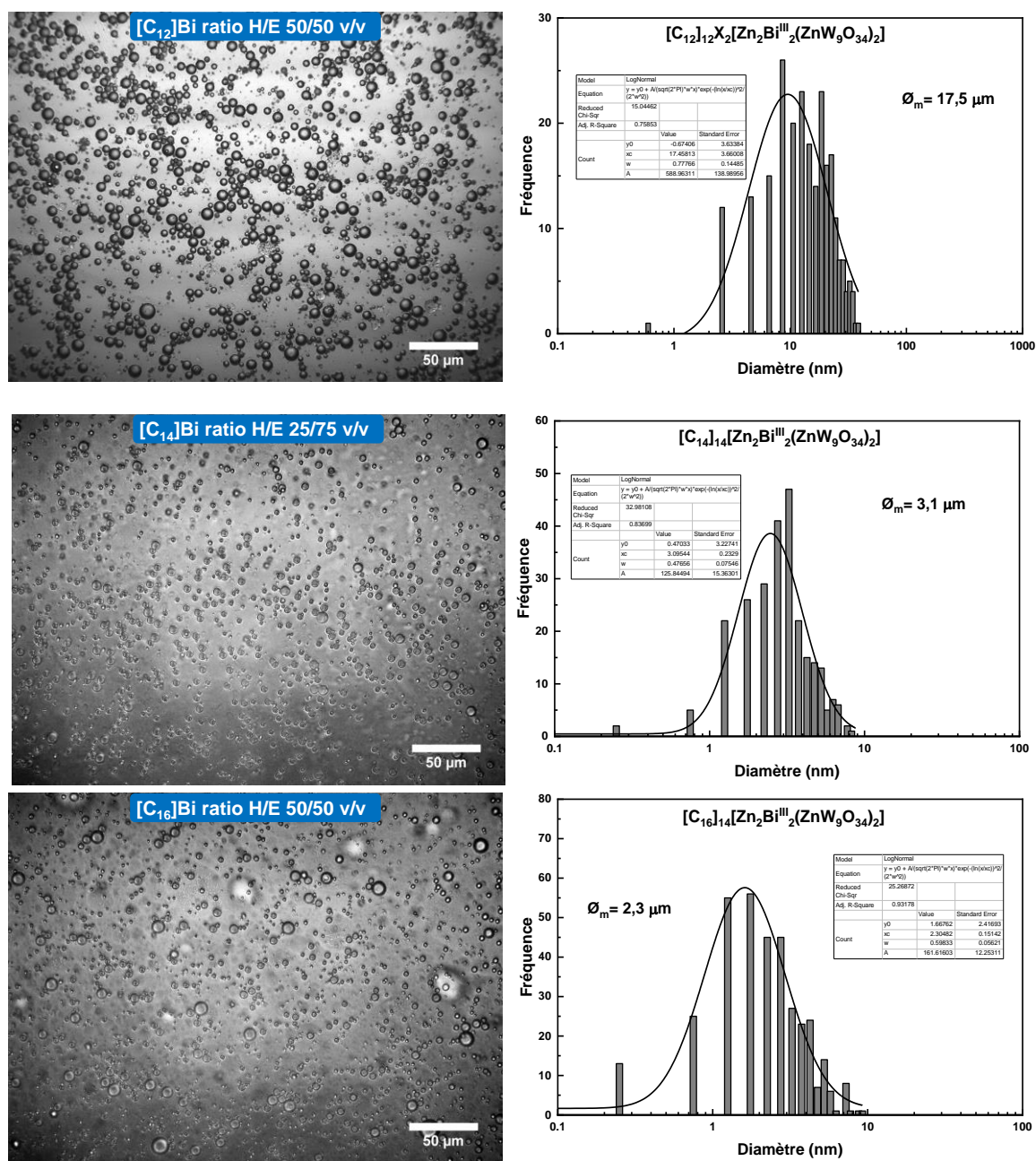


Figure 63. A gauche, les clichés de microscopie optique observés après dilution des systèmes eau/toluène/[C_x]Bi avec divers ratio H/E (v/v) et stabilisés avec 2 % en masse de NPs (11 500 rpm, 1 min). A droite, les profils de distribution en taille des NPs estimés à partir du cliché de microscopie. Le diamètre moyen (ϕ_m) est indiqué après ajustement avec une fonction de distribution de type log-normal à l'aide du logiciel Origin 9.1 (OriginLab Corporation, US).

Les systèmes à base de [C_x]Bi ont également été caractérisés par microscopie optique (Figure 63, à gauche). Les émulsions sont, dans la majorité des cas, trop concentrées pour être observées directement, elles sont donc diluées avec la phase continue afin d'observer des gouttelettes sphériques bien séparées. Comme on peut le voir Figure 63, pour le système eau/toluène/[C_x]Bi (2 % massique en NPs), celles-ci n'ont pas un comportement monodisperse, rappelant les émulsions de Pickering à base de [C₁₂]₃[PW₁₂O₄₀] et [C₁₆]₈[Nb₆O₁₉]. Pour caractériser ces émulsions, on doit donc utiliser un traitement particulier (vu en partie 4.2.1) ainsi que l'utilisation d'un diamètre moyen, ϕ_m

(Figure 63, à droite). Les valeurs issues du traitement des clichés de microscopie des systèmes à base de $[C_x]Bi$ sont reportées dans le **Tableau 19**, ci-après.

Tableau 19. Diamètre moyen des émulsions, ϕ_m , en fonction de la longueur de chaîne des $[C_x]Bi$, du ratio H/E et de l'ajout de H_2O_2 (100 μ L, 50 %), noté entre parenthèses, avec 2 % en masse de $[C_x]Bi$ sur des systèmes eau/huile (3 mL) émulsionnés mécaniquement (11 500 rpm, 1 min), pour différents ratios H/E v/v. Les systèmes ont été observés après 1 h.

Solvant	Ratio H/E	Type d'émulsion	ϕ_m (μ m) ^[a]
$[C_{12}]_{12}X_2[Zn_2Bi^{III}_2(ZnW_9O_{34})_2]$	25/75	E/H	21
	50/50	E/H	17,5
	75/25	E/H	16
$[C_{14}]_{14}[Zn_2Bi^{III}_2(ZnW_9O_{34})_2]$	25/75	H/E (H/E)	3,1 (3,9)
	50/50	H/E (H/E et E/H/E ^[b])	3 (2,6)
	75/25	H/E et E/H	1,6
$[C_{16}]_{14}[Zn_2Bi^{III}_2(ZnW_9O_{34})_2]$	25/75	H/E (H/E)	3,4 (3,1)
	50/50	H/E (H/E)	2,3 (3,2)
	75/25	H/E et E/H	1,9

[a] Obtenu par analyse manuelle à l'aide du logiciel ImageJ (National Institution of Health, US) et traitement avec une fonction de distribution de type log-normal à l'aide du logiciel Origin 9.1 (OriginLab Corporation, US). [b] Les E/H/E sont minoritaires.

En premier lieu, tous les systèmes se comportent de manière similaire, donnant ainsi des émulsions monomodales, mais légèrement polydispersées. Et, certaines divergences peuvent être observées entre les $[C_x]Bi$. L'utilisation de $[C_{12}]Bi$ permet d'avoir des émulsions inverses (E/H) avec des tailles de gouttelettes d'une quinzaine de micromètres de diamètre. Par ailleurs, pour $[C_{12}]Bi$ et $[C_{14}]Bi$, avec leurs émulsions globalement H/E, on a de plus petites gouttelettes ($\phi_m \sim 3 \mu$ m). En ce qui concerne l'ajout d'eau oxygénée, celui-ci n'entraîne pas d'augmentation ou diminution particulière du diamètre moyen, ϕ_m .

Forts de toutes ces observations, on peut déduire que les émulsions les plus prometteuses pour l'application catalytique semblent être principalement le $[C_{16}]Bi$ pour les ratios H/E de 50/50 et 25/75 (v/v) et le $[C_{14}]Bi$ avec un ratio H/E de 25/75 (v/v) (**Figure 62**, entourés en rouge). Mais nous verrons ensuite que ce n'est pas forcément le cas.

6.4 Oxydation en émulsion de Pickering

Les émulsions formées à partir des $[Zn_2Bi^{III}_2(ZnW_9O_{34})_2]^{14-}$ amphiphiles vont maintenant être utilisées comme milieu réactionnel pour la catalyse d'oxydation à l'aide de 1O_2 d'un substrat organique modèle : l' α -terpinène (cycloaddition [4 + 2]). L'oxydation de l' α -terpinène, comme décrit précédemment, conduit à la formation d'un unique produit, l'ascaridol, par un processus purement chimique. Pour toutes les expériences, la quantité d' α -terpinène est de 1 mmol et, dans tous les cas, la sélectivité par rapport à l'ascaridol est de 100 %. La quantité en H_2O_2 a quant à elle été fixée à 2,2 mmol, soit 1,1 équivalent de 1O_2 . Pour finir, l'analyse RMN 1H de chacune des phases, après centrifugation, montre que le produit d'oxydation est contenu dans la phase organique ; sauf dans le cas des systèmes à base de $[C_{16}]Bi$, où on en retrouve en phase aqueuse, car les différentes phases ne sont pas parfaitement séparées par centrifugation (comme on le verra dans quelques instants, **Figure 65**).

Tableau 20. Influence de la longueur de chaîne de $[C_x]Bi$ et du ratio H/E sur la cycloaddition $[4 + 2]$ de 1O_2 sur l' α -terpinène en systèmes d'émulsions eau/toluène/ $[C_x]Bi$. Conditions : α -terpinène (1 mmol, 0,33 M), $[C_x]Bi$ (15 μ mol, 5 mM), avec H_2O_2 (2,2 mmol, 0,73 M, 129,4 μ L, 50 %), dans un système eau/huile de 3 mL au ratio désiré, avec ou sans ajout de 20 μ L de NH_3 à $t = 0, 30$ et 60 min, émulsionné à l'aide d'un Ultra-turrax (11 500 rpm, 1min), puis mis sous agitation modérée à $T = 40$ °C pendant 2, 4 ou 24 h.

Entrée	Catalyseur	Ratio H/E	Tampon	pH _{initial}	pH _{final}	Temps (h)	Conversion (%)
1	$[C_{12}]_{12}X_2[Zn_2Bi^{III}_2(ZnW_9O_{34})_2]$	25/75	-	8	6	24	65
2		25/75	NH_3	9	9	2	14
5	$[C_{14}]_{14}[Zn_2Bi^{III}_2(ZnW_9O_{34})_2]$	25/75	-	7,5	6	24	79
6		50/50	-	8	6	24	73
7		25/75	NH_3	9	9 (9) ^[a]	2 (4) ^[a]	15 (24) ^[a]
8		50/50	NH_3	9	9	2	4
9	$[C_{16}]_{16}[Zn_2Bi^{III}_2(ZnW_9O_{34})_2]$	25/75	-	8	7,5	24	70
10		50/50	-	8	8	24	61
11		25/75	NH_3	9	9 (9) ^[a]	2 (4) ^[a]	24 (31) ^[a]
12		50/50	NH_3	9	9	2	12

[a] Résultat à 4 h.

Cinq des systèmes eau/toluène/ $[C_x]Bi$, dont les plus prometteurs, ont été testés en oxydation et leurs résultats sont présentés dans le **Tableau 20** (Entrées 1, 5, 6, 9 et 10). Tout d'abord, on remarque qu'on obtient des conversions entre 61 et 79 % en 24 h. Les réactions ayant également fait l'objet d'un suivi cinétique par HPLC (**Figure 64**), il en ressort que plus de 95 % des conversions obtenues à 24 h sont déjà atteintes en 6 h. Le fait d'avoir des conversions partielles peut s'expliquer par le fait que 1O_2 puisse aller dans la phase aqueuse et se désactive à cause de la taille des gouttelettes, à cause de la déstabilisation de l'émulsion, ou d'une baisse de pH au cours de la réaction. On va donc s'intéresser plus en détail à chaque système, afin de comprendre pourquoi aucune conversion totale n'est obtenue. En rentrant plus dans le détail, une bonne conversion est cependant obtenue pour le $[C_{12}]Bi$ 25/75 et $[C_{14}]Bi$ 50/50, respectivement 65 et 73 %, bien qu'on n'ait pas la présence d'émulsion de Pickering stable, mais d'une phase aqueuse trouble (fine dispersion) avec les NPs en suspension (**Figure 65**). On suppose donc probablement que notre catalyseur agit plutôt comme un « catalyseur de transfert de phase », aidé par la formation d'émulsion instable résultant de l'agitation mécanique durant la réaction (via ces propriétés amphiphiles). Le système à base de $[C_{14}]Bi$ avec un ratio H/E de 25/75 (v/v) permet, quant à lui, d'obtenir la conversion la plus élevée, 79 %, dans un système d'émulsions de Pickering partielles, mais qui a pour intérêt de bien se séparer par centrifugation (**Figure 65**), ce qui ouvre la voie à de possibles réutilisations du système. D'un autre côté, pour les systèmes à base $[C_{16}]Bi$, bien qu'on ait des conversions allant de 60 à 70 % dans des systèmes où les émulsions de Pickering sont stables et totales pendant toute la durée de la réaction, la centrifugation (20 min, 5000 rpm) ne permet pas une séparation suffisante des différentes phases : aspect trouble de la phase aqueuse avec présence de toluène, d' α -terpinène et d'ascaridol dans celle-ci (**Figure 65**). Pour finir l'ensemble des systèmes à base de $[C_{12}]Bi$ et $[C_{14}]Bi$ ont un pH aux alentours de 6 en fin de réaction, ceci engendrant une baisse des rendements pouvant aller jusqu'à ~ 40 % sur la dismutation de H_2O_2 (**chapitre 1, partie 4.2.3**).

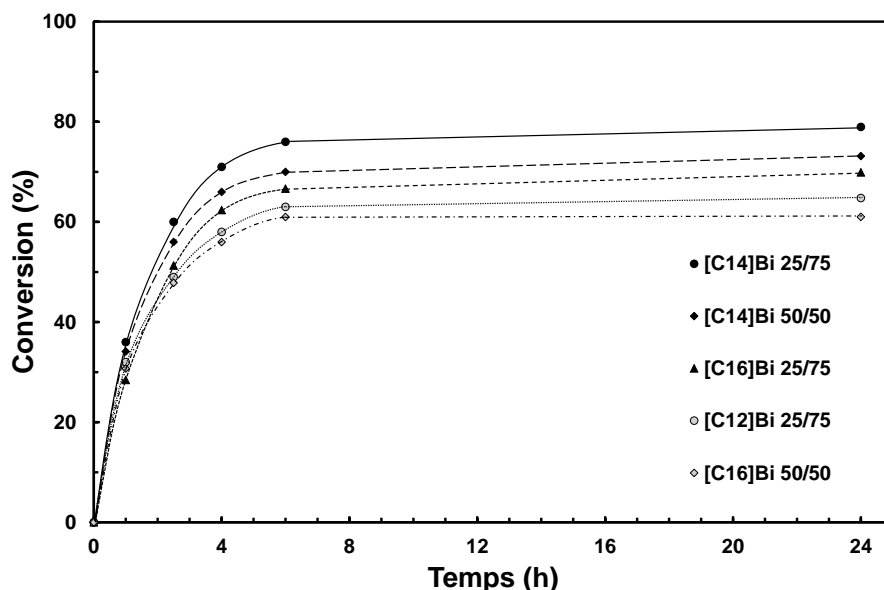


Figure 64. Suivi cinétique de la conversion de l' α -terpinène à l'aide du système eau/toluène/ $[C_x]$ Bi avec $[C_{14}]$ Bi ratio H/E 25/75 v/v (●, plein), $[C_{14}]$ Bi ratio H/E 25/75 v/v (●, plein), $[C_{14}]$ Bi ratio H/E 50/50 v/v (◆, grand tiret), $[C_{16}]$ Bi ratio H/E 25/75 v/v (▲, tiret), $[C_{16}]$ Bi ratio H/E 50/50 v/v (◇, tiret-pointillé) et $[C_{12}]$ Bi ratio H/E 25/75 v/v (○, pointillé). Conditions : α -terpinène (1 mmol, 0,33 M), $[C_x]$ Bi (15 μ mol, 5 mM), avec H_2O_2 (2,2 mmol, 0,73 M, 129,4 μ L, 50 %), dans un système eau/huile de 3 mL au ratio désiré, émulsionné à l'aide d'un Ultra-turrax (11 500 rpm, 1min), puis mis sous agitation modérée à $T = 40^\circ C$ pendant 24 h.

Les systèmes ont donc été tamponnés à un pH de ~ 9 à l'aide de NH_3 , afin d'en améliorer la cinétique et le rendement en 1O_2 (voir chapitre 1, partie 4.2.3). Cependant, cela n'a pas été concluant (Tableau 20, Entrées 2, 7, 8, 11 et 12) : on obtient dans le meilleur des cas 31 % de conversion en 4 h (Tableau 20, Entrée 11), alors que les systèmes sans NH_3 atteignent tous cette conversion en ~ 1 h (Figure 64). Bien qu'on constate visuellement une augmentation de la cinétique de formation de 1O_2 (formation de gaz plus rapide et importante), ce manque de réactivité s'explique par le fait que l'ajout de NH_3 engendre également la déstabilisation totale des émulsions (système biphasique) en moins d'une heure. L'oxygène singulet produit est donc rendu inactif, puisqu'il ne peut atteindre le substrat avant d'être désactivé (le libre parcours moyen de 1O_2 dans l'eau étant pour rappel de 200 nm)⁹.

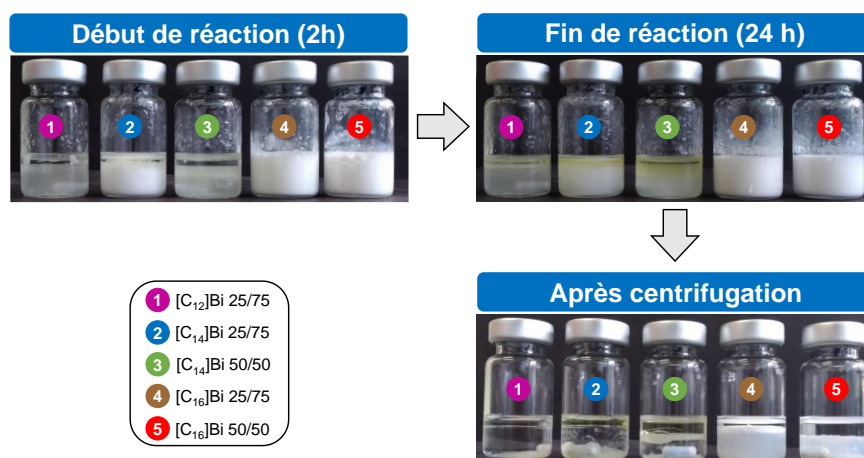


Figure 65. Suivi visuel des systèmes eau/toluène/ $[C_x]$ Bi durant l'oxydation de l' α -terpinène et après centrifugation. Conditions : α -terpinène (1 mmol, 0,33 M), $[C_x]$ Bi (15 μ mol, 5 mM), avec H_2O_2 (2,2 mmol, 0,73 M, 129,4 μ L, 50 %), dans un système eau/huile de 3 mL au ratio désiré, émulsionné à l'aide d'un Ultra-turrax (11 500 rpm, 1min), puis mis sous agitation modérée à $T = 40^\circ C$ pendant 24 h.

En conclusion, les systèmes à base d'alkylammonium de $[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]^{14-}$ permettent d'atteindre jusqu'à 79 % de conversion en émulsion de Pickering, en 24 h à 40 °C. Cependant, beaucoup de paramètres d'optimisation n'ont pas été étudiés (température, solvant, etc.), ouvrant la voie à de futures études. De plus, cela renforce la preuve de concept qu'on puisse faire de l'oxydation à l'aide de $^1\text{O}_2$ en émulsions de Pickering avec des conversions intéressantes ($\geq 75\%$), cependant cela nécessite l'utilisation d'un système de catalyse interfaciale : PIC.

7 Conclusion

Dans ce chapitre, en s'appuyant sur des travaux précédemment réalisés au laboratoire, nous avons poursuivi l'étude des POMs produisant $^1\text{O}_2$, *i.e.* $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ et $[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]^{14-}$, en préparant des sels d'alkylammonium de ces derniers (par liaison électrostatique), plus particulièrement le $[\text{C}_{16}]_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$ et $[\text{C}_{14}]_{14}[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$, afin de leur conférer des propriétés amphiphiles en vue de les utiliser en catalyse interfaciale. L'obtention de systèmes d'émulsions catalytiques nous permet de résoudre le problème de l'oxydation de substrats organiques hydrophobes par $^1\text{O}_2$ via la dismutation de l'eau oxygénée, provenant de l'immiscibilité entre l'oxydant (H_2O_2) et le substrat hydrophobe.

Dans un premier temps, les POMs amphiphiles ont été préparés par simple échange d'ions et caractérisés par DLS, MET et SAXS. Ces observations ont permis de mettre en avant que ces derniers forment spontanément des NPs présentant un arrangement lamellaire issu des interactions des chaînes alkyles entre elles, comme montré pour le $[\text{C}_{12}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$.³⁹ On note également que leurs propriétés physico-chimiques peuvent changer suivant leurs peroxydations et la pénétration du solvant au sein des NPs.

Dans un second temps, la capacité des POMs amphiphiles à former des émulsions et leurs aspects catalytiques ont été étudiés. Dans le cas du $[\text{C}_{16}]_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$, après avoir criblé plus d'une dizaine de solvants, nous avons pu obtenir différents systèmes de microémulsions (nanostructurés) et d'émulsions (microstructurés), notamment de Pickering (**Figure 66**). Le plus pertinent de ces systèmes, à base d'un solvant vert, le méthoxycyclopentane (CPME), qui forme des microémulsions de type Winsor III, a permis de réaliser une conversion totale à l'échelle préparative (0,3 M) d'un substrat modèle, l' α -terpinène qui réagit spécifiquement avec l'oxygène singulet selon une cycloaddition [4 + 2] conduisant à l'ascaridol, en 2 h à 40 °C dans un mélange 75/25 CPME/eau. Le catalyseur a pu être réutilisé 5 fois sans perte d'activité. Il convient de mentionner qu'en montrant l'application en catalyse du système eau/CPME/ $[\text{C}_{16}]_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$, nous avons obtenu le tout premier exemple de système oxydant en microémulsion triphasique stabilisée par des POMs sous la forme de « catasurf » (le $[\text{C}_{16}]_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$ est donc un *balanced catalytic surfactant*), les premiers du genre à base de POM. D'autre part, le $[\text{C}_{16}]_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$ a également permis la formation d'émulsion de Pickering à l'aide de solvants de type alcane (heptane, cyclohexane) ou du toluène. Par la suite, ces systèmes se sont montrés efficaces pour l'oxydation à base de $^1\text{O}_2$ de l' α -terpinène, conversion supérieure à 90 % en 2h à 40 °C pour les systèmes huile/eau 25/75 v/v (97 % pour l'heptane, 95 % pour le cyclohexane, et 91 % pour le toluène), démontrant que le concept de « catalyse interfaciale de Pickering » (PIC) est applicable pour l'oxydation à base d'oxygène singulet. Les NPs amphiphiles se trouvant à l'interface eau/huile, lorsque $^1\text{O}_2$ est produit celui-ci peut directement réagir avec le substrat dans la phase huile, prévenant ainsi une grande partie de la désactivation par rapport à une émulsion classique (le libre parcours moyen de $^1\text{O}_2$ dans l'eau étant pour rappel de 200 nm)⁹. Nos systèmes basés sur le concept de « *dark singlet oxygenation* » en PIC nécessitent cependant d'être perfectionnés : la formation de mousse métastable ou des séparations de phases parfois difficiles limitent pour l'instant leurs utilisations à plus grande échelle. La prochaine étape consiste à étendre les systèmes à base de $[\text{C}_{16}]_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$ (microémulsion et PIC) à d'autres substrats d'intérêt comme le β -citronellol (pour la synthèse de l'oxyde de rose), ce dernier n'ayant reçu qu'une rapide étude.

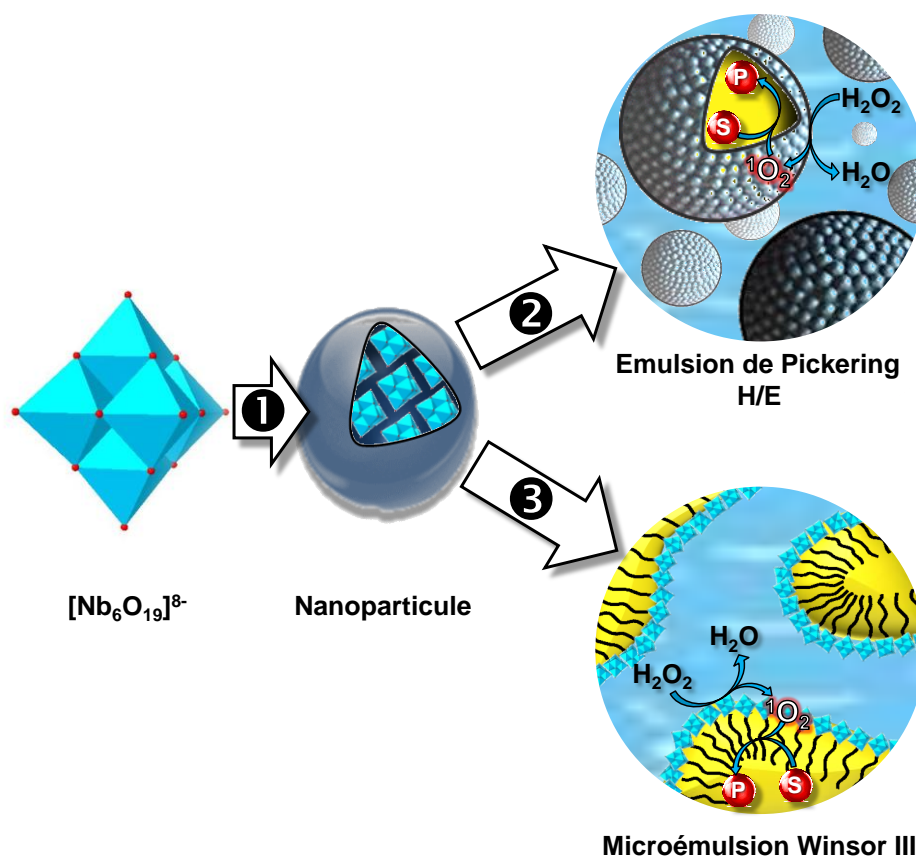


Figure 66. Principe de la « dark singlet oxygenation » pour les systèmes à base de $[\text{C}_{16}]_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$, suivant le solvant utilisé, en émulsion de Pickering H/E (heptane, cyclohexane et toluène) et en microémulsion de type Winsor III (CPME) : (1) formation des nanoparticules, (2) stabilisation de l'émulsion de Pickering et catalyse interfaciale, (3) formation de microémulsion de type Winsor III et catalyse interfaciale. Inspirée de Peras-Titus *et al.*²²

En ce qui concerne les systèmes à base d'alkylammonium de $[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]^{14-}$, l'obtention d'émulsion de Pickering a été possible en utilisant le toluène. Le système le plus prometteur, eau/toluène/ $[\text{C}_{14}]_{14}[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$ pour un ratio H/E 25/75 v/v, a permis d'atteindre 79 % de conversion pour l' α -terpinène en 24 h à 40 °C, le tout avec une séparation aisée des produits et du catalyseur. Illustrant de nouveau, qu'on puisse faire de l'oxydation à l'aide de $^1\text{O}_2$ en catalyse interfaciale de Pickering, avec des conversions intéressantes ($\geq 75\%$). Cependant, beaucoup de paramètres d'optimisation n'ont pas été étudiés (température, solvant, etc.), faute de temps, ouvrant la voie à de futures études.

Finalement, en raison de l'intérêt actuel pour le développement de nouveaux procédés catalytiques, des propriétés catalytiques des POMs, et de l'utilisation de $^1\text{O}_2$ dans le domaine de la santé et de la chimie fine, l'ouverture de la catalyse interfaciale de Pickering appliquée à $^1\text{O}_2$ et l'utilisation de « catasurf » à base de POM pour la catalyse en microémulsion triphasique pourraient donner lieu à un grand nombre d'applications prometteuses. Par exemple, le $[\text{C}_{16}]_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$ peut être aussi utilisé pour l'oxydation de composés organo-soufrés de type sulfure par H_2O_2 (chapitre 1, partie 2.2.2), menant à des applications variées, comme le traitement des eaux usées, la décontamination d'agent chimique, ou encore la désulfurisation du pétrole.

8 Partie expérimentale

8.1 Réactifs et solvants

- **Produits chimiques**

Le bromure de décyltriméthylammonium (98 %), le bromure de dodécyltriméthylammonium (98 %), le bromure de tétradécyltriméthylammonium (98 %), le bromure d'octadécyltriméthylammonium (98 %) proviennent de chez TCI. L' α -terpinène (90 %), le bromure de hexadécyltriméthylammonium (98 %), le cyclooctène (95 %) ont été achetés chez Alfa Aesar. Le bromure de didécyldiméthylammonium (98 %) a été obtenu chez Fluka. Les pastilles d'hydroxyde de sodium (NaOH, 97 %) provenaient de Carlo Erba. Le β -citronellol (95 %) et la benzophénone (99 %) ont été achetés chez Sigma-Aldrich. L'oxyde de deutérium (D₂O, 99,9 %) et le chloroforme deutéré (CDCl₃, 99,8 %) ont été achetés auprès d'Euriso-top. Le peroxyde d'hydrogène aqueux (H₂O₂, 50 %, Rectapur) a été obtenu auprès de Prolabo. Tous les autres réactifs ont été achetés chez Sigma-Aldrich, Fisher Scientific, Prolabo, ou TCI et utilisés tels quels. L'eau utilisée dans toutes les expériences a été purifiée via un système MicroPure™ (18,2 M Ω .cm⁻¹ à 25 °C, ThermoFisher).

- **Propriétés physiques du CPME et d'autres solvants éthers**

Le Tableau 21, ci-dessous, regroupe les propriétés physiques, issues de la littérature, du CPME et d'autres solvants éthers.

Tableau 21. Propriétés physiques du CPME et d'autres solvants éthers.^{111,112}

Propriété physique	CPME	THF	2-MeTHF	MTBE	Et ₂ O	Dioxane
Densité à 20 °C (g.cm ⁻³)	0,86	0,89	0,85	0,74	0,71	1,03
Densité de vapeur (air = 1)	3,45	2,49	2,97	3,1	2,56	3,3
Viscosité à 20 °C (cP)	0,55	0,55	0,6 (25 °C)	0,35	0,2448	1,31
Indice de réfraction à 20 °C	1,4189	1,407	1,406	1,369	1,353	1,422
Température d'ébullition (°C)	106	65	80	55	34,6	101
Température de fusion (°C)	<-140	-108,5	-136	-110	-116,3	11,8
Energie de vaporisation pour l'ébullition (kcal.kg ⁻¹)	69.2	98.1	89.7	81.7	86.08	98.6
Constante diélectrique à 25 °C	4,76	7,58	7	2,6	4,197	2,227
Moment dipolaire (D)	1,27 (calculé)	1,7	-	1,4	1,12	0,45
Paramètre de solubilité (cal.ml ⁻¹)	8,4	9,5	8,52	-	7,4	-
Log P _{ow}	1,59	0,47	-	0,94	0,89	-0,42
Tension de surface à 20 °C (mN.m ⁻¹)	25,17	26,4	-	19,8	17,3	33,74
Point azéotrope avec l'eau (°C)	83	64	71	52,9	34,2	87,8
Composition de l'azéotrope (solvant/eau, % mas)	83,7/16,3	94,0/6,0	89,4/10,6	96,5/3,5	98,7/1,3	81,6/18,4
Solubilité dans l'eau (g/100 g)	1,1 (23 °C)	∞	14	4,8	6,5	∞
Solubilité de l'eau dans le	0,3 (23 °C)	∞	4,4	1,4	1,2	∞

solvant (g/100 g)						
Formation de peroxyde	Lente	Rapide	Rapide	Lente	-	-
Stabilité aux acides	Plus stable	Instable	Peu stable	Instable	-	-
Point éclair (°C)	-1	-14,5	-11	-28	-45	12
Point d'auto-inflammation (°C)	180	205	270	224	180~90	180
Limite d'explosivité (% vol)	1,1-9,9	1,84-11,8	1,5-8,9	1,6-8,4	1,85-48	2-22

8.2 Méthodes et techniques de caractérisation

• Analyse RMN

Les spectres RMN ^1H et ^{13}C ont été enregistrés en utilisant un spectromètre Advance 300 Bruker avec une sonde QNP inverse Z-GRAD pour des tubes de 5 mm à 300,13 and 75,49 MHz respectivement. Les spectres sont référencés par rapport au signal du tétraméthylsilane (TMS) ou par rapport au signal résiduel du solvant deutéré. Les caractéristiques spectroscopiques sont présentées de la manière suivante : δ (m, nombre de noyaux, attribution) avec δ : le déplacement chimique (en ppm), et m : la multiplicité. Les abréviations utilisées pour la multiplicité des signaux RMN sont les suivantes : s = singulet, d = doublet, t = triplet, q = quadruplet, quin = quintuplet, et m = multiplet.

• Mesure en spectrométrie RAMAN et IR

Les spectres Raman ont été enregistrés sur un spectromètre LabRAM Infinity (Horiba Jobin Yvon) équipé d'un détecteur CCD fonctionnant à la température de l'azote liquide et d'un laser double fréquence Nd:YAG dont la ligne à 532 nm sert de source d'excitation au laser. La puissance appliquée sur l'échantillon était inférieure à 5 mW. Le spectromètre a été calibré quotidiennement en utilisant la ligne de silicium à 521 cm^{-1} .

Les analyses IR ont été effectuées sur un spectromètre FT-IR Nicolet 380 (Thermofisher) avec un détecteur DTGS muni d'un module Smart iTR par 128 balayages avec une résolution de 2 cm^{-1} .

• Analyse thermogravimétrique (ATG)

Le nombre d'ammonium quaternaire sur chaque échantillon a été déterminé par analyse thermogravimétrique avec un analyseur Q500 (TA Instruments) dans les conditions suivantes: masses d'échantillons d'environ 5 à 10 mg, vitesse de chauffage de $5\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$, sous atmosphère d'azote, débit de $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

• Microscope électronique à transmission (MET) et à balayage (MEB)

Les images MET ont été acquises sur un microscope FEI Tecnai G2-20 Twin, avec filament LaB6 fonctionnant avec une tension d'accélération de 200 kV. Les images MET haute résolution ont, quant à elles, été acquises sur un microscope FEI TITAN Themis 300 doté d'une source à effet de champ du type Schottky (FEG) haute brillance (XFEG) avec un monochromateur pour une résolution en énergie ultime (0,2 eV). La tension d'accélération est ajustable de 60 kV à 300 kV. Ce dernier possède un détecteur EDX Super-X avec une sensibilité supérieure pour réaliser des cartographies chimiques très rapides. En pratique, afin d'avoir une meilleure visualisation des particules individuelles, les échantillons utilisés sont issus de synthèse de particules de 10^{-6} à 10^{-4} M en solution aqueuse, dont on prélève quelques gouttes que l'on dépose sur une grille Carbone-Cuivre (CF200-Cu, Electron

Microscopy Sciences, US). Cependant, dans le cas de $K_8[Nb_6O_{19}]$, la poudre a été dispersée dans l'eau par ultrason avant son dépôt sur la grille.

Les images MEB ont été acquises sur un microscope Hitachi FlexSem 1000. Les échantillons séchés, issus des observations MET, ont été déposés sur une languette conductrice de carbone avant l'imagerie ou par simple dépôt de la poudre sur une languette conductrice de carbone. Les images MEB haute résolution ont, quant à elles, été acquises sur un microscope JEOL JSM-7800F LV doté d'une source FEG. Ce dernier possède un système couplé EDS/EBSD AZtec de la société Oxford Instruments (spectromètre SDD de 80 mm² et caméra EBSD hkl Nordlys Max²) permettant l'analyse élémentaire des surfaces. Les échantillons séchés, issus des observations MET, ont été déposés sur une languette conductrice de carbone, puis métallisés à l'aide de chrome, avant l'imagerie.

L'ensemble des observations, MET et MEB, a été réalisé avec l'aide du Dr. J.F. Dechezelles (ENSLC, Laboratoire UCCS, équipe CISCO, Université de Lille). Concernant les observations en MET et MEB haute résolution, celles-ci ont été réalisées avec l'aide du Dr. Ahmed Addad (CNRS, Laboratoire UMET, Université de Lille).

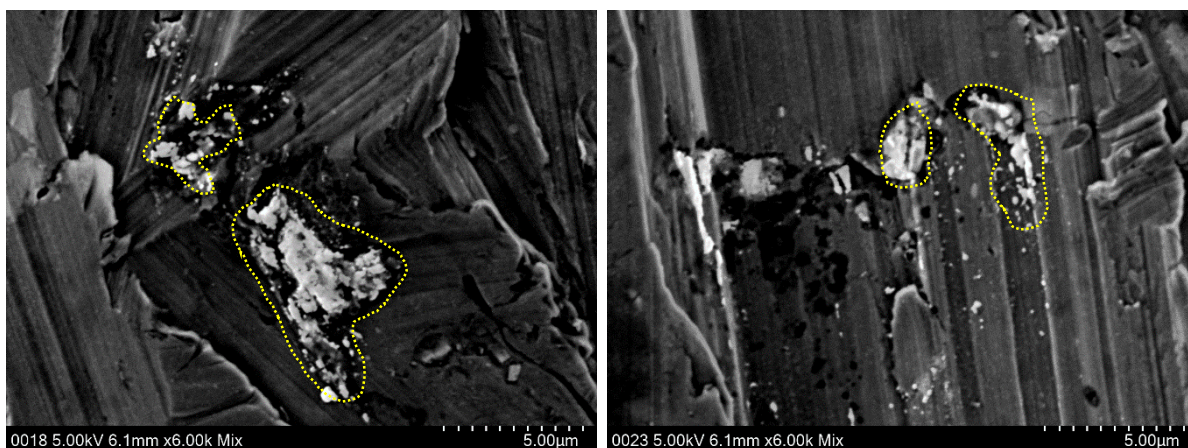


Figure 67. Image MEB des nanoparticules de $[C_{16}]_8[Nb_6O_{19}]$ à 5 kV par redispersion (ultrason) dans le CPME à $1,5 \cdot 10^{-5}$ M. Les agglomérats de NPs sont entourés en jaune. Pour rappel, le niobium apparaît en blanc sur les images Mix.

- Diffusion dynamique de la lumière

Les expériences de diffusion de lumière dynamique (DLS) ont été réalisées en utilisant un goniomètre à diffusion de lumière de LS Instruments (3D LS Spectrometer, Suisse) équipé d'une source de lumière laser He-Ne avec une longueur d'onde $\lambda = 632,8$ nm. Les échantillons ont été introduits dans des tubes cylindriques borosilicatés de 7,5 mm de diamètre placés dans le bain thermostaté, où la température a été fixée à 25 °C. Les mesures ont été effectuées en mode 3D à un angle de diffusion de 90°, et le rayon hydrodynamique moyen a été obtenu grâce à une analyse du cumulatif de second ordre ou via l'algorithme CONTIN. Dans une expérience typique, on prépare une solution de particules de 10^{-6} à 10^{-4} M en solution aqueuse par synthèse directe ou par redispersion via ultrason.

Le suivi de la taille des particules a été réalisé à l'aide d'un NanoZS Zetasizer (Malvern Instruments, Grande-Bretagne) équipé avec laser He-Ne à $\lambda = 633$ nm à 25 °C. L'angle de détection est de 173°. L'échantillon à analyser est préparé dans une cuve en « verre optique spéciale » (100 OS, 10 mm, Hellma). La préparation de l'échantillon se fait par synthèse directe d'une solution de particules à 10^{-7} M. Préalablement, le Zetasizer a été préchauffé pendant 30 min pour stabiliser le faisceau laser et la température. Avant toute analyse, un blanc est réalisé à l'aide d'eau ultrapure. La suspension

est ensuite transférée dans la cuve. Le temps de stabilisation est réglé à 5 min, et l'analyse correspondant à une série de 61 mesures de 10 s chacune espacée de 50 s, avec la méthode des cumulants. L'évolution de la taille est donc suivie sur 1 h.

- **Diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS)**

Les mesures de SAXS ont été effectuées à l'aide d'une caméra de type Kratky (SAXSess, Anton Paar, Autriche) couplée à un générateur de rayons X de laboratoire (PW3830, Philips, Pays-Bas). Le SAXSess possède un tube à rayons X en verre scellé à focalisation longue ($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 0,1542 \text{ nm}$). L'appareil est utilisé à 40 kV et 50 mA, et les échantillons ont été irradiés pendant 5 min. Les échantillons ont été chargés dans une cellule avec une fenêtre en film Kapton spécialement conçue pour la caméra SAXSess.

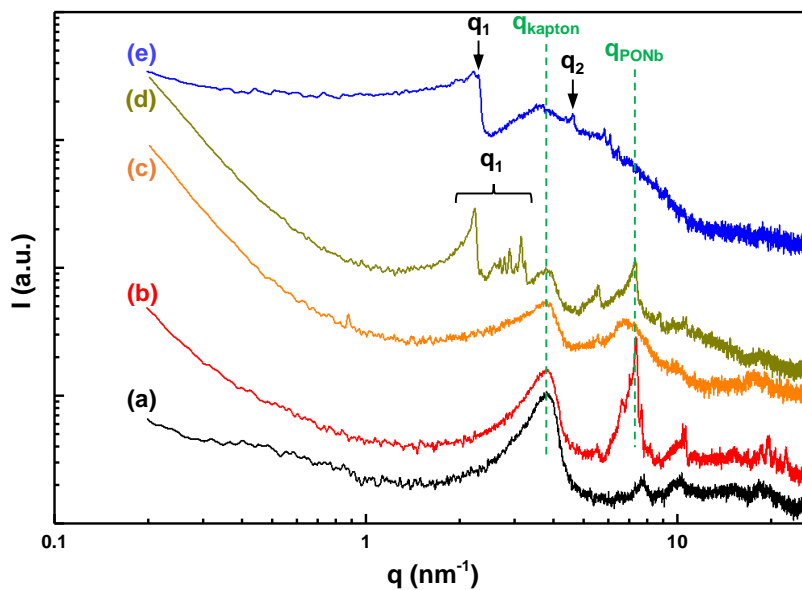


Figure 68. Spectre SAXS des poudres de : (a) la cellule de mesure avec le film kapton, (b) $\text{K}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$, (c) $[\text{C}_6]_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$, (d) $[\text{C}_{10}]_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$, et (e) $[\text{C}_{12}]_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$. Il est à noter que le pic large à $\sim 3,8 \text{ nm}^{-1}$ provient du film de kapton de la cellule de mesure. Toutes les mesures ont été effectuées à $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

- **Zétamétrie**

Les analyses de potentiel ζ ont été réalisées à l'aide d'un NanoZS Zetasizer (Malvern Instruments, Grande-Bretagne) équipé avec laser He-Ne à $\lambda = 633 \text{ nm}$ dans une cuve de zétamétrie transparente à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ avec de l'eau comme solvant. Dans une expérience typique, on prépare une solution de particules de 10^{-6} à 10^{-4} M par synthèse directe ou par redispersion via ultrason. En parallèle, le Zetasizer est préchauffé pendant 30 min pour stabiliser le faisceau laser et la température. Avant toute analyse, un blanc est réalisé à l'aide d'eau ultrapure. La suspension est ensuite transférée dans la cuve de zétamétrie. Le temps de stabilisation est réglé à 30 s, et chaque analyse est réalisée en mode automatique (un minimum de 10 mesures consécutives). Pour chaque échantillon, au minimum 3 analyses sont réalisées, et la valeur moyenne est donnée comme résultat final.

- **Caractérisation des émulsions**

Les émulsions sont observées, après réalisation d'une préparation microscopique, avec un microscope optique Standard 25 ICS (Zeiss, Allemagne) couplé à une caméra Axiocam ERC-5S (Zeiss,

Allemagne). Les émulsions sont, dans la majorité des cas, trop concentrées pour être observées directement, elles sont donc diluées avec la phase continue afin d'observer des gouttelettes sphériques bien séparées. Les images sont analysées à l'aide du logiciel de traitement d'image : ImageJ (National Institution of Health, US), où la taille (diamètre) des gouttelettes est mesurée manuellement. Un minimum de 100 diamètres est nécessaire pour avoir une approximation statistique représentative de l'échantillon analysé. Les données obtenues sont traitées et tracées à l'aide du logiciel Origin 9.1 (OriginLab Corporation, US). Une fonction de distribution est obtenue à l'aide d'une fonction log-normal, et le diamètre moyen est représenté par la valeur du centre de cette dernière. Pour chaque échantillon, pas moins de 2 sets de mesures sont effectués afin de réduire l'erreur expérimentale, et la différence entre les diamètres estimés doit être inférieure à 10%.

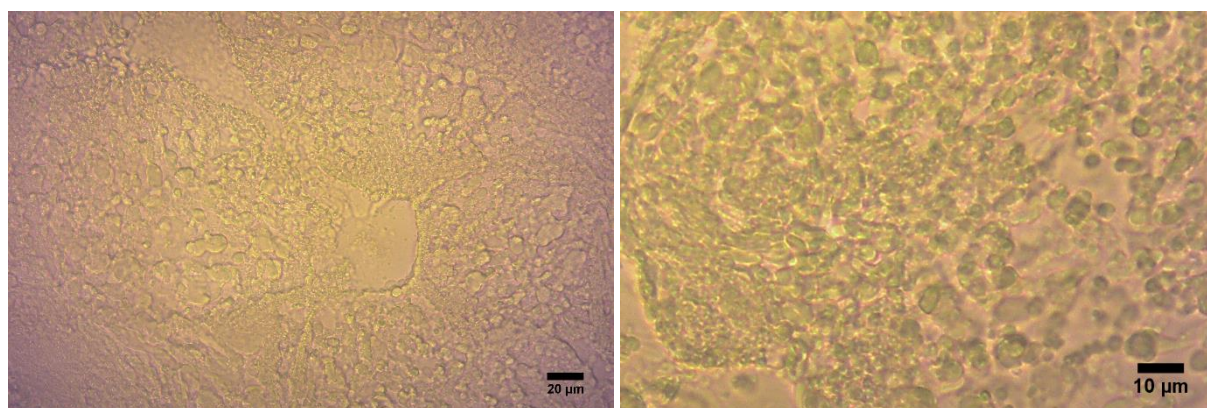


Figure 69. Clichés de microscopie optique, d'un gel d'émulsion, observés après dilution du système eau/heptane (25/75 v/v) stabilisé avec 1,5 % en masse de NPs de $[C_{16}]_8[Nb_6O_{19}]$ (11 500 rpm, 1 min), avec ajout de H_2O_2 et laissé 1 h à 40 °C.

- **Construction du diagramme d'optimisation (fish)**

Pour l'élaboration du diagramme de fish en température du système $[C_{16}]_8[Nb_6O_{19}]$, l'échantillon est préparé en pesant exactement la quantité de tensioactifs. Sont ensuite introduits et pesés les volumes nécessaires d'eau et de solvant. L'échantillon est placé dans un bain thermostaté réglé à la température désirée pendant quelques minutes pour qu'il s'équilibre en température. Il est alors agité manuellement puis laissé au repos jusqu'à séparation complète des phases. Le type de système obtenu à l'équilibre est repéré visuellement selon le nombre de phases, leur aspect et leurs fractions volumiques. L'échantillon est ensuite soumis à différentes températures de manière à repérer les différentes zones de Winsor. Le test est répété pour différentes quantités de tensioactifs, puis le diagramme d'optimisation est construit en traçant les frontières entre les différentes zones de Winsor en fonction de la température et du pourcentage massique en tensioactifs.

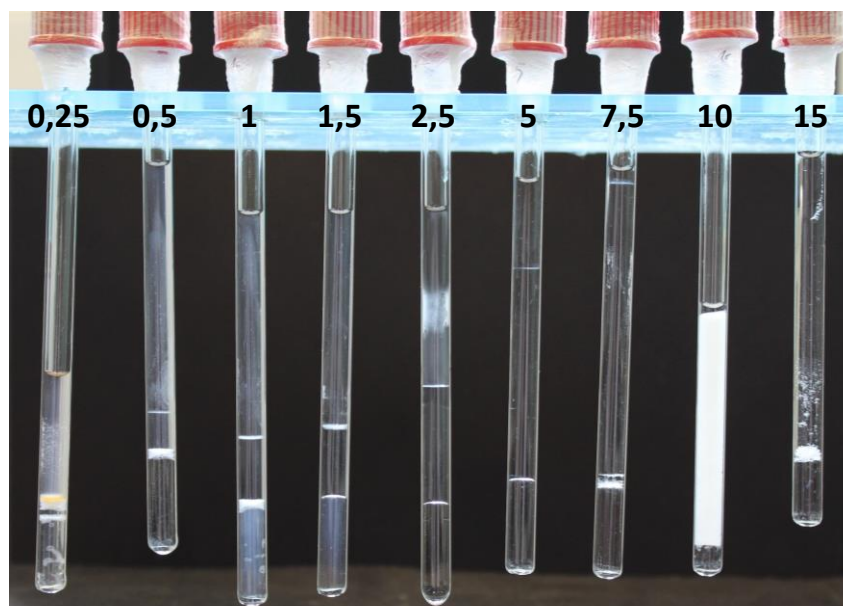


Figure 70. Photographie du balayage en concentration massique d'amphiphile pour le système eau/CPME/[C₁₆]₈[Nb₆O₁₉] (ratio H/E 75/25 v/v) à T = 25 °C.

Tableau 22. Résultat du balayage en concentration massique d'amphiphile et en température pour le système eau/CPME/[C₁₆]₈[Nb₆O₁₉] (ratio H/E 75/25 v/v).

Température (°C)	[C ₁₆] ₈ [Nb ₆ O ₁₉] (% massique)						
	0,25	0,5	1	1,5	2,5	5	7,5
5	WI	WIII	WIII	WIII	WIII	WIII	WIII
10	WI	WIII	WIII	WIII	WIII	WIII	WIII
15	WI	WIII	WIII	WIII	WIII	WIII	WIII
20	WI	WIII	WIII	WIII	WIII	WIII	WIII
22,5	WII	WIII	WIII	WIII	WIII	WIII	WIII
25	WII	WIII	WIII	WIII	WIII	WIII	WIII
40	WII	WIII	WIII	WIII	WIII	WIII	WIII
50	WII	WIII	WIII	WIII	WIII	WIII	WIII
60	WII	WIII	WIII	WIII	WIII	WIII	WIII

- **Tension de surface**

La tension de surface a été mesurée à T = 25 ± 1 °C en utilisant un tensiomètre Küss DAS10 et une plaque de Wilhelmy comme sonde immergée. La sonde est insérée à raison de 10 mm.min⁻¹ sur une profondeur de 2 mm dans la solution à mesurer. Avant chaque série de mesures, un étalonnage avec de l'eau pure a été effectué (72 mN.m⁻¹ à 25 °C).

- **Observation des cristaux liquides**

L'observation des cristaux liquides, après réalisation d'une préparation microscopique, a été effectuée à l'aide d'un microscope VHX-900 (Keyence, Japon) muni d'un objectif VH-Z100UR (x100-1000). La température de l'échantillon est contrôlée, entre 25 et 80 °C, à l'aide d'une platine chauffante à effet Peltier LTS120 (Linkam, Royaume-Uni) muni d'un contrôleur PE94 (Linkam,

Royaume-Uni). Avant chaque observation, l'échantillon est laissé s'équilibrer pendant 10 à 15 min à la température désirée.

8.3 Oxydation

- **Oxydation de l' α -terpinène**

L'oxydation de l' α -terpinène a été réalisée dans un flacon à sérum de 5 mL contenant 3 mL de solvant avec le rapport H/E désiré, ainsi que 15 μmol de $[\text{C}_{16}]_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$ et 1 mmol α -terpinène (180,2 μL , 0,33 M, 90 % avec 6,5 % de *p*-cymène). La réaction débute avec l'ajout de 3,47 équiv H_2O_2 (50 %, 205 μL , 3,47 mmol), dont 0,09 pour l'activation du catalyseur, suivi ou non, suivant le système voulu (émulsion ou microémulsion), par une émulsification pendant 1 min à l'aide d'un Ultra-turrax (11 500 rpm, IKA, T 10 basic). Le vial est ensuite scellé et chauffé à 40 °C sous agitation magnétique (300 rpm) pendant 2 h. La réaction est suivie par HPLC-UV : $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ 90/10 v/v, 1 mL.min⁻¹ à 260 nm (injection d'une concentration de 10⁻³ M donne un temps de rétention de 6,3 min). Pour cela, on prélève 50 μL de solution que l'on dilue dans 2 mL d'acétonitrile, avant analyse. Après réaction, si nécessaire, l'émulsion est centrifugée à 4 000 rpm pendant 10 min pour séparer les différentes phases. Les produits sont identifiés et quantifiés par RMN ¹H et ¹³C, à l'aide de benzophénone comme étalon externe. Dans le cas du système CPME/eau, pour l'obtention d'un rendement isolé, la phase huileuse est récupérée, puis le produit est extrait trois fois de la phase microémulsion à l'aide de CPME, ensuite les phases huileuses récupérées sont traitées par addition d'acétonitrile et centrifugées (4 000 rpm, 5 min) afin de récupérer le $[\text{C}_{16}]_8[\text{Nb}_6\text{O}_{13}(\text{O}_2)_6]$, les phases organiques sont alors récupérées et combinées pour permettre l'évaporation des solvants sous pression réduite à l'aide d'un évaporateur rotatif. Une huile légèrement jaune a été obtenue et analysée par RMN ¹H confirmant l'ascaridole,¹³⁷ on note néanmoins la présence du *p*-cymène contenu dans le substrat de départ, celui-ci n'ayant pas pu être séparé (on retrouve bien les 6,5 % contenu dans la solution d' α -terpinène).

α -terpinène : RMN ¹H (300 MHz, CDCl_3 , 20 °C, TMS) : δ (ppm) = 1,02 (d, 6H; CH_3), 1,76 (s, 3H; CH_3), 2,10 (t, 4H; CH_2), 2,28 (m, 1H; CH), 5,60 (m, 2H; $\text{CH}=\text{CH}$). RMN ¹³C (300 MHz, CDCl_3 , 20 °C) : δ (ppm) = 21,3, 23,0, 25,4, 29,1, 34,6, 116,5, 119,6, 133,2, 142,5.

Ascaridole : RMN ¹H (300 MHz, CDCl_3 , 20 °C, TMS) : δ (ppm) = 1,00 (dd, 6H; CH_3), 1,36 (s, 3H; CH_3), 1,56 (m, 2H; CH_2), 1,91 (m, 1H; CH), 2,02 (m, 2H; CH_2), 6,44 (dd, 2H; $\text{CH}=\text{CH}$). RMN ¹³C (300 MHz, CDCl_3 , 20 °C) : δ (ppm) = 17,1, 17,2, 21,3, 25,6, 29,5, 32,1, 74,3, 79,7, 133,0, 136,3.

p-cymène : RMN ¹H (300 MHz, CDCl_3 , 20 °C, TMS) : δ (ppm) = 1,23 (d, 6H; CH_3), 2,30 (s, 3H; CH_3), 2,86 (m, 1H; CH), 7,10 (m, 4H; ArH). RMN ¹³C (300 MHz, CDCl_3 , 20 °C) : δ (ppm) = 21,1, 24,3, 33,9, 126,4, 129,1, 135,3, 146,0.

Benzophénone : RMN ¹H (300 MHz, CDCl_3 , 20 °C, TMS) : δ (ppm) = 7,48 (t, 2H; ArH), 7,59 (t, 4H, ArH), 7,80 (d, 4H; ArH). RMN ¹³C (300 MHz, CDCl_3 , 20 °C) : δ (ppm) = 128,4, 130,2, 132,5, 137,8, 196,9.

- **Oxydation du cyclooctène**

L'oxydation du cyclooctène (1 mmol, 136,8 μL , 0,33 M, 95 %), a été réalisée selon le même protocole que pour l' α -terpinène.

Cyclooctène : RMN ¹H (300 MHz, CDCl_3 , 20 °C, TMS) : δ (ppm) = 1,47 (m, 8H; CH_2), 2,14 (m, 4H; CH_2), 5,61 (m, 2H; $\text{CH}=\text{CH}$). RMN ¹³C (300 MHz, CDCl_3 , 20 °C) : δ (ppm) = 25,5-26,5, 30,0, 130,2.

Cyclooctène oxyde : RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , 20 °C, TMS) : δ (ppm) = 1,15-1,71 (m, 8H; CH_2), 2,15 (m, 4H; CH_2), 2,9 (m, 2H; CH époxyde). RMN ^{13}C (300 MHz, CDCl_3 , 20 °C) : δ (ppm) = 22,8, 24,5, 55,1.

1,2-cyclooctanediol : RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , 20 °C, TMS) : δ (ppm) = 1,40-1,80 (m, 8H; CH_2), 1,89 (m, 2H; CH_2), 2,09 (m, 2H; CH_2), 3,91 (m, 2H; CH-OH). RMN ^{13}C (300 MHz, DMSO-d_6 , 20 °C) : δ (ppm) = 24,6, 26,9, 30,2, 73,4.

- **Oxydation du β -citronello**

L'oxydation du β -citronello est faite de la même manière que l' α -terpinène à quelques exceptions près. L' α -terpinène est remplacé par 1 mmol β -citronello (182,5 μL , 0,33 M, 99 %), et la réaction débute avec l'ajout, pour le β -citronello, de 4,09 équiv H_2O_2 (50 %, 240 μL , 4,09 mmol). La réaction est aussi suivie par HPLC-UV : $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ 80/20 v/v, 1 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ à 210 nm (injection d'une concentration de 10^{-3} M donne un temps de rétention de 6,9 min). Pour cela, on prélève 20 μL de solution que l'on dilue dans 1 mL d'acétonitrile, avant analyse.

β -citronello : RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , 20 °C, TMS) : δ (ppm) = 0,91 (d, 3H; CH_3), 1,10-1,25 (m, 1H; CH), 1,28-1,45 (m, 2H; CH_2), 1,52-1,70 (m, 2H; CH_2), 1,60 (s, 3H; CH_3), 1,68 (s, 3H; CH_3), 1,99 (m, 2H; CH_2), 3,67 (m, 2H; $\text{CH}_2\text{-OH}$), 5,10 (t, 1H; CH=C). RMN ^{13}C (300 MHz, CDCl_3 , 20 °C) : δ (ppm) = 17,7, 19,6, 25,6, 25,8, 29,3, 37,3, 40,0, 61,2, 124,8, 131,4.

3,7-diméthyl-7-hydroperoxy-5-octène-1-ol : RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , 20 °C, TMS) : δ (ppm) = 0,91 (d, 3H; CH_3), 1,32 (s, 6H; $(\text{CH}_3)_2\text{-COOH}$), 1,98 (m, 2H; C=C-CH_2), 3,65 (m, 2H; $\text{CH}_2\text{-OH}$), 5,59 (m, 2H; CH=CH).

3,7-diméthyl-6-hydroperoxy-7-octène-1-ol : RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , 20 °C, TMS) : δ (ppm) = 0,91 (d, 3H; CH_3), 1,32 (s, 6H; $(\text{CH}_3)_2\text{-COOH}$), 1,71 (s, 3H; C=C-CH_3), 3,65 (m, 2H; $\text{CH}_2\text{-OH}$), 4,24 (q, 1H; CHOOH), 4,96 (s, 2H; C=CH_2).

8.4 Préparation des catalyseurs

- **Synthèse de $[\text{C}_{16}]_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$ et $[\text{C}_{16}]_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$ peroxydée**

Pour la synthèse par échange direct de cation, on prépare 50 mL d'une solution de $\text{K}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$ à $7,2\cdot 10^{-3}$ M (0,36 mmol, 0,5 g). Puis, 50 mL d'une solution $[\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3]\text{Br}$ à $5,8\cdot 10^{-2}$ M (2,9 mmol, 1,05 g) sont ajoutés goutte à goutte, sous vive agitation (1 000 rpm). Un précipité blanc est obtenu après quelques minutes.



Figure 71. Synthèse de $[\text{C}_{16}]_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$, 1h après l'addition de la solution de $[\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3]\text{Br}$.

Après addition, la solution est laissée sous agitation pendant 3 h. Le précipité est ensuite récupéré par filtration sur membrane Durapore® (HVLP, 0,45 μm) et lavé 5 fois avec 50 mL d'eau ultrapure pour éliminer toutes traces de sels inorganiques ou d'ammonium non échangés. Pour finir, le précipité est redispersé par ultrason dans un minimum d'eau et lyophilisé.

Dans le cas de la forme peroxydée, $[\text{C}_{16}]_8[\text{Nb}_6\text{O}_{13}(\text{O}_2)_6]$, la solution de $\text{K}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$ est au préalable peroxydée en présence d'un léger excès de H_2O_2 (6,5 eq. par rapport au PONb) sous agitation à 30-40 $^\circ\text{C}$, jusqu'à disparition de la formation de bulle, soit environ 3 h.

$[\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3]_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$: Rendement : 90 %, RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , 20 $^\circ\text{C}$, TMS) : δ (ppm) = 0,88 (t, 3H; CH_3), 1,26 (m, 26H; N- CH_2 - CH_2), 1,71 (m, 2H; CH_2), 3,38 (m, 2H; NCH_2), 3,51 (s, 9H; NCH_3). RMN ^{13}C (300 MHz, CDCl_3 , 20 $^\circ\text{C}$) : δ (ppm) = 14,2, 22,8, 23,4, 26,5, 29,5, 29,6, 29,7, 29,8, 29,9, 32,1, 53,7, 67,2, 77,4. IR (ATR, cm^{-1}) = 719, 848, 912, 964, 1468, 1642, 1682, 2849, 2916. Raman (cm^{-1}) = 76, 125, 203, 232, 277, 535, 761, 850, 864, 893, 1008, 1060, 1094, 1126, 1140, 1294, 1437, 1456, 2722, 2777, 2845, 2877, 2926, 2958, 3028.

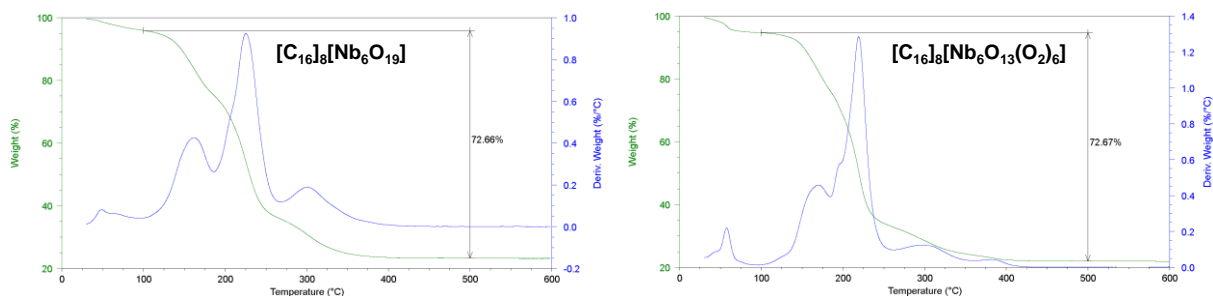


Figure 72. A gauche, ATG du $[\text{C}_{16}]_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$ pour déterminer le nombre de cations échangés. A droite, ATG du $[\text{C}_{16}]_8[\text{Nb}_6\text{O}_{13}(\text{O}_2)_6]$, l'analyse a été réalisée 9 mois après synthèse pour avoir la forme déperoxydée.

$[\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3]_8[\text{Nb}_6\text{O}_{13}(\text{O}_2)_6]$: Rendement : 92 %, RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , 20 $^\circ\text{C}$, TMS) : δ (ppm) = 0,88 (t, 3H; CH_3), 1,26 (m, 26H; N- CH_2 - CH_2), 1,69 (m, 2H; CH_2), 3,31 (m, 2H; NCH_2), 3,36 (s, 9H; NCH_3). RMN ^{13}C (300 MHz, CDCl_3 , 20 $^\circ\text{C}$) : δ (ppm) = 14,2, 22,8, 23,4, 26,5, 29,5, 29,6, 29,7, 29,8, 29,9, 32,1, 53,6, 70,0, 77,4. IR (ATR, cm^{-1}) = 720, 798, 849, 911, 964, 1467, 1659, 2849, 2916. Raman (cm^{-1}) = 79, 124, 247, 449, 558, 602, 759, 862, 884, 960, 1061, 1092, 1124, 1294, 1439, 1455, 2720, 2845, 2879, 2918, 2928, 2932, 2957, 3016, 3030.

- Synthèse de $[\text{C}_{12}]_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$ par résine échangeuse d'ions

Les NPs de POM sont préparées selon une adaptation du protocole développé par A. Mouret.²⁰ La synthèse se fait en trois étapes (Figure 73) : (1) conditionnement de la résine échangeuse d'ions, (2) échange d'ions de l'ammonium quaternaire amphiphile, et (3) réaction entre l'hydroxyde de l'ammonium quaternaire et le hexaniobate de potassium. La synthèse de $[\text{C}_{12}]_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$ est décrite ci-dessous.

Pour le conditionnement, 100 mL de résine échangeuse d'ions Amberlite® IRA-400 (Cl⁻) sont mis à gonfler dans 300 mL d'eau ultrapure pendant 10 min sous agitation modérée. Puis, la résine est transférée dans une colonne en verre de diamètre 2,5 cm. Il est important de toujours maintenir la résine humide de manière à obtenir une répartition homogène et ainsi limiter les parcours préférentiels. La résine est conditionnée en faisant passer 500 mL d'une solution de soude 10 %, goutte à goutte (2 mL/min), 4-5 h sont donc nécessaires. Ensuite, l'excès de soude est rincé en

passant lentement de l'eau ultrapure dans la colonne (goutte à goutte) jusqu'à obtenir un pH neutre en sortie de colonne.

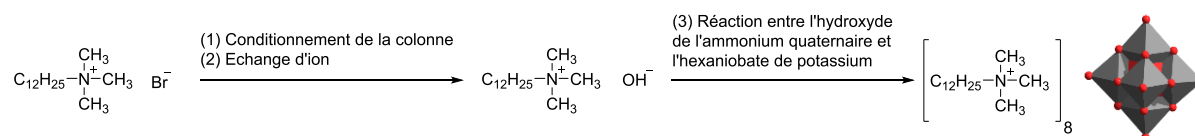


Figure 73. Préparation du $[\text{C}_{12}]_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$.

Pour l'échange d'ion, 6 g (ca. 20 mmol) de bromure de dodécyltriméthylammonium est dissous dans 100 mL d'eau ultrapure/éthanol préalablement dégazé en faisant buller de l'argon dans un bain à ultrason, afin d'éviter la réaction du produit échangé avec le CO_2 de l'air. La solution est ensuite passée goutte à goutte sur la résine conditionnée, et collectée dans un ballon sous argon. La résine est de nouveau lavée avec de l'eau ultrapure dégazée, goutte à goutte, jusqu'à obtenir un pH neutre en sortie de colonne. Après l'échange, 5 mL de la solution d'hydroxyde d'ammonium sont dosés en présence de bleu de bromothymol par une solution d'acide chlorhydrique (0,02 M) préalablement étalonnée par une solution de soude. Plusieurs titrations sont réalisées pour réduire l'erreur.

Finalement, on fait réagir l'hydroxyde de dodécyltriméthylammonium fraîchement synthétisé avec l'hexaniobate de potassium. Une solution de hexaniobate de potassium à 0,01 M est préparée et ajoutée, de façon stoechiométrique, goutte à goutte (3 mL/min) à la solution d'hydroxyde de dodécyltriméthylammonium sous argon et vive agitation (1 500 rpm) à 25 °C. Un précipité blanc est observable dès l'addition de la première goutte. Après addition, la solution est laissée sous agitation pendant 2 h. Le précipité est ensuite récupéré par filtration et lavé 5 fois avec 100 mL d'eau ultrapure pour éliminer toutes traces de sels inorganiques ou d'ammonium non échangés. Pour finir, le précipité est redispersé par ultrason dans un minimum d'eau et lyophilisé.

$[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}(\text{CH}_3)_3]_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$: Rendement : 83 %. RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , 20 °C, TMS) : δ (ppm) = 0,88 (t, 3H; CH_3), 1,26 (m, 26H; N- CH_2 - CH_2), 1,72 (m, 2H; CH_2), 3,35 (m, 2H; NCH_2), 3,47 (s, 9H; NCH_3). RMN ^{13}C (300 MHz, CDCl_3 , 20 °C) : δ (ppm) = 14,2, 22,8, 23,3, 26,6, 29,5, 29,6, 29,7, 29,8, 29,9, 32,1, 53,8, 67,0, 77,4. IR (ATR, cm^{-1}) = 719, 850, 914, 967, 1468, 1667, 2851, 2920. Raman (cm^{-1}) = 78, 199, 277, 533, 762, 801, 850, 888, 902, 966, 1059, 1079, 1121, 1139, 1297, 1444, 1451, 2725, 2847, 2879, 2910, 2927, 2957, 2964, 2968, 3005, 3027.

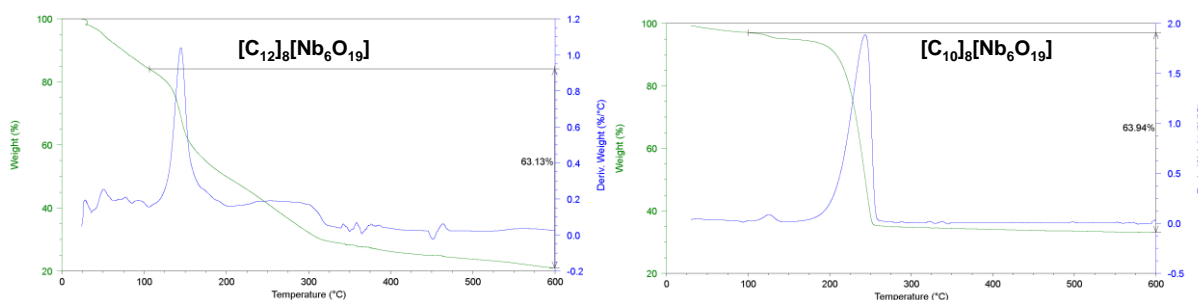


Figure 74. A gauche, ATG du $[\text{C}_{12}]_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$ pour déterminer le nombre de cations échangés. A droite, ATG du $[\text{C}_{10}]_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$ par échange d'ions pour déterminer le nombre de cations échangés.

- Synthèse de $[\text{C}_{10}]_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$ et $[\text{C}_{16}]_6\text{X}_2[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$ par résine échangeuse d'ions

Les sels de $[\text{C}_{10}]_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$ et $[\text{C}_{16}]_6\text{X}_2[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$ ($\text{X} = \text{H}$ ou K), par résine échangeuse d'ion, ont été préparés de la même manière que le sel de $[\text{C}_{12}]_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$ par résine échangeuse d'ion. Cependant,

les sels de hexadécyltriméthylammonium ayant une solubilité dans l'eau bien inférieure à celle de leurs homologues à chaînes dodécyles, la colonne a été conditionnée avec un mélange eau/éthanol avec une proportion volumique de 60/40 afin de prévenir la précipitation des hexadécylammonium dans la colonne. De même, la solution de $[C_{16}H_{21}N(CH_3)_3][Nb_6O_{19}]$ a été préparée avec un mélange eau/éthanol 60/40.

$[C_{10}H_{21}N(CH_3)_3]_8[Nb_6O_{19}]$ par résine échangeuse d'ion : Rendement : > 95 %. RMN 1H (300 MHz, $CDCl_3$, 20 °C, TMS) : δ (ppm) = 0,88 (t, 3H; CH_3), 1,26 (m, 26H; N- CH_2 - CH_2), 1,72 (m, 2H; CH_2), 3,48 (s, 9H; NCH_3), 3,57 (m, 2H; NCH_2). RMN ^{13}C (300 MHz, $CDCl_3$, 20 °C) : δ (ppm) = 14,2, 22,8, 23,4, 26,3, 29,3, 29,4, 29,5, 32,0, 53,6, 67,4. IR (ATR, cm^{-1}) = 680, 838, 909, 950, 965, 1316, 1486, 1628, 1692, 2850, 2915.

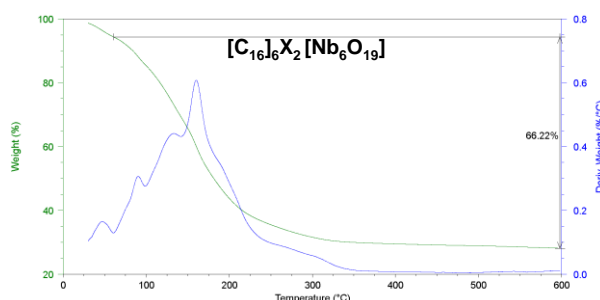


Figure 75. ATG du $[C_{16}]_6X_2[Nb_6O_{19}]$ (X = H ou K) par échange d'ion pour déterminer le nombre de cations échangés. L'analyse DSC ayant montré l'absence d'eau et quelques traces d'éthanol.

$[C_{16}H_{33}N(CH_3)_3]_5X_2[Nb_6O_{19}]$ par résine échangeuse d'ion (X = H ou K) : Rendement : ~99 %. RMN 1H (300 MHz, $CDCl_3$, 20 °C, TMS) : δ (ppm) = 0,88 (t, 3H; CH_3), 1,26 (m, 26H; N- CH_2 - CH_2), 1,72 (m, 2H; CH_2), 3,37 (s, 9H; NCH_3), 3,44 (m, 2H; NCH_2). RMN ^{13}C (300 MHz, $CDCl_3$, 20 °C) : δ (ppm) = 14,2, 22,8, 23,3, 26,4, 29,4, 29,5, 29,6, 29,7, 29,8, 32,1, 53,4, 67,1, 77,4. IR (ATR, cm^{-1}) = 718, 829, 914, 963, 1467, 2849, 2916. Raman (cm^{-1}) = 78, 94, 115, 193, 219, 286, 524, 762, 823, 875, 1059, 1126, 1293, 1435, 1451, 2723, 2845, 2880, 2919, 2927, 2931, 2972, 3040.

- Synthèse des alkylammoniums de $[Zn_2Bi^{III}_2(ZnW_9O_{34})_2]^{14-}$

La synthèse des alkylammoniums de $[Zn_2Bi^{III}_2(ZnW_9O_{34})_2]^{14-}$ a été réalisée en adaptant le protocole de Amanchi *et al.*¹³⁴ 1 g de $Na_4(Zn(H_2O)_2)_2H_6[\alpha-Bi^{III}_2Zn_2(ZnW_9O_{34})_2]$ est dissous dans 25 mL d'eau (pH ~ 7,5), puis 20 équivalents du bromure d'alkylammonium désiré ($[C_{16}H_{33}N(CH_3)_3]Br$, $[C_{14}H_{29}N(CH_3)_3]Br$ ou $[C_{12}H_{25}N(CH_3)_3]Br$) sont ajoutés sous vive agitation (1 000 rpm). Un précipité blanc est obtenu directement après addition. Si ce n'est pas le cas, l'ajout de 2 μL de H_2SO_4 6 M permet de faire précipiter le produit, mais le pH ne doit pas descendre sous 7,5. La solution est laissée sous agitation pendant 1 h. Le précipité est ensuite récupéré par filtration sur membrane Durapore® (HVLP, 0,45 μm) et lavé 5 fois avec 50 mL d'eau ultrapure pour éliminer toutes traces de sels inorganiques ou d'ammonium non échangés. Pour finir, le précipité est redispersé par ultrason dans un minimum d'eau et lyophilisé.

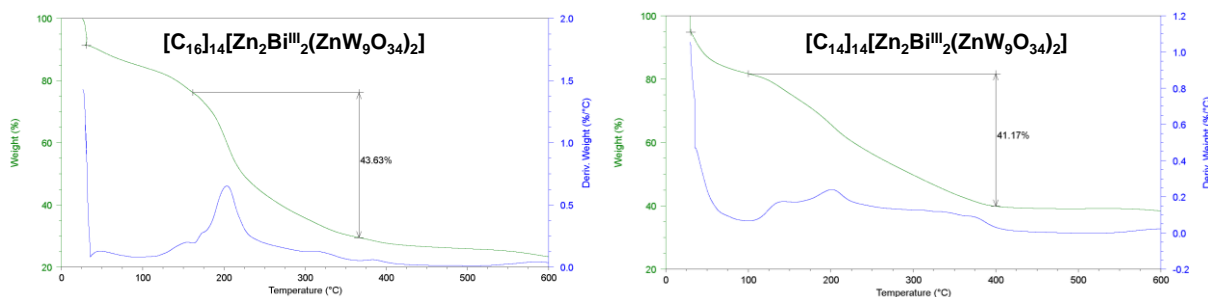


Figure 76. A gauche, ATG du $[C_{16}]_{14}[Zn_2Bi^{III}_2(ZnW_9O_{34})_2]$ pour déterminer le nombre de cations échangés. A droite, ATG du $[C_{14}]_{14}[Zn_2Bi^{III}_2(ZnW_9O_{34})_2]$ pour déterminer le nombre de cations échangés.

$[C_{16}H_{33}N(CH_3)_3]_{14}[Zn_2Bi^{III}_2(ZnW_9O_{34})_2]$: Rendement : 98 %. RMN 1H (300 MHz, $CDCl_3$, 20 °C, TMS) : δ (ppm) = 0,88 (t, 3H; CH_3), 1,26 (m, 26H; N- CH_2-CH_2), 1,72 (m, 2H; CH_2), 3,40 (m, 2H; NCH_2), 3,46 (s, 9H; NCH_3). RMN ^{13}C (300 MHz, $CDCl_3$, 20 °C) : δ (ppm) = 14,3, 22,8, 23,4, 26,6, 29,5, 29,6, 29,7, 29,8, 29,9, 32,1, 53,8, 67,2. IR (ATR, cm^{-1}) = 594, 719, 849, 911, 961, 1466, 1637, 2849, 2918.

$[C_{14}H_{29}N(CH_3)_3]_{14}[Zn_2Bi^{III}_2(ZnW_9O_{34})_2]$: Rendement : 85 %. RMN 1H (300 MHz, $DMSO-d_6$, 20 °C, TMS) : δ (ppm) = 0,88 (t, 3H; CH_3), 1,26 (m, 22H; N- CH_2-CH_2), 1,72 (m, 2H; CH_2), 3,23 (m, 2H; NCH_2), 3,37 (s, 9H; NCH_3). RMN ^{13}C (300 MHz, $DMSO-d_6$, 20 °C) : δ (ppm) = 12,9, 21,3, 21,7, 25,1, 28,0, 28,2, 28,3, 30,5, 52,0, 65,1, 77,4. IR (ATR, cm^{-1}) = 583, 718, 848, 908, 962, 1467, 1648, 2852, 2920.

$[C_{12}H_{25}N(CH_3)_3]_{12}X_2[Zn_2Bi^{III}_2(ZnW_9O_{34})_2]$ (X = Zn(H_2O) ou Na) : Rendement : 70 %. RMN 1H (300 MHz, $DMSO-d_6$, 20 °C, TMS) : δ (ppm) = 0,88 (t, 3H; CH_3), 1,26 (m, 18H; N- CH_2-CH_2), 1,72 (m, 2H; CH_2), 3,25 (m, 2H; NCH_2), 3,40 (s, 9H; NCH_3). RMN ^{13}C (300 MHz, $DMSO-d_6$, 20 °C) : δ (ppm) = 12,8, 21,2, 21,6, 25,0, 27,8, 28,1, 28,2, 30,4, 52,0, 68,1, 77,4. IR (ATR, cm^{-1}) = 594, 719, 849, 911, 958, 1466, 1639, 2849, 2918.

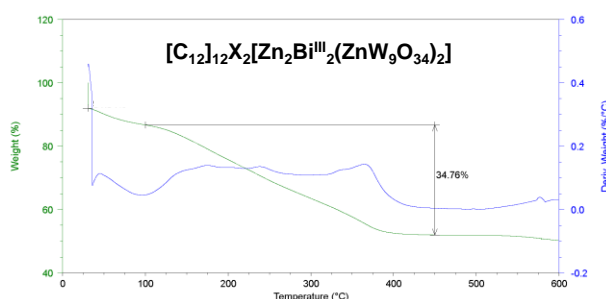


Figure 77. ATG du $[C_{12}]_{12}X_2[Zn_2Bi^{III}_2(ZnW_9O_{34})_2]$ (X = Zn(H_2O) ou Na) par échange d'ions pour déterminer le nombre de cations échangés.

9 Références

- (1) Halpern, M. Phase-Transfer Catalysis. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2000.
- (2) Rathman, J. F. Micellar Catalysis. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **1996**, *1* (4), 514–518.
- (3) Aubry, J.-M.; Adam, W.; Alsters, P. L.; Borde, C.; Queste, S.; Marko, J.; Nardello, V. Dark Singlet Oxygenation of Organic Substrates in Single-Phase and Multiphase Microemulsion Systems. *Tetrahedron* **2006**, *62* (46), 10753–10761.
- (4) Schwarze, M.; Pogrzeba, T.; Volovych, I.; Schomäcker, R. Microemulsion Systems for Catalytic Reactions and Processes. *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5* (1), 24–33.
- (5) Fressancourt-Collinet, M.; Hong, B.; Leclercq, L.; Alsters, P. L.; Aubry, J.-M.; Nardello-Rataj, V. Acidic Three-Liquid-Phase Microemulsion Systems Based on Balanced Catalytic Surfactant for Epoxidation and Sulfide Oxidation under Mild Conditions. *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355* (2-3), 409–420.
- (6) Holmberg, K. Organic Reactions in Microemulsions. *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, *2007* (5), 731–742.
- (7) Liu, Y.; Jiang, Z.; Li, C. Emulsion Catalysis: Interface between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis. In *Bridging Heterogeneous and Homogeneous Catalysis*; Can, L., Yan, L., Eds.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2014; pp 283–324.
- (8) Aubry, J. M. Search for Singlet Oxygen in the Decomposition of Hydrogen Peroxide by Mineral Compounds in Aqueous Solutions. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107* (21), 5844–5849.
- (9) Aubry, J.-M.; Bouttemy, S. Preparative Oxidation of Organic Compounds in Microemulsions with Singlet Oxygen Generated Chemically by the Sodium Molybdate/Hydrogen Peroxide System¹. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119* (23), 5286–5294.
- (10) Caron, L. Microémulsions Oxydantes Polyphasiques: Synthèse et Utilisation de Catalyseurs Amphiphiles Optimaux, Lille 1, 2005.
- (11) Caron, L.; Nardello, V.; Alsters, P. L.; Aubry, J.-M. Convenient Singlet Oxygenation in Multiphase Microemulsion Systems. *J. Mol. Catal. Chem.* **2006**, *251* (1–2), 194–199.
- (12) Caron, L.; Nardello, V.; Mugge, J.; Hoving, E.; Alsters, P. L.; Aubry, J.-M. Continuous Process for Singlet Oxygenation of Hydrophobic Substrates in Microemulsion Using a Pervaporation Membrane. *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *282* (2), 478–485.
- (13) Nardello-Rataj, V.; Caron, L.; Borde, C.; Aubry, J.-M. Oxidation in Three-Liquid-Phase Microemulsion Systems Using “Balanced Catalytic Surfactants.” *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (45), 14914–14915.
- (14) Borde, C. Microémulsions Oxydantes Triphasiques à Base de Molybdates d’ammonium Quaternaire Amphiphiles, Lille 1, 2008.
- (15) FRESSANCOURT-COLLINET, M. Molécules et Matière Condensée. **2011**, 286.
- (16) Collinet-Fressancourt, M.; Leclercq, L.; Bauduin, P.; Aubry, J.-M.; Nardello-Rataj, V. Counter Anion Effect on the Self-Aggregation of Dimethyl-Di-N-Octylammonium Cation: A Dual Behavior between Hydrotropes and Surfactants. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115* (40), 11619–11630.
- (17) Hong, B. Multiphase Microemulsion Systems Based on Catalytic Surfactants: Physicochemical Investigation and Application to Fine Chemistry, Lille 1, 2014.
- (18) Hong, B.; Lai, J.; Leclercq, L.; Collinet-Fressancourt, M.; Aubry, J.-M.; Bauduin, P.; Nardello-Rataj, V. Binary and Ternary Phase Behaviors of Short Double-Chain Quaternary Ammonium Amphiphiles: Surface Tension, Polarized Optical Microscopy, and SAXS Investigations. *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117* (47), 14732–14742.
- (19) Hong, B.; Lebeuf, R.; Delbaere, S.; Alsters, P.; Nardello-Rataj, V. One-Pot Synthesis of (+)-Nootkatone via Dark Singlet Oxygenation of Valencene: The Triple Role of the Amphiphilic Molybdate Catalyst. *Catalysts* **2016**, *6* (12), 184.

- (20) Mouret, A. Nouveaux Milieux Catalytiques Oxydants à Base de Nanoparticules Amphiphiles de Polyoxométallates: Des Émulsions de Pickering Aux Solvants" Verts, Lille 1, 2014.
- (21) Chevalier, Y.; Bolzinger, M.-A. Emulsions Stabilized with Solid Nanoparticles: Pickering Emulsions. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **2013**, *439*, 23–34.
- (22) Pera-Titus, M.; Leclercq, L.; Clacens, J.-M.; De Campo, F.; Nardello-Rataj, V. Pickering Interfacial Catalysis for Biphasic Systems: From Emulsion Design to Green Reactions. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54* (7), 2006–2021.
- (23) Neumann, R. *Liquid Phase Oxidation Reactions Catalyzed by Polyoxometalates*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2004.
- (24) Yin, P.; Wang, J.; Xiao, Z.; Wu, P.; Wei, Y.; Liu, T. Polyoxometalate–Organic Hybrid Molecules as Amphiphilic Emulsion Catalysts for Deep Desulfurization. *Chem. - Eur. J.* **2012**, *18* (30), 9174–9178.
- (25) Jallet, V.; Guillemot, G.; Lai, J.; Bauduin, P.; Nardello-Rataj, V.; Proust, A. Covalent Amphiphilic Polyoxometalates for the Design of Biphasic Microemulsion Systems. *Chem Commun* **2014**, *50* (50), 6610–6612.
- (26) Landsmann, S.; Lizandara-Pueyo, C.; Polarz, S. A New Class of Surfactants with Multinuclear, Inorganic Head Groups. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (14), 5315–5321.
- (27) Yin, P.; Pradeep, C. P.; Zhang, B.; Li, F.-Y.; Lydon, C.; Rosnes, M. H.; Li, D.; Bitterlich, E.; Xu, L.; Cronin, L. Controllable Self-Assembly of Organic–Inorganic Amphiphiles Containing Dawson Polyoxometalate Clusters. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18* (26), 8157–8162.
- (28) Wang, X.-L.; Wang, Y.-L.; Miao, W.-K.; Hu, M.-B.; Tang, J.; Yu, W.; Hou, Z.-Y.; Zheng, P.; Wang, W. Langmuir and Langmuir–Blodgett Films of Hybrid Amphiphiles with a Polyoxometalate Headgroup. *Langmuir* **2013**, *29* (22), 6537–6545.
- (29) Zhang, J.; Song, Y.-F.; Cronin, L.; Liu, T. Self-Assembly of Organic–Inorganic Hybrid Amphiphilic Surfactants with Large Polyoxometalates as Polar Head Groups. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (44), 14408–14409.
- (30) Li, D.; Song, J.; Yin, P.; Simotwo, S.; Bassler, A. J.; Aung, Y.; Roberts, J. E.; Hardcastle, K. I.; Hill, C. L.; Liu, T. Inorganic–Organic Hybrid Vesicles with Counterion- and PH-Controlled Fluorescent Properties. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (35), 14010–14016.
- (31) Pradeep, C. P.; Misrahi, M. F.; Li, F.-Y.; Zhang, J.; Xu, L.; Long, D.-L.; Liu, T.; Cronin, L. Synthesis of Modular “Inorganic–Organic–Inorganic” Polyoxometalates and Their Assembly into Vesicles. *Angew. Chem.* **2009**, *121* (44), 8459–8463.
- (32) Landsmann, S.; Luka, M.; Polarz, S. Bolaform Surfactants with Polyoxometalate Head Groups and Their Assembly into Ultra-Small Monolayer Membrane Vesicles. *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 1299.
- (33) Li, C.; Gao, J.; Jiang, Z.; Wang, S.; Lu, H.; Yang, Y.; Jing, F. Selective Oxidations on Recoverable Catalysts Assembled in Emulsions. *Top. Catal.* **2005**, *35* (1–2), 169–175.
- (34) Li, C.; Jiang, Z.; Gao, J.; Yang, Y.; Wang, S.; Tian, F.; Sun, F.; Sun, X.; Ying, P.; Han, C. Ultra-deep Desulfurization of Diesel: Oxidation with a Recoverable Catalyst Assembled in Emulsion. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10* (9), 2277–2280.
- (35) Lü, H.; Gao, J.; Jiang, Z.; Jing, F.; Yang, Y.; Wang, G.; Li, C. Ultra-Deep Desulfurization of Diesel by Selective Oxidation with [C18H37N(CH3)3]4[H2NaPW10O36] Catalyst Assembled in Emulsion Droplets. *J. Catal.* **2006**, *239* (2), 369–375.
- (36) Lü, H.; Gao, J.; Jiang, Z.; Yang, Y.; Song, B.; Li, C. Oxidative Desulfurization of Dibenzothiophene with Molecular Oxygen Using Emulsion Catalysis. *Chem Commun* **2007**, No. 2, 150–152.
- (37) Xu, J.; Zhao, S.; Ji, Y.; Song, Y.-F. Deep Desulfurization by Amphiphilic Lanthanide-Containing Polyoxometalates in Ionic-Liquid Emulsion Systems under Mild Conditions. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19* (2), 709–715.
- (38) Ge, J.; Zhou, Y.; Yang, Y.; Xue, M. Catalytic Oxidative Desulfurization of Gasoline Using Ionic Liquid Emulsion System. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, *50* (24), 13686–13692.

- (39) Leclercq, L.; Mouret, A.; Proust, A.; Schmitt, V.; Bauduin, P.; Aubry, J.-M.; Nardello-Rataj, V. Pickering Emulsion Stabilized by Catalytic Polyoxometalate Nanoparticles: A New Effective Medium for Oxidation Reactions. *Chem. - Eur. J.* **2012**, *18* (45), 14352–14358.
- (40) de Viguerie, L.; Mouret, A.; Brau, H.-P.; Nardello-Rataj, V.; Proust, A.; Bauduin, P. Surface Pressure Induced 2D-Crystallization of POM-Based Surfactants: Preparation of Nanostructured Thin Films. *CrystEngComm* **2012**, *14* (24), 8446.
- (41) Zhao, S.; Wang, X.; Huo, M. Catalytic Wet Air Oxidation of Phenol with Air and Micellar Molybdovanadophosphoric Polyoxometalates under Room Condition. *Appl. Catal. B Environ.* **2010**, *97* (1–2), 127–134.
- (42) Sun, C.; Zhang, C.; Li, A.; Jiang, C.; Wang, X.; Huo, M. A Micellar Polyoxoperoxometalate [C₁₆H₃₃N (CH₃)₃]₇ [PW₁₀Ti₂O₃₈ (O₂)₂]: A Highly Efficient and Stable Catalyst for Air Oxidation of Thiocyanate under Room Conditions. *Catal. Commun.* **2011**, *12* (5), 384–387.
- (43) Li, X.; Dong, J.; Liu, H.; Sun, X.; Chi, Y.; Hu, C. Recoverable Amphiphilic Polyoxoniobates Catalyzing Oxidative and Hydrolytic Decontamination of Chemical Warfare Agent Simulants in Emulsion. *J. Hazard. Mater.* **2018**, *344*, 994–999.
- (44) Jallet, V. Conception de polyoxométallates amphiphiles pour la catalyse d'oxydation en microémulsion. 251.
- (45) Zhang, B.; Yin, P.; Haso, F.; Hu, L.; Liu, T. Soft Matter Approaches for Enhancing the Catalytic Capabilities of Polyoxometalate Clusters. *J. Clust. Sci.* **2014**, *25* (3), 695–710.
- (46) Wang, S.-S.; Yang, G.-Y. Recent Advances in Polyoxometalate-Catalyzed Reactions. *Chem. Rev.* **2015**, *115* (11), 4893–4962.
- (47) Sommer, H. Z.; Jackson, L. L. Alkylation of Amines. New Method for the Synthesis of Quaternary Ammonium Compounds from Primary and Secondary Amines. *J. Org. Chem.* **1970**, *35* (5), 1558–1562.
- (48) Turova, N. J. *Inorganic Chemistry in Tables*; Springer: Berlin, 2011.
- (49) Stewart, R.; O'Donnell, J. P. STRONGLY BASIC SYSTEMS: III. THE *H* - FUNCTION FOR VARIOUS SOLVENT SYSTEMS. *Can. J. Chem.* **1964**, *42* (7), 1681–1693.
- (50) Lagaly, G.; Beneke, K. Cation Exchange Reactions of the Mica-like Potassium Niobate K₄Nb₆O₁₇. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1976**, *38* (8), 1513–1518.
- (51) Nakato, T.; Ueda, H.; Hashimoto, S.; Terao, R.; Kameyama, M.; Mouri, E. Pickering Emulsions Prepared by Layered Niobate K₄Nb₆O₁₇ Intercalated with Organic Cations and Photocatalytic Dye Decomposition in the Emulsions. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4* (8), 4338–4347.
- (52) Deblonde, G. J.-P.; Chagnes, A.; Roux, M.-A.; Weigel, V.; Cote, G. Extraction of Nb(V) by Quaternary Ammonium-Based Solvents: Toward Organic Hexaniobate Systems. *Dalton Trans.* **2016**, *45* (48), 19351–19360.
- (53) Ziolk, M.; Sobczak, I.; Decyk, P.; Sobańska, K.; Pietrzyk, P.; Sojka, Z. Search for Reactive Intermediates in Catalytic Oxidation with Hydrogen Peroxide over Amorphous Niobium(V) and Tantalum(V) Oxides. *Appl. Catal. B Environ.* **2015**, *164*, 288–296.
- (54) Jehng, J.-M.; Wachs, I. E. Niobium Oxide Solution Chemistry. *J. Raman Spectrosc.* **1991**, *22* (2), 83–89.
- (55) Deblonde, G. J.-P.; Chagnes, A.; Bélair, S.; Cote, G. Solubility of Niobium(V) and Tantalum(V) under Mild Alkaline Conditions. *Hydrometallurgy* **2015**, *156*, 99–106.
- (56) Compton, O. C.; Osterloh, F. E. Niobate Nanosheets as Catalysts for Photochemical Water Splitting into Hydrogen and Hydrogen Peroxide. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113* (1), 479–485.
- (57) Nisar, A.; Zhuang, J.; Wang, X. Construction of Amphiphilic Polyoxometalate Mesostuctures as a Highly Efficient Desulfurization Catalyst. *Adv. Mater.* **2011**, *23* (9), 1130–1135.
- (58) Fullmer, L. B.; Malmberg, C. E.; Fast, D. B.; Wills, L. A.; Cheong, P. H.-Y.; Dolgos, M. R.; Nyman, M. Aqueous Tantalum Polyoxometalate Reactivity with Peroxide. *Dalton Trans.* **2017**, *46* (26), 8486–8493.
- (59) Nyman, M. Polyoxoniobate Chemistry in the 21st Century. *Dalton Trans.* **2011**, *40* (32), 8049.

- (60) Hunter, R. J. *Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications*; Academic press, 2013; Vol. 2.
- (61) Salopek, B.; Krasic, D.; Filipovic, S. Measurement and Application of Zeta-Potential. *Rud.-Geolosko-Naft. Zb.* **1992**, *4* (1), 147.
- (62) Greenwood, R.; Kendall, K. Selection of Suitable Dispersants for Aqueous Suspensions of Zirconia and Titania Powders Using Acoustophoresis. *J. Eur. Ceram. Soc.* **1999**, *19* (4), 479–488.
- (63) Hanaor, D.; Michelazzi, M.; Leonelli, C.; Sorrell, C. C. The Effects of Carboxylic Acids on the Aqueous Dispersion and Electrophoretic Deposition of ZrO₂. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2012**, *32* (1), 235–244.
- (64) Bhattacharjee, S. DLS and Zeta Potential – What They Are and What They Are Not? *J. Controlled Release* **2016**, *235*, 337–351.
- (65) Larsson, M.; Hill, A.; Duffy, J. Suspension Stability; Why Particle Size, Zeta Potential and Rheology Are Important. *Ann Trans Nord. Rheol Soc* **2012**, *20*, 209–214.
- (66) Leclercq, L.; Mouret, A.; Bauduin, P.; Nardello-Rataj, V. Supramolecular Colloidosomes Based on Tri(Dodecyltrimethylammonium) Phosphotungstate: A Bottom-Up Approach. *Langmuir* **2014**, *30* (19), 5386–5393.
- (67) Ito, T. Inorganic–Organic Hybrid Surfactant Crystals: Structural Aspects and Functions. *Crystals* **2016**, *6* (3), 24.
- (68) Nyman, M.; Alam, T. M.; Bonhomme, F.; Rodriguez, M. A.; Frazer, C. S.; Welk, M. E. Solid-State Structures and Solution Behavior of Alkali Salts of the $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ Lindqvist Ion. *J. Clust. Sci.* **2006**, *17* (2), 197–219.
- (69) Tanford, C. *The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes 2d Ed*; J. Wiley., 1980.
- (70) Kinnan, M. K.; Creasy, W. R.; Fullmer, L. B.; Schreuder-Gibson, H. L.; Nyman, M. Nerve Agent Degradation with Polyoxoniobates. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014* (14), 2361–2367.
- (71) Koitani, S.; Dieterich, S.; Preisig, N.; Aramaki, K.; Stubenrauch, C. Gelling Lamellar Phases of the Binary System Water–Didodecyltrimethylammonium Bromide with an Organogelator. *Langmuir* **2017**, *33* (43), 12171–12179.
- (72) Pennycook, S. J.; Jesson, D. E.; McGibbon, A. J.; Nellist, P. D. High Angle Dark Field STEM for Advanced Materials. *J. Electron Microsc. (Tokyo)* **1996**, *45* (1), 36–43.
- (73) Kersker, M. The Analytical Limits: HADF (High Angle Dark Field Imaging). *Microsc. Today* **1996**, *4* (09), 14–15.
- (74) Support Film on Grids for Electron Microscopy <https://www.emsdiasum.com/microscopy/products/grids/carbon.aspx> (accessed Jul 9, 2018).
- (75) Conductive Adhesives Tabs, Tapes, and Sheets <https://www.emsdiasum.com/microscopy/products/sem/conductive.aspx> (accessed Jul 11, 2018).
- (76) Leal-Calderon, F.; Schmitt, V.; Bibette, J. *Emulsion Science*, 2nd ed.; Springer: New York, 2007.
- (77) Schulman, J. H.; Stoeckenius, W.; Prince, L. M. Mechanism of Formation and Structure of Micro Emulsions by Electron Microscopy. *J. Phys. Chem.* **1959**, *63* (10), 1677–1680.
- (78) Salager, J.-L.; Antón, R. E.; Anderez, J. M.; Aubry, J.-M. Formulation Des Micro-Émulsions Par La Méthode HLD. *Tech. L'Ingénieur* **2001**, *157*, 2001.
- (79) Winsor, P. A. Hydrotrophy, Solubilisation and Related Emulsification Processes. *Trans. Faraday Soc.* **1948**, *44*, 376.
- (80) Smith, J. M.; Van Ness, H. C.; Abbott, M. M. *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*, 7. ed., International ed.; McGraw-Hill chemical engineering series; McGraw-Hill: Boston, Mass., 2005.
- (81) Sjöblom, J. *Emulsions and Emulsion Stability*; Taylor & Francis: Boca Raton, 2006.

- (82) SALAGER, J.-L.; ANTON, R.; AUBRY, J.-M. Formulation Des Émulsions Par La Méthode Du HLD. *Tech. Ing. Génie Procédés* **2006**, No. J2158.
- (83) Pizzino, A.; Molinier, V.; Catté, M.; Salager, J.-L.; Aubry, J.-M. Bidimensional Analysis of the Phase Behavior of a Well-Defined Surfactant (C10E4)/Oil (n-Octane)/Water– Temperature System. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113* (50), 16142–16150.
- (84) Shinoda, K.; Arai, H. The Correlation between Phase Inversion Temperature in Emulsion and Cloud Point in Solution of Nonionic Emulsifier. *J. Phys. Chem.* **1964**, *68* (12), 3485–3490.
- (85) Kahlweit, M.; Lessner, E.; Strey, R. Influence of the Properties of the Oil and the Surfactant on the Phase Behavior of Systems of the Type Water-Oil-Nonionic Surfactant. *J. Phys. Chem.* **1983**, *87* (24), 5032–5040.
- (86) Salager, J.-L.; Forgiarini, A.; Marquez, L.; Pena, A.; Pizzino, A.; Rodriguez, M. P.; Rondon-Gonzalez, M. Using Emulsion Inversion in Industrial Processes. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2004**, *108*, 259–272.
- (87) Salager, J. L.; Minana-Perez, M.; Perez-Sanchez, M.; Ramfrez-Gouveia, M.; Rojas, C. I. Sorfactant-Oil-Water Systems near the Affinity Inversion Part Iii: The Two Kinds of Emulsion Inversion. *J. Dispers. Sci. ANDTECHNOLOGY* **1983**, *4* (3), 313–329.
- (88) Kabalnov, A.; Weers, J. Macroemulsion Stability within the Winsor III Region: Theory versus Experiment. *Langmuir* **1996**, *12* (8), 1931–1935.
- (89) Sottmann, T.; Strey, R. Ultralow Interfacial Tensions in Water–n-Alkane–Surfactant Systems. *J. Chem. Phys.* **1997**, *106* (20), 8606–8615.
- (90) Griffin, W. C. Classification of Surface-Active Agents by " HLB". *J Soc Cosmet Chem* **1949**, *1*, 311–326.
- (91) Griffin, W. C. Calculation of HLB Values of Non-Ionic Surfactants. *J Soc Cosmet Chem* **1954**, *5*, 249–256.
- (92) Israelachvili, J. N.; Mitchell, D. J.; Ninham, B. W. Theory of Self-Assembly of Hydrocarbon Amphiphiles into Micelles and Bilayers. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2 Mol. Chem. Phys.* **1976**, *72*, 1525–1568.
- (93) Winsor, P. A. *Solvent Properties of Amphiphilic Compounds*; Butterworths Scientific Publications, 1954.
- (94) Salager, J.-L.; Marquez, N.; Graciaa, A.; Lachaise, J. Partitioning of Ethoxylated Octylphenol Surfactants in Microemulsion– Oil– Water Systems: Influence of Temperature and Relation between Partitioning Coefficient and Physicochemical Formulation. *Langmuir* **2000**, *16* (13), 5534–5539.
- (95) Ramsden, W. Separation of Solids in the Surface-Layers of Solutions and 'Suspensions'(Observations on Surface-Membranes, Bubbles, Emulsions, and Mechanical Coagulation).—Preliminary Account. *Proc. R. Soc. Lond.* **1904**, *72* (477–486), 156–164.
- (96) Pickering, S. U. Cxcvi.—Emulsions. *J. Chem. Soc. Trans.* **1907**, *91*, 2001–2021.
- (97) Binks, B. P.; Lumsdon, S. O. Pickering Emulsions Stabilized by Monodisperse Latex Particles: Effects of Particle Size. *Langmuir* **2001**, *17* (15), 4540–4547.
- (98) Ashby, N. P.; Binks, B. P. Pickering Emulsions Stabilised by Laponite Clay Particles. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2* (24), 5640–5646.
- (99) Giermanska-Kahn, J.; Schmitt, V.; Binks, B. P.; Leal-Calderon, F. A New Method to Prepare Monodisperse Pickering Emulsions. *Langmuir* **2002**, *18* (7), 2515–2518.
- (100) Gers-Barlag, H.; Müller, A. *Emulsifier-Free Finely Disperse Systems of the Oil-in-Water and Water-in-Oil Type*; Google Patents, 2006.
- (101) Aveyard, R.; Binks, B. P.; Clint, J. H. Emulsions Stabilised Solely by Colloidal Particles. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2003**, *100*, 503–546.
- (102) Yang, Y.; Fang, Z.; Chen, X.; Zhang, W.; Xie, Y.; Chen, Y.; Liu, Z.; Yuan, W. An Overview of Pickering Emulsions: Solid-Particle Materials, Classification, Morphology, and Applications. *Front. Pharmacol.* **2017**, *8*.
- (103) Binks, B. P. Particles as Surfactants—Similarities and Differences. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2002**, *7* (1–2), 21–41.

- (104) Ridel, L. *Émulsions de Pickering : Approche Théorique et Applications : Analyse Physico-Chimique Des Phénomènes Interfaciaux : Obtention d'émulsions de Pickering Nanométriques de Manière Spontanée et d'émulsions Foisonnées de Pickering*. PhD Thesis, 2015.
- (105) Wu, T.; Wang, H.; Jing, B.; Liu, F.; Burns, P. C.; Na, C. Multi-Body Coalescence in Pickering Emulsions. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 5929.
- (106) Frelichowska, J.; Bolzinger, M.-A.; Chevalier, Y. Effects of Solid Particle Content on Properties of o/w Pickering Emulsions. *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, *351* (2), 348–356.
- (107) Wiley, R. M. Limited Coalescence of Oil Droplets in Coarse Oil-in-Water Emulsions. *J. Colloid Sci.* **1954**, *9* (5), 427–437.
- (108) Destribats, M.; Gineste, S.; Laurichesse, E.; Tanner, H.; Leal-Calderon, F.; Héroguez, V.; Schmitt, V. Pickering Emulsions: What Are the Main Parameters Determining the Emulsion Type and Interfacial Properties? *Langmuir* **2014**, *30* (31), 9313–9326.
- (109) Sagadevan, A.; Hwang, K. C.; Su, M.-D. Singlet Oxygen-Mediated Selective C–H Bond Hydroperoxidation of Ethereal Hydrocarbons. *Nat. Commun.* **2017**, *8* (1).
- (110) Kraehenbuehl, M. A.; Gmehling, J. Vapor Pressures of Methyl Tert-Butyl Ether, Ethyl Tert-Butyl Ether, Isopropyl Tert-Butyl Ether, Tert-Amyl Methyl Ether, and Tert-Amyl Ethyl Ether. *J. Chem. Eng. Data* **1994**, *39* (4), 759–762.
- (111) Watanabe, K.; Yamagiwa, N.; Torisawa, Y. Cyclopentyl Methyl Ether as a New and Alternative Process Solvent. *Org. Process Res. Dev.* **2007**, *11* (2), 251–258.
- (112) Specialty Chemicals - Cyclopentyl methyl ether (CPME) - Products : ZEON CORPORATION http://www.zeon.co.jp/business_e/enterprise/spechemi/spechemi5-13.html (accessed Jul 17, 2018).
- (113) Alfonsi, K.; Colberg, J.; Dunn, P. J.; Fevig, T.; Jennings, S.; Johnson, T. A.; Kleine, H. P.; Knight, C.; Nagy, M. A.; Perry, D. A.; et al. Green Chemistry Tools to Influence a Medicinal Chemistry and Research Chemistry Based Organisation. *Green Chem* **2008**, *10* (1), 31–36.
- (114) Pal, R. Effect of Droplet Size on the Rheology of Emulsions. *AIChE J.* **1996**, *42* (11), 3181–3190.
- (115) Thivilliers, F.; Drelon, N.; Schmitt, V.; Leal-Calderon, F. Bicontinuous Emulsion Gels Induced by Partial Coalescence: Kinetics and Mechanism. *EPL Europhys. Lett.* **2006**, *76* (2), 332.
- (116) Giermanska, J.; Thivilliers, F.; Backov, R.; Schmitt, V.; Drelon, N.; Leal-Calderon, F. Gelling of Oil-in-Water Emulsions Comprising Crystallized Droplets. *Langmuir* **2007**, *23* (9), 4792–4799.
- (117) Leal-Calderon, F.; Thivilliers, F.; Schmitt, V. Structured Emulsions. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2007**, *12* (4–5), 206–212.
- (118) Fredrick, E.; Walstra, P.; Dewettinck, K. Factors Governing Partial Coalescence in Oil-in-Water Emulsions. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2010**, *153* (1–2), 30–42.
- (119) Soltero, J. F. A.; Bautista, F.; Pecina, E.; Puig, J. E.; Manero, O.; Proverbio, Z.; Schulz, P. C. Rheological Behavior in the Didodecyldimethylammonium Bromide/Water System. *Colloid Polym. Sci.* **2000**, *278* (1), 37–47.
- (120) Li, W.; Zhang, M.; Zhang, J.; Han, Y. Self-Assembly of Cetyl Trimethylammonium Bromide in Ethanol-Water Mixtures. *Front. Chem. China* **2006**, *1* (4), 438–442.
- (121) Robert, G. L. *The Aqueous Phase Behavior of Surfactants*; Academic Press, London, 1996.
- (122) Rosevear, F. B. The Microscopy of the Liquid Crystalline Neat and Middle Phases of Soaps and Synthetic Detergents. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1954**, *31* (12), 628–639.
- (123) Nardello, V.; Caron, L.; Aubry, J.-M.; Bouttemy, S.; Wirth, T.; Saha-Möller Chantou, R.; Adam, W. Reactivity, Chemoselectivity, and Diastereoselectivity of the Oxyfunctionalization of Chiral Allylic Alcohols and Derivatives in Microemulsions: Comparison of the Chemical Oxidation by the Hydrogen Peroxide/Sodium Molybdate System with the Photooxygenation. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (34), 10692–10700.
- (124) Hong, B.; Leclercq, L.; Collinet-Fressancourt, M.; Lai, J.; Bauduin, P.; Aubry, J.-M.; Nardello-Rataj, V. Synergy between Bis(Dimethyldioctylammonium) Molybdate and Tetraethylene

- Glycol Monoethyl Ether: A Winning Combination for Interfacial Catalysis in Thermo-Controlled and Switchable Microemulsions. *J. Mol. Catal. Chem.* **2015**, *397*, 142–149.
- (125) Vasylyev, M. V.; Neumann, R. New Heterogeneous Polyoxometalate Based Mesoporous Catalysts for Hydrogen Peroxide Mediated Oxidation Reactions. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (3), 884–890.
- (126) Yang, Y.; Lv, G.; Deng, L.; Lu, B.; Li, J.; Zhang, J.; Shi, J.; Du, S. Ultra-Deep Desulfurization of Diesel Fuel via Selective Adsorption over Modified Activated Carbon Assisted by Pre-Oxidation. *J. Clean. Prod.* **2017**, *161*, 422–430.
- (127) Kaur, J.; Kozhevnikov, I. V. Polyoxometalate-Catalysed Epoxidation of Propylene with Hydrogen Peroxide: Microemulsion versus Biphasic Process. *Catal. Commun.* **2004**, *5* (11), 709–713.
- (128) Wilkinson, F.; Helman, W. P.; Ross, A. B. Rate Constants for the Decay and Reactions of the Lowest Electronically Excited Singlet State of Molecular Oxygen in Solution. An Expanded and Revised Compilation. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1995**, *24* (Copyright (C) 2015 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.), 663–1021.
- (129) Brown, W.; Foote, C.; Iverson, B.; Anslyn, E. *Organic Chemistry*; Cengage Learning, 2008.
- (130) Ohlin, C. A.; Villa, E. M.; Fettingner, J. C.; Casey, W. H. Distinctly Different Reactivities of Two Similar Polyoxoniobates with Hydrogen Peroxide. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47* (43), 8251–8254.
- (131) Neuenschwander, U.; Hermans, I. The Conformations of Cyclooctene: Consequences for Epoxidation Chemistry. *J. Org. Chem.* **2011**, *76* (24), 10236–10240.
- (132) Chen, C.; Yuan, H.; Wang, H.; Yao, Y.; Ma, W.; Chen, J.; Hou, Z. Highly Efficient Epoxidation of Allylic Alcohols with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Peroxonioabate-Based Ionic Liquids. *ACS Catal.* **2016**, *6* (5), 3354–3364.
- (133) Borde, C.; Nardello, V.; Wattebled, L.; Laschewsky, A.; Aubry, J.-M. A Gemini Amphiphilic Phase Transfer Catalyst for Dark Singlet Oxygenation. *J. Phys. Org. Chem.* **2008**, *21* (7–8), 652–658.
- (134) Amanchi, S. R.; Khenkin, A. M.; Diskin-Posner, Y.; Neumann, R. Bismuth-Substituted “Sandwich” Type Polyoxometalate Catalyst for Activation of Peroxide: Umpolung of the Peroxo Intermediate and Change of Chemoselectivity. *ACS Catal.* **2015**, *5* (6), 3336–3341.
- (135) Nardello, V.; Aubry, J.-M.; De Vos, D. E.; Neumann, R.; Adam, W.; Zhang, R.; ten Elshof, J. E.; Witte, P. T.; Alsters, P. L. Inorganic Compounds and Materials as Catalysts for Oxidations with Aqueous Hydrogen Peroxide. *J. Mol. Catal. Chem.* **2006**, *251* (1–2), 185–193.
- (136) Vert, M.; Doi, Y.; Hellwich, K.-H.; Hess, M.; Hodge, P.; Kubisa, P.; Rinaudo, M.; Schué, F. Terminology for Biorelated Polymers and Applications (IUPAC Recommendations 2012). *Pure Appl. Chem.* **2012**, *84* (2), 377–410.
- (137) Lévesque, F.; Seeberger, P. H. Highly Efficient Continuous Flow Reactions Using Singlet Oxygen as a “Green” Reagent. *Org. Lett.* **2011**, *13* (19), 5008–5011.

Chapitre III.

Systèmes colloïdaux auto-assemblés : de la
« catalyse assistée de Pickering » à la conception
de nanoparticules hybrides cœur-écorce

1 Introduction

De nos jours, l'un des grands défis de la chimie est l'auto-assemblage de composés inorganiques et organiques dans des architectures hybrides bien définies, permettant de combiner les propriétés des blocs de construction.¹⁻⁷ La fabrication d'assemblages supramoléculaires macroscopiques (MSAs) constitue une méthodologie prometteuse pour l'obtention de nouveaux matériaux fonctionnels.⁸ Cette approche implique des blocs de construction de dimension micrométrique (*e.g.*, des hydrogels ou des matériaux rigides) plutôt que des blocs de taille moléculaire, classiquement utilisés en chimie supramoléculaire.⁹⁻¹⁴ En revanche, en se plaçant à l'échelle colloïdale (allant de quelques nanomètres à environ un micron), il est possible de relier des molécules à des MSAs via le concept de tectonique colloïdale conduisant à la construction hiérarchique de grandes structures colloïdales à partir de blocs de construction moléculaire.¹⁵ Ces molécules ont été appelées tectons,^{16,17} un terme dérivé du grec ancien *Tektōn* signifiant « constructeur », alors que le terme « tectonique colloïdale », défini par Leclercq en 2018, fait référence aux processus de construction itératifs conduisant à des systèmes (supra)colloïdaux à partir de sous-unités tectoniques (**Figure 1**).¹⁵ Le processus d'assemblage est basé sur une reconnaissance moléculaire s'opérant au niveau de tectons complémentaires, offrant une variété infinie de systèmes colloïdaux réversibles aux propriétés prévisibles, polyvalentes et commutables. Comme c'est souvent le cas, l'immensité et la complexité de la nature offrent de nombreuses motivations et sources d'inspiration pour les scientifiques. La tectonique colloïdale n'échappe pas à cette réalité : la nature utilise déjà ce concept pour obtenir des structures colloïdales supramoléculaires (*e.g.* « micelles » de caséines).

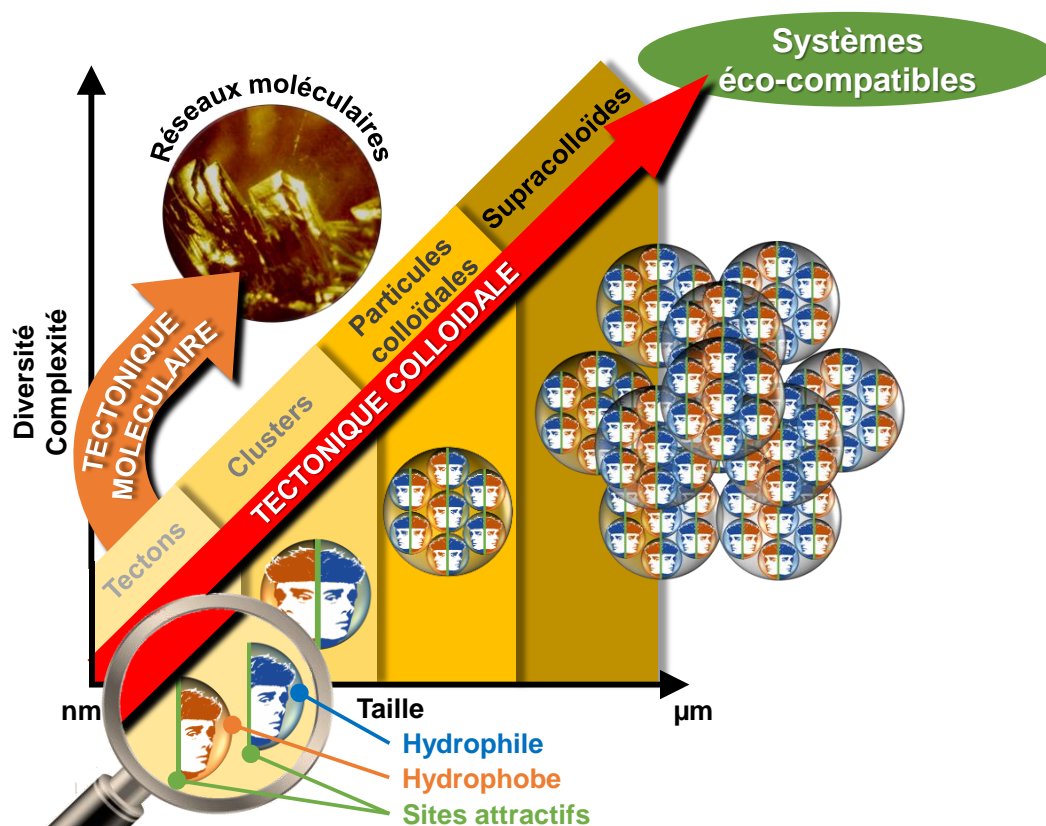


Figure 1. La tectonique colloïdale : des tectons à l'ingénierie moléculaire et colloïdale, applications aux nano- et microsystèmes catalytiques.¹⁵

Dans cette optique, l'ingénierie colloïdale de nanoparticules apparaît comme une stratégie très prometteuse pour fournir des systèmes, prévisibles et réversibles, pouvant être utiles en catalyse, en pharmacie, en médecine, en cosmétique, etc.¹⁵ Ces systèmes peuvent être facilement obtenus en utilisant les effets solvophobes comme force motrice d'auto-assemblage entre les tectons.¹⁵ En conséquence, le choix des tectons est crucial pour assurer la prévisibilité des NPs résultantes.¹⁵

En 2013, notre groupe a exploré et élargi le champ d'application du concept d'émulsion catalytique de Pickering au milieu sans solvant, tout en répondant au mieux aux principes de la Chimie Verte, en utilisant des cyclodextrines.¹⁸ Pour rappel, les cyclodextrines (CDs) sont des molécules hôtes biosourcées, composées de résidus de glucose, possédant des structures particulières, en forme de cônes tronqués, avec une cavité hydrophobe et une surface hydrophile, permettant la formation de complexes d'inclusion (CIs) avec une grande variété d'hôtes hydrophobes.^{19,20} La formation de ces émulsions de Pickering repose sur le mélange biphasique de divers substrats liquides et d'eau en présence de cyclodextrines, par l'intermédiaire des interactions hôte-invité entre les CDs et les molécules du substrat (tectons « hydrophiles » et « hydrophobes ») conduisant à la formation de complexes d'inclusion insolubles et amphiphiles avec le substrat, qui forment spontanément des NPs de CDs permettant de stabiliser les émulsions (**Figure 2**).¹⁸

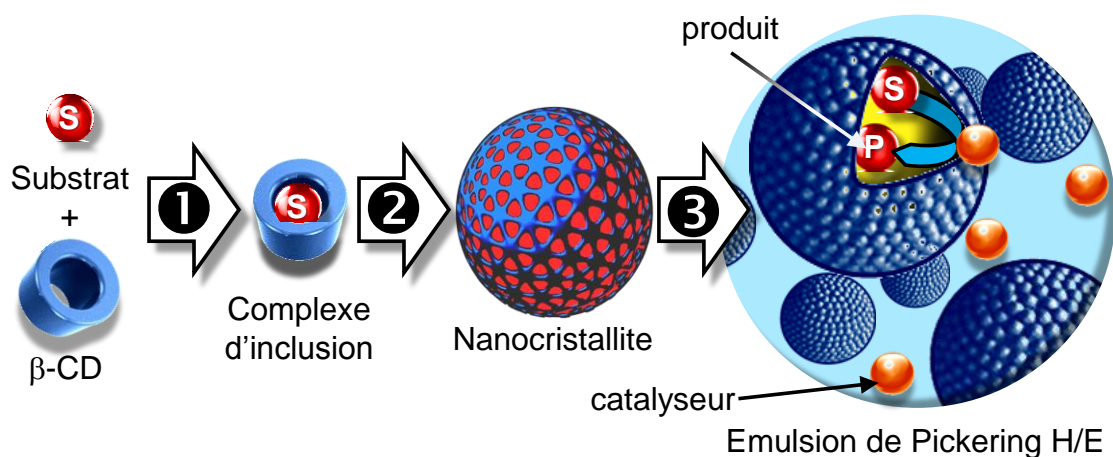


Figure 2. Principe de la combinaison CD/substrat pour la réalisation d'un système PAC (*Pickering-Assisted Catalysis*): (1) Formation de complexes d'inclusion; (2) Formation de nanocristallites; (3) Formation d'une émulsion de Pickering H/E à base de nanocristallites, où le catalyseur est en phase aqueuse (homogène).²¹

De telles émulsions, en combinaison avec le catalyseur homogène, $[\text{Na}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$, se sont révélées être des milieux réactionnels compétitifs, présentant de bons rendements et de bonnes sélectivités, pour l'oxydation des oléfines, des organosulfures et des alcools, à l'aide de H_2O_2 .¹⁸ D'autre part, ces émulsions catalytiques combinent les avantages de la catalyse hétérogène et biphasique sans leurs inconvénients (*e.g.* lixiviation du catalyseur, temps de séparation), en permettant une séparation facile des produits et du catalyseur, par simple centrifugation ou chauffage. Mieux encore, ces systèmes sont polyvalents en fonction de la nature du substrat (solide ou liquide), et respectueux de l'environnement, car ils ne nécessitent aucun solvant organique (sauf lorsque le substrat est solide), aucun catalyseur de transfert de phase et ne génèrent pas de déchets.¹⁸

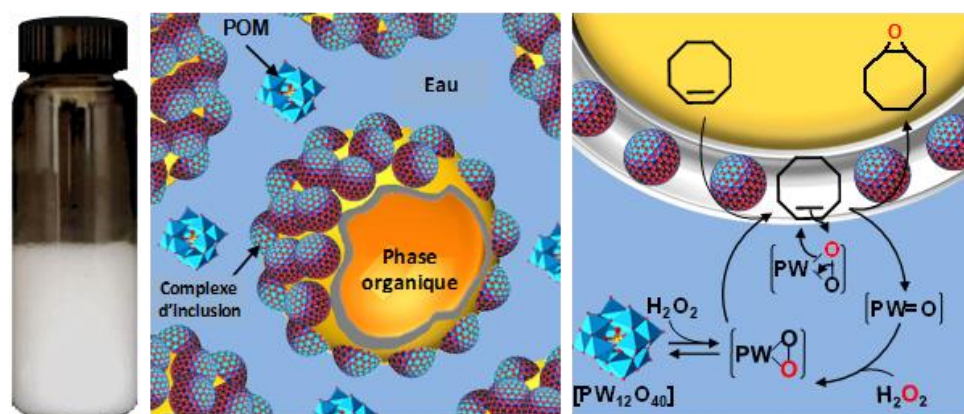


Figure 3. Mécanisme proposé pour l'oxydation catalytique dans l'émulsion de Pickering du système cyclooctène/eau/ β -CD.¹⁸

Initialement, ces milieux réactionnels ont été classés dans la catégorie des PACs (*Pickering-Assisted Catalysis*),²¹ car le catalyseur était supposé se trouver dans la phase aqueuse (Figure 3),¹⁸ contrairement aux systèmes en catalyse interfaciale de Pickering (PIC),²¹ utilisant des NPs catalytiques auto-assemblées à base de POMs amphiphiles (e.g., $[\text{C}_{12}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$).^{22,23} Cependant, dans des conditions similaires, le système PAC présente une plus grande efficacité que le système PIC. A titre d'exemple, notre groupe a reporté des TOF_0 de 236 et 35 h^{-1} pour l'époxydation du cyclohexène en systèmes PAC et PIC respectivement, ce-dernier nécessitant par ailleurs un co-catalyseur acide (H_2PO_4^-).^{18,22} L'activité catalytique particulièrement efficace et les travaux récents du groupe de Stoddart (lauréat du prix Nobel de chimie en 2016, pour ses travaux sur la « conception et la synthèse de machines moléculaires »)²⁴, nous ont amenés à reconsidérer le système PAC. En effet, bien que la complexation des hôtes hydrophiles par les CDs soit considérée comme peu probable, Wu *et al.*, du groupe de Stoddart, rapportent que l'auto-assemblage entre la β -CD et l'anion $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ est possible, donnant des complexes d'inclusion 1:1 en solution sous forme de structures tubulaires 1D à l'état solide, à travers la formation de liaisons hydrogène ($[\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}]$ et $[\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{Mo}]$).²⁵ Comme la taille de l'anion $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ est sensiblement identique à celle de $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ et que leurs propriétés sont assez semblables, on peut se demander si les particules, constituées par les complexes d'inclusion β -CD/substrat ou β -CD/heptane, ne sont pas en mesure de former, localement, des complexes d'inclusion avec le catalyseur. Dans ce cas, les fortes activités catalytiques seraient expliquées par la présence du catalyseur à la surface des particules stabilisant l'émulsion : le système catalytique serait alors un PIC. Présentement, cette question est restée en suspens depuis 2013 et c'est ce que nous nous sommes attachés à élucider.

On se propose donc, dans ce chapitre 3, de répondre à cette question, qui comme nous le verrons, va nous amener à un nouveau concept de nanoparticules hybrides cœur-écorce. En premier lieu, après quelques généralités sur les cyclodextrines, nous allons nous intéresser à l'étude de la complexation, en solution aqueuse, de la β -CD et de deux POMs à base de tungstène : $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ (Keggin) et $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$ (Dawson). Ensuite, en nous basant sur les émulsions catalytiques de Pickering à base de CDs, développées par notre groupe et initialement classées dans la catégorie des PACs, nous verrons que ces systèmes peuvent être décrits comme une structure cœur-écorce constituée de complexes d'inclusion CD/huile recouverte d'une enveloppe de POMs. Ces systèmes, basés sur les concepts de la tectonique colloïdale,¹⁵ qui constituent une nouvelle classe de matériaux nanostructurés, peuvent jouer un rôle important dans divers processus catalytiques et offrir des solutions durables respectueuses de l'environnement.

2 Généralités sur les cyclodextrines

2.1 Synthèses et caractéristiques

Les cyclodextrines (CDs), aussi appelées *Schardinger dextrans*, sont des molécules d'origine naturelle découvertes en 1891 par le chimiste français Villiers.²⁶ Ce sont des oligosaccharides cycliques, constitués par l'assemblage (au minimum 5) d'unités D(+)-glucopyranose reliées par des liaisons α -(1,4), provenant de la dégradation enzymatique de l'amidon par la cycloglycosyl-transférase (CGTases, EC 2.4.1.19). Cette enzyme est produite par de nombreuses bactéries (*e.g.*, *Micrococcus luteus*, *Klebsiella oxytoca* et *Klebsiella pneumoniae*), en particulier du genre *Bacillus* (*e.g.*, *B. macerans*, *B. circulans* et *B. stearothermophilus*), ainsi que par des *Archaea* (*e.g.*, *Thermococcus spp.*, *Thermococcus kodakaraensis KOD1*).²⁷ Les principaux producteurs de CDs sont Wacker Chemie AG (Allemagne), Roquette Frères (France), Cargill (Etats-Unis) et Ensuiko Sugar Refining (Japon).²⁸

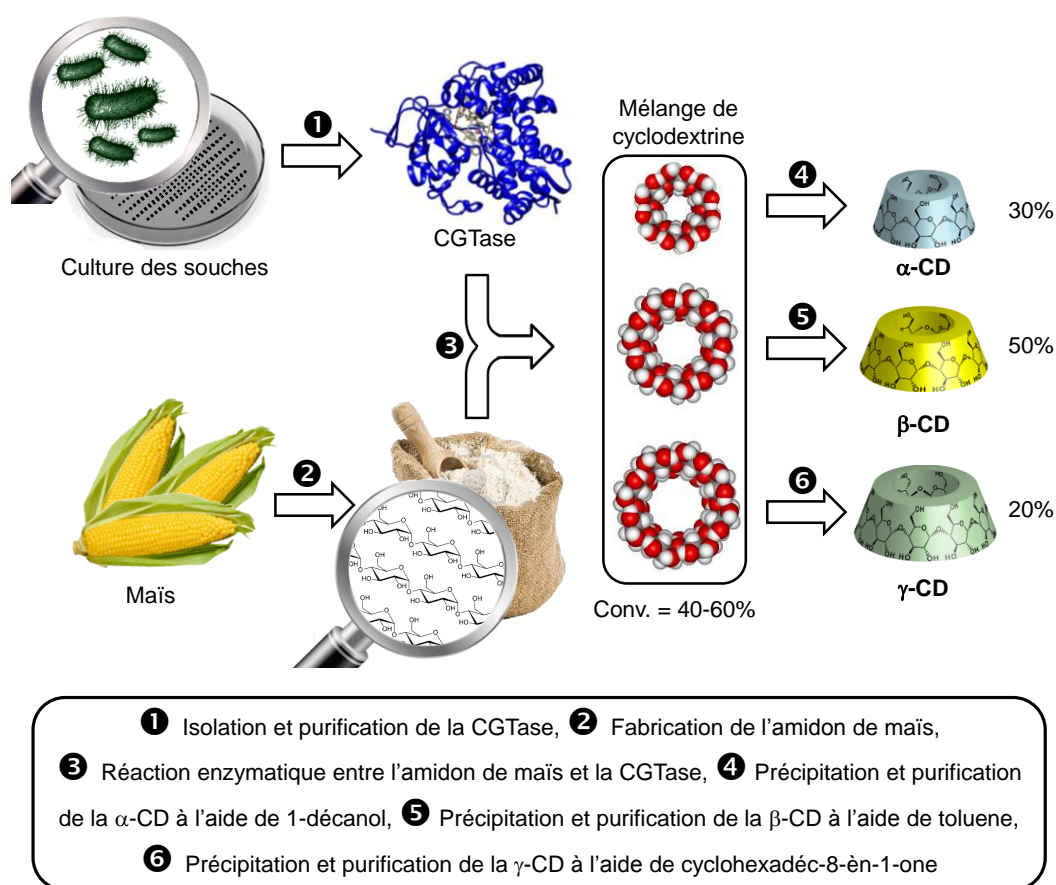


Figure 4. Production enzymatique des cyclodextrines natives à partir de l'amidon de maïs. Adaptée de Leclercq.²⁹

D'un point de vue historique, la synthèse des CDs se déroule en deux étapes (**Figure 4**) : (i) hydrolyse de l'amidon par la CGTase, avec obtention d'un mélange de α -, β -, et γ -CDs, comprenant respectivement 6, 7 et 8 unités de glucose ; (ii) séparation et purification de ces trois CDs natives, par précipitation sélective en formant des complexes d'inclusion (*e.g.*, α -, β -, et γ -CDs cristallisent avec, respectivement, le 1-décanol, le toluène, et le cyclohexadéc-8-èn-1-one). Cependant, ce type de production souffre d'importants coûts d'exploitation à cause des procédés de séparation. Les récentes avancées en génie enzymatique ont permis de réduire les coûts en développant des CGTases plus sélectives envers un type de CD.^{27,29-31}

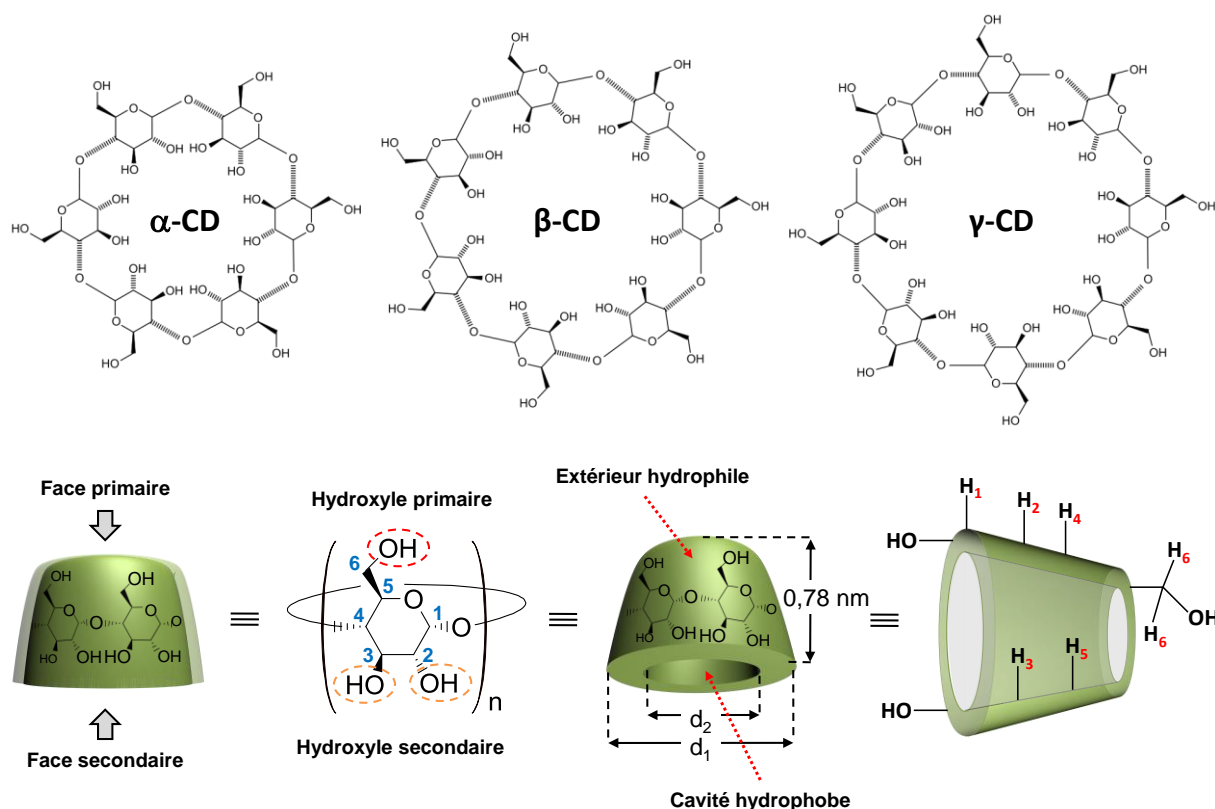


Figure 5. En haut, structure chimique des trois familles de cyclodextrines natives principalement utilisées ou étudiées : les α -, β - et γ -CDs formées respectivement de 6, 7 et 8 chaînons glucopyranose ($C_6H_{10}O_5$) reliés par des liaisons α -(1,4). En bas, représentation schématisée d'une cyclodextrine native. Adaptée de Leclercq.²⁹

Ces trois CD ont des structures similaires (schématisées **Figure 5**) en termes de longueurs de liaison et d'orientations : tous les résidus de glucose étant dans une conformation 4C_1 (chaise).¹⁹ Cet arrangement, en raison du manque de libre rotation au niveau des liaisons entre les unités de glucopyranose, est à l'origine de la forme des CD : torique tronconique, ou plus simplement d'un cône tronqué (ou abat-jour) possédant une cavité centrale, dont les ouvertures sont bordées de groupes hydroxyle (**Figure 5**).³² Les groupes hydroxyle primaires, portés par les carbones C_6 , sont situés du côté étroit (face primaire) et les groupes secondaires, portés par les carbones C_2 et C_3 , du côté le plus large (face secondaire). De plus, selon la numérotation communément employée dans la chimie des sucres, les protons H_3 et H_5 sont orientés vers l'intérieur de la cavité, tandis que les protons H_1 , H_2 , H_4 et les deux protons H_6 sont dirigés vers l'extérieur (**Figure 5**).

En solution, cette disposition particulière permet une variation de la polarité entre l'extérieur et l'intérieur du cône tronqué, conférant aux CD des propriétés amphiphiles. En effet, les nombreux groupes hydroxyles, primaires et secondaires, permettent à l'extérieur du tore d'être hydrophile. En revanche, la cavité possède un caractère hydrophobe et apolaire, grâce aux protons des chaînes carbonées (*i.e.* H_3 et H_5) et aux oxygènes des liaisons glycosidiques : les doublets non-liants des oxygènes sont dirigés vers l'intérieur de la cavité, augmentant la densité électronique en son sein (prêtant un caractère de base de Lewis)³³. Par conséquent, les CD présentent une bonne solubilité dans l'eau, et sont capables, grâce à cette cavité hydrophobe, de former des complexes d'inclusion en milieu aqueux avec une grande variété de molécules hydrophobes (ou de résidus hydrophobes), avec une sensibilité et une sélectivité notables en fonction de la taille de la cavité. Les dimensions et quelques caractéristiques des trois CD natives sont résumées dans le **Tableau 1**.

Tableau 1. Principales caractéristiques des CDs natives.^{19,29,34}

Cyclodextrine	n	M _w (g.mol ⁻¹)	d ₁ (nm)	d ₂ (nm)	Volume de la cavité (nm ³)	Solubilité dans l'eau (g.L ⁻¹)	Prix (€.kg ⁻¹) ^[a]
α-CD	6	972	1,37	5	0,174	129,5	73
β-CD	7	1135	1,53	6,5	0,262	18,4	48
γ-CD	8	1297	1,69	8,5	0,472	249,2	476

[a] Donné à titre indicatif, le prix dépendant de la pureté.

On remarquera que la β-CD est près de dix fois moins soluble, en solution aqueuse, que les α- et γ-CDs (**Tableau 1**). En effet, toutes les cyclodextrines présentent une ceinture de liaisons hydrogène à l'extérieur du tore (liaisons entre les hydrogènes portés par les C₂ et C₃ de deux unités de glucopyranoses voisines), et il se trouve que cette ceinture est complète chez la β-CD, lui conférant une structure plus rigide, ce qui explique probablement sa plus faible solubilité.³³

Une grande variété de CDs modifiées a été développée pour améliorer la formation de complexes d'inclusion et leurs solubilités : les groupes hydroxyles permettant l'introduction de divers groupements fonctionnels (*e.g.*, par alkylation, hydroxyalkylation, sulfatation, phosphatation, acétylation, amination, estérification, éthérification, etc.).^{19,35,36} Plus de 15 000 dérivés de cyclodextrines ont été reportés, mais seulement quelques fonctionnalisations, telles que l'hydroxypropyle, les dérivés méthylés et sulfobutyles, sont commercialisées et largement utilisées.^{33,35,37}

2.2 Propriétés complexantes

Comme mentionné ci-dessus, les CDs sont des molécules hôtes typiques, qui peuvent former des complexes d'inclusion avec diverses molécules hydrophobes : les molécules invitées peuvent être complètement ou partiellement logées à l'intérieur de la cavité. De plus, la réaction d'inclusion est un processus exothermique (*i.e.* $\Delta H < 0$), et les complexes d'inclusion existent aussi bien à l'état solide qu'en solution.

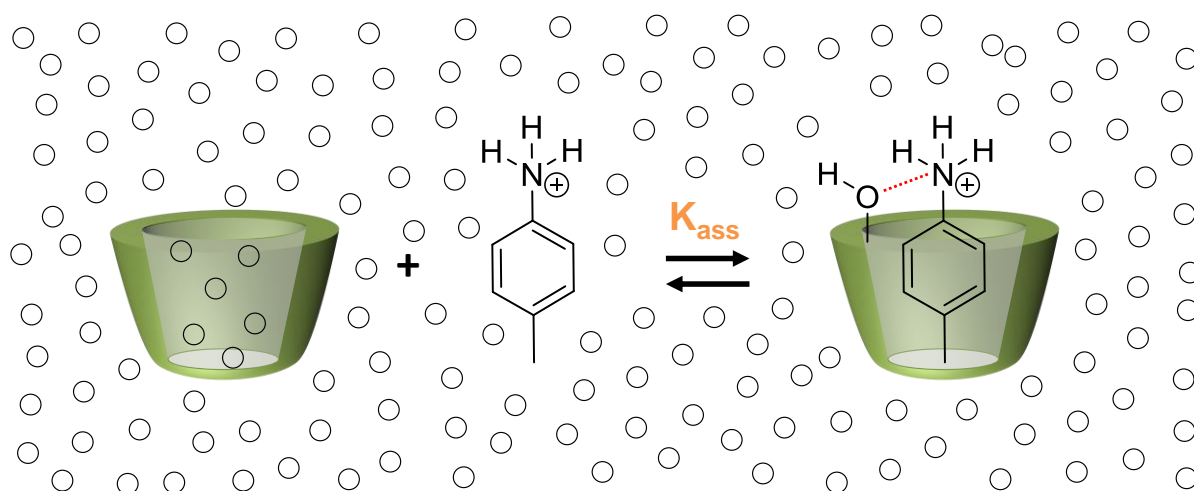


Figure 6. Représentation schématique de la formation d'un complexe d'inclusion entre une CD et le *p*-Toluidine, stabilisé par les alcools primaires de la CD. Les petits cercles représentent les molécules d'eau.

La formation des complexes d'inclusion résulte d'un équilibre d'association/dissociation entre les états libres et complexés, caractérisé par la constante d'équilibre K_{ass} (**Figure 6**). Les forces motrices

de la formation de complexes comprennent la libération d'eau à haute énergie, les effets de solvant, les interactions hydrophobes, les liaisons hydrogène, les interactions de Van der Waals et les interactions dipôle-dipôle.^{19,20,29,33,38} En règle générale, comme l'a déclaré Cramer dans les années 1950, le complexe est stable lorsqu'il existe une complémentarité de taille entre l'invité et la cavité de la cyclodextrine.²⁰ Il est à noter que les fonctions alcools ou la présence de substituants peuvent être utilisées pour maximiser la reconnaissance entre l'invité et la CD (**Figure 6**).³⁸ Par exemple, l'introduction de résidus ioniques sur la CD peut être utilisée pour créer une interaction ionique entre des régions ioniques complémentaires. En d'autres termes, le nombre de sites de liaison de l'hôte CD peut être ajusté en fonction de la structure de l'invité.

Les cyclodextrines, en fonction de la taille respective des molécules hôtes et invitées, sont de plus capables de créer des complexes de stœchiométries différentes selon le type de molécule invitée : plusieurs CDs peuvent complexer la même molécule (il peut s'agir d'une partie différente de la molécule invitée pour chaque CDs) ou plusieurs molécules peuvent être complexées par la même cyclodextrine. Il est d'usage de noter m:n la stœchiométrie du complexe, où m indique le nombre de CDs impliquées et n indique le nombre de molécules complexées. Par ailleurs, les variations autour de ces stœchiométries sont très vastes, les complexes les plus courants étant les 1:1, 2:1 et 1:2,³⁹ mais des complexes d'ordre supérieur existent (*e.g.*, 2:2, 1:3 ou encore 4:5)^{33,40}. Il convient également de mentionner que les CDs peuvent aussi s'auto-associer pour former des agrégats ou des micelles en solution aqueuse.⁴¹ Finalement, une multitude d'équilibres d'inclusion peuvent coexister en solution.

Pour terminer, en se basant sur le principe de Le Chatelier, selon lequel un système thermodynamique en équilibre soumis à une perturbation tend toujours à s'opposer à celle-ci, les complexes d'inclusion peuvent être facilement dissociés par complexation préférentielle (*i.e.* compétition entre différents invités), par ultrasons ou par chauffage.⁴²

2.3 Applications des cyclodextrines

Bien qu'elles soient connues depuis 127 ans, les cyclodextrines n'ont vraiment pris leur essor que dans les années 1980 avec les premières applications industrielles pharmaceutiques, alimentaires et en chromatographie.²⁰ De nos jours, les applications des CDs se rencontrent dans pratiquement tous les secteurs de l'industrie, mais plus particulièrement dans les cosmétiques et les soins personnels (*e.g.*, réduction des irritations cutanées, émulsifiants, réduction des odeurs indésirables, protection et relargage progressif par microencapsulation de certains parfums, arômes, colorants ou vitamines)^{19,43-46}, dans l'alimentaire (*e.g.*, exhausteur de goût, encapsulation d'arômes, « antioxydants », émulsifiants),⁴⁶⁻⁵⁰ dans les textiles (*e.g.*, teinture, capture des polluants dans les masques médicaux, relargage contrôlé de parfums dans les adoucissants, les textiles intelligents avec l'encapsulation d'actifs : biocides, agents amincissants, etc.),^{29,51-55} dans la pharmacie et la biomédecine (*e.g.*, excipient, agents complexants, médicaments à libération contrôlée),^{45,56-60} dans l'agrochimie (*e.g.*, augmentation de l'efficacité des pesticides, solidification de phases liquides),⁶¹⁻⁶⁴ dans la biotechnologie (*e.g.*, nanoéponge, accroissement de la biodisponibilité, augmentation de l'activité enzymatique)⁶⁵⁻⁶⁹, dans l'analytique (*e.g.*, phase stationnaire chirale, séparation énantiomérique, capteurs)^{20,70-73}, et dans la catalyse (*e.g.*, émulsion de Pickering, agent de transfert de phase, synthèses asymétriques)^{18,74-78}. La recherche sur les CDs est également très active dans des domaines variés, tels que les colles et adhésifs,^{79,80} les membranes,^{45,81} et le secteur des emballages⁸²⁻⁸⁵. Les deux exemples d'application des CDs, les plus connus du grand public, sont le

Febreze® (déodorisant d'intérieur et textile), dont l'agent actif est la hydroxypropyl- β -cyclodextrine (HP- β -CD), et les Nicorette® (gomme à mâcher pour le sevrage tabagique), où la libération contrôlée de nicotine se produit par l'utilisation de complexes β -CD/nicotine. Pour plus de détails sur les utilisations industrielles des CDs et une liste exhaustive d'exemples, nous recommandons de lire l'excellent chapitre 1, du livre *Cyclodextrin Fundamentals, Reactivity and Analysis* rédigé par Crini *et al.*^{32,37}

Les principales raisons de la popularité des CDs sont les suivantes : (i) elles possèdent des propriétés d'encapsulation (la grande majorité des applications chimiques et biologiques reposant sur leurs capacités à former des complexes d'inclusion) et sont hydrosolubles ;^{19,20,32,33,61,86-89} (ii) elles sont produites à partir d'une matière première renouvelable (*i.e.* l'amidon) ;^{19,20,32} (iii) leurs préparations utilisent uniquement des technologies enzymatiques respectueuses de l'environnement ;^{27,29-31} (iv) elles sont relativement peu coûteuses et produites en grandes quantités (milliers de tonnes par an) ;³³ (v) leurs fonctionnalisations sont relativement faciles ;³⁶ (vi) elles sont biocompatibles et relativement peu toxiques (sauf à très hautes doses pour l'être humain) ;⁹⁰⁻⁹² (vii) elles sont biodégradables (*e.g.* 82 % de biodégradation de la β -CD en 28 jours)⁹³.

Enfin, il convient de noter qu'avec une moyenne de 8 articles et 6,9 demandes de brevet par jour en 2017, les cyclodextrines font toujours l'objet d'une recherche et d'un développement intensifs.

3 Etude des complexes d'inclusion des cyclodextrines avec les POMs

3.1 Méthode de détermination

Le domaine de la chimie supramoléculaire n'a cessé de croître depuis ses modestes débuts en 1960-1970 avec les travaux pionniers de Pedersen, Lehn et Cram, pour lesquels ils reçurent un prix Nobel en 1987.⁹⁴⁻⁹⁶ L'un des problèmes fondamentaux de la chimie supramoléculaire a toujours été l'analyse quantitative des interactions intermoléculaires. L'approche la plus commune pour résoudre ce problème est la méthode de titration supramoléculaire. Pour cela, un composant (invité) est ajouté progressivement au système (hôte) tout en surveillant une propriété physique sensible aux interactions supramoléculaires, telles que le déplacement chimique (RMN) ou la longueur d'onde d'absorption (UV). Les informations obtenues sont ensuite comparées et ajustées à différents modèles de complexation (1:1, 1:2, 2:1, etc.) pour obtenir le(s) type(s) de complexe(s) formé(s) et la(les) constante(s) d'association(s) associée(s).

3.1.1 Détermination des constantes d'associations

La revue de Thordarson⁹⁷ présente les avantages et inconvénients, ainsi que les équations spécifiques pour les principales méthodes de titration (*i.e.* UV-Vis, fluorescence, calorimétrie, RMN ¹H). On présentera ici seulement le système le plus simple, 1:1, pour un titrage par RMN ¹H (adapté pour les systèmes ayant des constantes d'association inférieures à 10⁵ M⁻¹)⁹⁷. La formation d'un complexe d'inclusion 1:1, impliquant une molécule hôte (la cyclodextrine) et un invité, est décrite par :



La constante d'association du complexe ($K_{1:1}$) s'écrit alors :

$$K_{1:1} = \frac{[HG]}{[H][G]} \quad \text{Eq. 2}$$

où [HG] représente la concentration en complexe, [H] et [G] représentent quant à eux les concentrations en hôte et invité libres dans le milieu.

Le bilan de matière de la réaction de complexation (**Eq. 1**) permet d'obtenir les **Eqs. 3 et 4**.

$$[H]_0 = [H] + [HG] \quad \text{Eq. 3}$$

$$[G]_0 = [G] + [HG] \quad \text{Eq. 4}$$

Cependant, il est impossible de mesurer [HG] (ou [H] et [G]) par des expériences supramoléculaires, bien que ces valeurs soient indispensables pour déterminer $K_{1:1}$ selon **Eq. 2**. Le modèle mathématique utilisé pour obtenir la constante d'association est généralement élaboré en prenant en compte, que la variation de la propriété physique sensible aux interactions supramoléculaires (ΔY) est corrélée à la concentration du complexe [HG], ou dans certains cas, de l'hôte [H] ou de l'invité [G]. Dans le cas de la RMN ¹H, celui-ci est le déplacement chimique (δ), qui peut être décrit selon **Eq. 5**, comme la somme des composants individuels en fonction de leurs fractions molaires respectives (X_a , défini comme : $X_a = [A]/[A]_0$).

$$\delta = \delta_H X_H + \delta_G X_G + \delta_{HG} X_{HG} \quad \text{Eq. 5}$$

La notion de fraction molaire est particulièrement utile, car lorsqu'on la combine avec **Eqs. 3 et 4**, et la constante d'association $K_{1:1}$ de **Eq. 2**, on obtient **Eq. 6**.

$$X_{HG} = \frac{K_{1:1}[G]}{1 + K_{1:1}[G]} \quad \text{Eq. 6}$$

Cette équation décrit l'isotherme de complexation pour un système 1:1, sous la forme d'une relation hyperbolique entre X_{HG} et la concentration d'invité libre ($[G]$). Malheureusement, la concentration en invité libre $[G]$ ne peut généralement pas être mesurée directement (comme on l'a vu plus haut). Toutefois, il existe deux solutions alternatives pour résoudre ce problème, qui aboutissent toutes deux à des équations du second degré ne contenant que les concentrations initiales en hôte et en invité ($[H]_0$ et $[G]_0$) et la constante d'association constante ($K_{1:1}$) comme inconnues. Dans la première approche, on commence par se rendre compte que puisque $X_{HG} = [HG]/[H]_0$, **Eq. 6** peut également s'écrire $[HG] = [H]_0 K_{1:1} [G] / (1 + K_{1:1} [G])$, qui après insertion dans **Eq. 4**, donne $[G]_0 = [G] + [H]_0 K_{1:1} [G] / (1 + K_{1:1} [G])$. En réarrangeant, on obtient l'équation quadratique (**Eq. 7**) qui n'a qu'une solution réelle pertinente selon **Eq. 8**.^{97,98}

$$[G]^2 - [G] \left([G]_0 - [H]_0 - \frac{1}{K_{1:1}} \right) - \frac{[G]_0}{K_{1:1}} = 0 \quad \text{Eq. 7}$$

$$[G] = \frac{1}{2} \left[\left([G]_0 - [H]_0 - \frac{1}{K_{1:1}} \right) + \sqrt{\left([G]_0 - [H]_0 - \frac{1}{K_{1:1}} \right)^2 + 4 \frac{[G]_0}{K_{1:1}}} \right] \quad \text{Eq. 8}$$

Dans la seconde, en isolant respectivement $[H]$ et $[G]$ des **Eqs. 3 et 4**, pour les réinjecter dans **Eq. 2**, on arrive à l'équation quadratique suivante, **Eq. 9**, dont la solution correspondante est **Eq. 10**.

$$[HG]^2 - [HG] \left([G]_0 + [H]_0 + \frac{1}{K_{1:1}} \right) - [G]_0 [H]_0 = 0 \quad \text{Eq. 9}$$

$$[HG] = \frac{1}{2} \left[\left([G]_0 + [H]_0 + \frac{1}{K_{1:1}} \right) - \sqrt{\left([G]_0 + [H]_0 + \frac{1}{K_{1:1}} \right)^2 - 4 [G]_0 [H]_0} \right] \quad \text{Eq. 10}$$

L'intérêt de cette expression ne doit pas être sous-estimé, car on peut maintenant développer des solutions à **Eq. 5**, qui nécessitent uniquement la connaissance des concentrations initiales en hôte et en invité ($[H]_0$ et $[G]_0$), de la constante d'association ($K_{1:1}$) et du déplacement chimique (δ), qui change ($\Delta\delta$) au cours du titrage. Si on suppose que l'un des composants est « silencieux » (*i.e.* qu'il ne possède pas de déplacement chimique, par exemple une molécule inorganique), en prenant par exemple l'invité $[G]$, on peut simplifier **Eq. 5** pour obtenir :

$$\Delta\delta = \delta_{\Delta HG} \left(\frac{[HG]}{[H]_0} \right) \quad \text{Eq. 11}$$

où $\Delta\delta = \delta - \delta_H$ et $\delta_{\Delta HG} = \delta_{HG} - \delta_H$. Il doit être noté que même si l'un des composants n'est pas « silencieux », la complexité des analyses ne varie quasiment pas.

En utilisant $[HG]$ de **Eq. 10** pour l'injecter dans **Eq. 11**, il est maintenant possible d'exprimer la variation de la constante physique ($\Delta\delta$) observée lors du titrage supramoléculaire en fonction de deux constantes connues ($[H]_0$ et $[G]_0$) et deux constantes inconnues ($K_{1:1}$ et $\delta_{\Delta HG}$). En pratique, ces deux paramètres inconnus ($K_{1:1}$ et $\delta_{\Delta HG}$) sont obtenus par régression non linéaire des données obtenues, à l'aide de programmes informatiques utilisant divers algorithmes, afin de calculer

$\Delta\delta_{\text{théorique}}$ (Eq. 11) et le comparer au $\Delta\delta_{\text{expérimentale}}$, puis faire varier $K_{1:1}$ et $\delta_{\Delta\text{HG}}$ jusqu'à obtenir une bonne corrélation avec les données expérimentales.

D'autres méthodes de calculs existent : les vieux livres et anciennes publications regorgent d'exemples sur la façon de simplifier ou de transformer certaines des expressions et équations ci-dessus en équations linéaires ($y = a + bx$). Elles permettent par représentation graphique (*i.e.* un simple tracé) d'obtenir K_a et d'autres paramètres d'intérêt à l'aide du coefficient directeur de la droite ou de son ordonnée à l'origine. Celles-ci comprennent la populaire méthode de Benesi-Hildebrand,⁹⁹ la représentation de Hanes-Woolf,¹⁰⁰ ou le tracé de Scatchard.¹⁰¹ Toutefois, l'utilisation de ces transformations linéaires pose deux problèmes qui rendent leur utilisation très discutable : (i) elles violent certaines des hypothèses fondamentales de la régression linéaire en faussant l'erreur expérimentale,¹⁰² et (ii) elles impliquent fréquemment l'utilisation d'hypothèses et raccourcis pouvant fausser les résultats, tels que supposer que $[G] \approx [G]_0$ (*i.e.* l'invité est en excès important) ou que $\delta_{\text{HG}} = \delta_{\text{en fin du titrage}}$ (*i.e.* le complexe est complètement formé à la fin du titrage).⁹⁷ De nos jours, avec la puissance de calcul disponible (ordinateur moderne), ces transformations ne sont plus nécessaires : on leur préfère l'approche par régression non linéaire menant à des solutions plus précises et mathématiquement exactes.

3.1.2 Détermination de la stœchiométrie

L'exécution et l'analyse d'une expérience de titration supramoléculaire dépendent fortement de la connaissance au minimum de la stœchiométrie du ratio de l'hôte et de l'invité, bien qu'on vienne de voir que la titration permet également de déterminer la stœchiométrie du système étudié. Il n'empêche que la connaissance *a priori* de la stœchiométrie hôte-invité permet de résoudre ces casse-têtes bien plus facilement. Il n'existe cependant pas de solution magique. Mais comme le suggère Connors,⁹⁸ un bon point de départ consiste à supposer une stœchiométrie simple (1:1), puis à rechercher d'autres preuves pour étayer ou contredire cette hypothèse. Connors⁹⁸ et Tsukube¹⁰³ répertorient un certain nombre de méthodes possibles pouvant être utilisées, notamment : la méthode des variations continues,¹⁰⁴ la comparaison des constantes de solubilité,¹⁰⁵ la méthode du ratio molaire,^{106,107} la cohérence de la structure complexe hôte-invité (*e.g.* DSC,^{108,109} DRX,^{109,110} étude RMN,¹¹¹ modélisation moléculaire¹¹²), la présence d'un point isobestique (permettant de savoir qu'on a plus d'un type de complexe).^{97,113} Parmi celles-ci, la méthode des variations continues, aussi appelée Job Plot,^{104,113} est la méthode la plus couramment utilisée, depuis plus de 100 ans,¹¹⁴ pour déterminer la stœchiométrie des complexes entre entités chimiques. L'idée derrière cette méthode est assez simple : la concentration d'un complexe H_mG_n ($[H_mG_n]$) est maximale lorsque le rapport $[H]/[G]$ est égal à m/n .^{115,116} Pour ce faire, on fait varier la fraction molaire de l'hôte (X_H) tout en maintenant la concentration totale de l'hôte et de l'invité constante ($[H]_0 + [G]_0 = \text{constante}$). La variation de la constante physique sensible à la formation du complexe hôte-invité ($\Delta\delta$, en RMN ^1H) est suivie, et ensuite multipliée à la fraction molaire X_H , pour être tracée en fonction de la fraction molaire de l'hôte. On obtient alors une courbe avec un maximum à $X_H = m/(m + n)$, qui dans le cas d'un complexe 1:1 ($m = n$) apparaît à $X_H = 0,5$.^{114,117} Le tracé peut également être réalisé en fonction de l'invité.

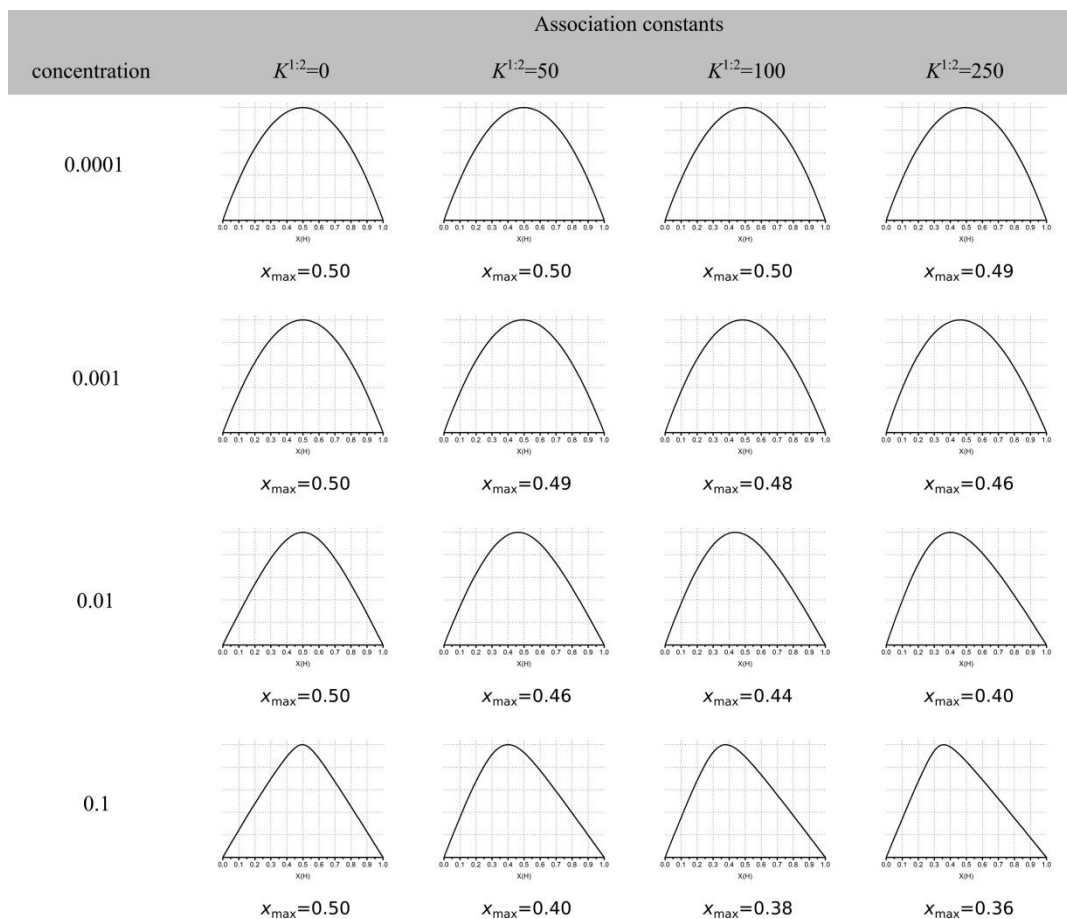


Figure 7. Simulation de Job Plots pour plusieurs cas de stœchiométrie 1:2, sauf pour la seconde colonne ($K_{1:2} = 0$) où on a une stœchiométrie 1:1. Dans tous les cas, $K_{1:1} = 1000 \text{ M}^{-1}$ avec $Y_{\text{HG}} = 1$ et $Y_{\text{HG}_2} = 2$ (modèle additif). La concentration en hôte (M) est indiquée en colonne 1, et les maxima des Job Plots simulés sont représentés par la valeur x_{\max} .¹¹⁴

Les récents travaux de Jurczak *et al.*¹¹⁴ ont cependant remis en cause l'utilisation du Job Plot, menant, du point de vue de Hibbert et Thordarson,¹¹⁷ à la mort de celui-ci. Bien que couramment utilisée, la méthode de Job ne fonctionne bien que lorsqu'il n'y a qu'un seul type de complexe présent (*i.e.* 1:1, 2:1 ou 1:2). Quand il y a plus d'un complexe présent, la méthode de Job devient peu fiable, conduisant souvent à de mauvaises interprétations.^{97,114,117} Cela inclut de nombreuses situations avec des complexes 1:2 ou 2:1, car on a généralement deux formes de complexes (*e.g.*, HG et HG₂). Les simulations réalisées par Jurczak *et al.*¹¹⁴ (**Figure 7**) montrent que si des complexes HG et HG₂ sont formés, le maximum de la courbe ne sera pas à $C_{\text{H}} = 0,33$ (valeur théorique si on a uniquement un complexe 1:2), mais probablement entre 0,33 et 0,5. Selon le système, un décalage du maximum à 0,45 peut déjà indiquer la formation de complexes 1:2 (**Figure 7**).^{114,117} De surcroît, la **Figure 7** montre que le Job Plot est plus sensible au ratio $K_{1:1}/K_{1:2}$ et à la concentration en hôte qu'à la stœchiométrie réelle (même à forte concentration en hôte, 0,01 M), démontrant bien que les Job Plots sont des indicateurs médiocres de la stœchiométrie des complexes hôte-invité en chimie supramoléculaire.¹¹⁷

Suite aux travaux de Jurczak *et al.*,¹¹⁴ il est maintenant clair que les Job Plots ne doivent plus être utilisés comme « standard » pour l'analyse de l'association des systèmes supramoléculaires. Au mieux, selon Hibbert et Thordarson,¹¹⁷ ils peuvent être utilisés comme vérification *a posteriori* : une fois que les constantes d'associations ont été établies avec confiance par titration.

3.2 Complexation des POMs avec les cyclodextrines

3.2.1 Etat de l'art

Les cyclodextrines ont une structure unique avec une cavité hydrophobe et une surface hydrophile permettant la formation de complexes d'inclusion avec une grande variété d'hôtes hydrophobes. En 2012, Izzet *et al.* ont montré qu'en équipant un POM de fragments aromatiques, ce dernier pouvait s'associer à la cavité intérieure hydrophobe des α - et β -CDs via le groupement aromatique.¹¹⁸ Cette approche nécessite toutefois la pré-fonctionnalisation par liaisons covalentes d'un POM, exigence qui limite les possibilités d'application de la méthode, cette méthode n'ayant été reprise que par Wu *et al.* avec des azobenzènes.^{119,120}

En 2015, bien que la complexation des hôtes hydrophiles soit considérée comme peu probable, Wu *et al.* ont démontré que l'auto-assemblage entre les β - et γ -CDs et un polyoxométallate, $[H]_3[PMo_{12}O_{40}]$, est possible à la fois en solution et à l'état solide.²⁵ Le principal moteur de la formation de ces assemblages hybrides est la reconnaissance moléculaire due à la remarquable complémentarité de ces structures moléculaires (taille) et la formation de liaisons hydrogène ($[C-H\cdots O]$ et $[C-H\cdots O=Mo]$) : l'interaction entre le POM et les CDs se produisant via la face primaire des CDs.^{25,121} L'assemblage est cependant différent si on est en solution ou à l'état solide : (i) en solution aqueuse, on a un pré-assemblage entre les β - et γ -CDs et $[H]_3[PMo_{12}O_{40}]$, pour former respectivement des complexes d'inclusions 1:1 et 2:1 (**Tableau 2**) ; (ii) à l'état solide, les complexes préassemblés en solution s'auto-organisent en superstructures tubulaires 1D, linéaires pour la γ -CD et en zigzag pour la β -CD (**Figure 8**), résultant des multiples interactions de liaison hydrogène $[O-H\cdots O]$ entre les deux faces secondaires des CDs.

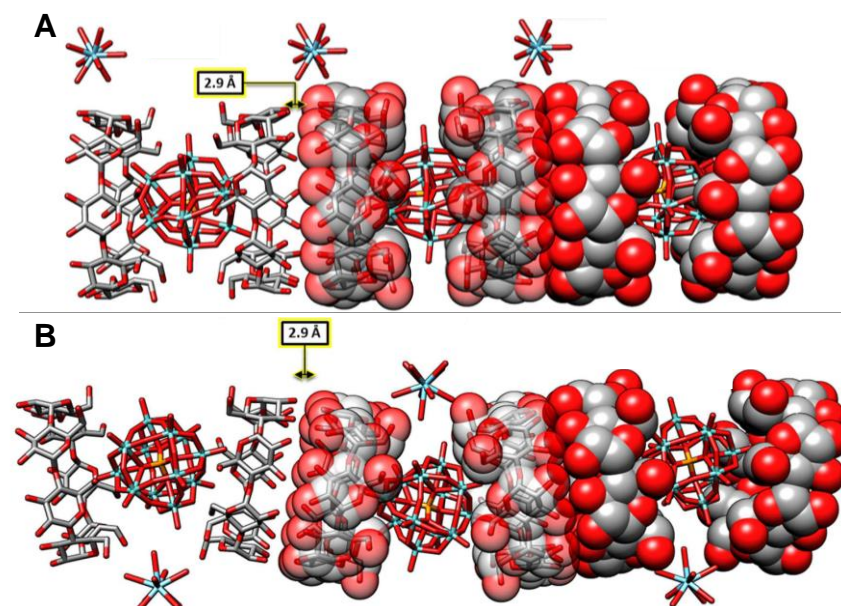


Figure 8. Représentation des superstructures tubulaires 1D à l'état solide : (A) pour la γ -CD et $[H]_3[PMo_{12}O_{40}]$, et (B) pour la β -CD et $[H]_3[PMo_{12}O_{40}]$. Code couleur : Mo, cyan; La, bleu; O, rouge; C, gris; P, orange; H, blanc.²⁵

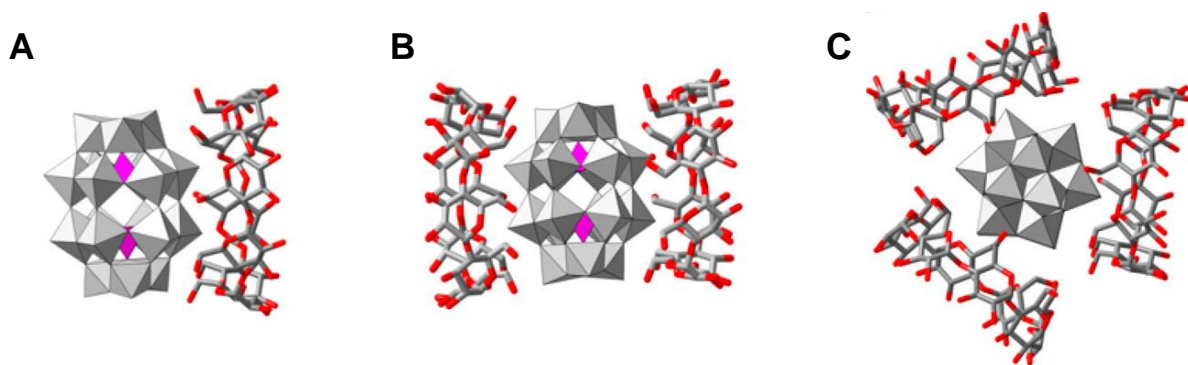
L'une des particularités intéressantes de ces systèmes est que l'encapsulation du POM par les CDs en solution aqueuse permet de conserver en grande partie les propriétés d'oxydoréduction de l'anion $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ (*i.e.* ses propriétés catalytiques), tout en assurant de meilleures stabilisations chimique et électrochimique.²⁵

Tableau 2. Tableau récapitulatif des constantes d'association, issues de la littérature, entre CDs et POMs en solution aqueuse.^{25,122}

POM	Structure	CD	Complexe	$K_{1:1}$ (M^{-1})	$K_{2:1}$ (M^{-1})
$[H]_3[PMo_{12}O_{40}]$	Keggin	β -CD	1:1	$1\,970 \pm 100$	-
$[H]_3[PMo_{12}O_{40}]$	Keggin	γ -CD	2:1	$40\,400 \pm 23\,000$	$1\,180 \pm 130$
$[K]_6[P_2W_{18}O_{62}]$	Dawson	γ -CD	2:1	3 200	370

Par la suite, les études de Fang *et al.*,^{123,124} par ESI-MS, pour la γ -CD avec $[H]_3[PW_{12}O_{40}]$ ou $[H]_4[SiW_{12}O_{40}]$ en solution aqueuse, rapportent la formation de complexes 1:1, 2:1 et 3:1 permettant de stabiliser le POM, sans pour autant réaliser de titration pour connaître la valeur des constantes d'associations en solution.

Il faudra attendre 2017, avec les travaux de Moussawi *et al.* pour voir des études structurales et supramoléculaires poussées sur la complexation entre les POMs et la γ -CD.^{122,125} Dans un premier temps, ils rapportent un système hybride supramoléculaire à trois composants construit à partir d'un processus de reconnaissance spécifique impliquant un POM de type Dawson, $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$, un groupe cationique riche en électrons $[Ta_6Br_{12}(H_2O)_6]^{2+}$, et la γ -CD.¹²² Ce système mène à la formation de matériaux hybrides ordonnés : un hydrogel supramoléculaire en solution aqueuse, et des monocristaux présentant une structure tubulaire 1D à l'état solide (par alternance périodique du cation ditopique $\{Ta_6Br_{12}(H_2O)_6@2(\gamma\text{-CD})\}^{2+}$ et du POM $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$). Au cours de cette étude,¹²² ils montrent qu'à l'état solide, le système γ -CD :POM constitue un système très polyvalent qui donne des agrégats avec une stœchiométrie 1:1, 2:1 et 3:1. De manière surprenante, ces arrangements présentent une caractéristique commune dans laquelle la γ -CD interagit avec les POMs de type Dawson à travers sa face primaire sans inclusion à l'intérieur de la cavité (**Figure 9**), alors qu'en solution, le processus de reconnaissance est principalement dominé par la formation des agrégats 1:1 et 2:1 (**Tableau 2**).

**Figure 9.** Représentation structurale à l'état solide (DRX) des complexes hôte-invité γ -CD : $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$: (A) 1:1, (B) 2:1 et (C) 3:1.¹²²

Dans un second temps, Moussawi *et al.* rapportent la synthèse *one-pot* d'une structure nanoscopique de type oignon (**Figure 10**), notée $[P_2W_{18}O_{62}]@2\gamma\text{-CD}@ \{Mo_{154}\}$, où l'anion $\{Mo_{154}\}$ de forme annulaire contient l'adduit supramoléculaire basé sur l'encapsulation symétrique d'un anion de type Dawson, $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$, par deux unités de γ -CD. Au sein de ce complexe, la structure de la γ -CD est sévèrement déformée pour s'adapter à la forme torique de l'anion $\{Mo_{154}\}$.

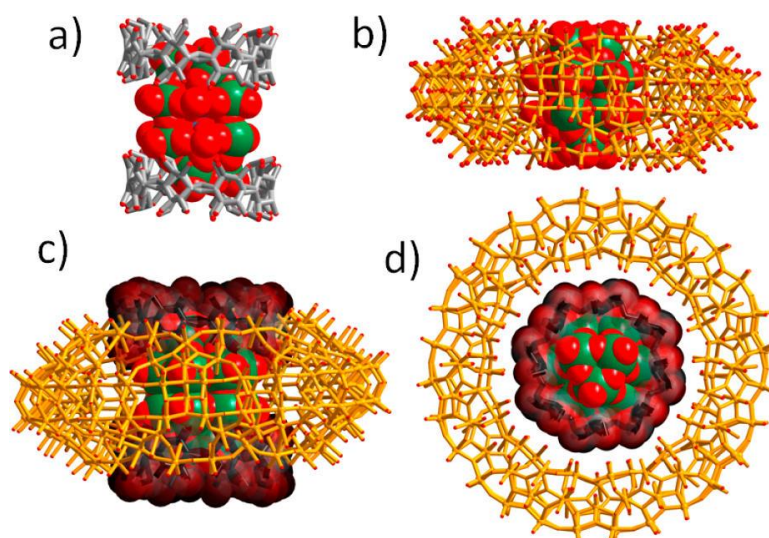


Figure 10. Représentations mixtes du composé supramoléculaire $[P_2W_{18}O_{62}]@2\gamma\text{-CD}@\{Mo_{154}\}$. (a) Mise en évidence de l'adduit interne construit à partir d'un anion de type Dawson, $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$, coiffé de deux $\gamma\text{-CD}$. (b) Représentation montrant l'inclusion profonde du POM de type Dawson dans la grande cavité interne de l'anion en forme d'anneau $\{Mo_{154}\}$. Vue latérale (c) et supérieure (d) de l'adduit supramoléculaire hybride montrant l'organisation hiérarchique entre trois composants avec l'anion $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ au centre (sphères rouge et vert) coiffés par deux $\gamma\text{-CD}$ (bâtonnets et sphères transparentes) encastrés dans le grand tore du $\{Mo_{154}\}$ (bâtons jaunes).¹²⁵

Egalement en 2017, Zhang *et al.* suggèrent que le comportement d'inclusion, résultant des interactions hôte-invité entre $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ et la face primaire des CDs, peut être utilisé pour réguler la chiralité induite des POMs, en modifiant le type de CD ou en introduisant une molécule au sein de la CD.

Tout récemment, Falaise *et al.* ont montré que les POMs de type Lindqvist à base de tungstène et molybdène (*i.e.* $M_6O_{19}^{2-}$ avec $M = Mo^{VI}$ ou W^{VI}) forment des complexes d'inclusions 1:1 avec la $\gamma\text{-CD}$, où l'anion Lindqvist est complètement inséré dans la cavité.¹²⁶ La formation de ce type de complexe permet de stabiliser les ions Lindqvist en solution sur une large gamme de pH (en évitant les réactions de polycondensation), *e.g.* pour $W_6O_{19}^{2-}$ entre pH 1 et 6. Cependant, dans le cas de de l'anion $Nb_6O_{19}^{8-}$, aucune interaction avec la $\gamma\text{-CD}$ n'a été observée en raison de sa forte densité de charge.¹²⁶

3.2.2 Le Keggin : $PW_{12}O_{40}^{3-}$

Le premier type de complexe étudié est celui entre la $\beta\text{-CD}$ et l'anion $PW_{12}O_{40}^{3-}$, un POM de structure Keggin utilisé dans les émulsions de Pickering catalytiques reportées par notre groupe.¹⁸ Il possède une taille et une structure similaire (*i.e.* Keggin) au $PMo_{12}O_{40}^{3-}$ utilisé par Wu *et al.*,²⁵ on s'attend donc au même type d'observation, *i.e.* la formation d'un complexe d'inclusion 1:1.

Nous avons choisi la RMN ^1H comme technique pour étudier les interactions supramoléculaires entre $PW_{12}O_{40}^{3-}$ et la $\beta\text{-CD}$, puisqu'elle s'est révélée particulièrement adaptée pour les systèmes CD/POM,^{25,122} et que les constantes d'association trouvées sont inférieures à 10^5 M^{-1} . De plus, les POMs étudiés étant purement inorganiques (*i.e.* non fonctionnalisés), ils n'ont aucun signal en RMN ^1H (*i.e.* composés « silencieux »), ce qui permet de simplifier les calculs de détermination des constantes (voir **partie 3.1.1**). Les expériences de RMN ^1H visant à déterminer l'interaction entre $PW_{12}O_{40}^{3-}$ et la $\beta\text{-CD}$ ont été réalisées dans D_2O à 25 ° C (**Figure 11**). Il est à noter que la complexation est rapide sur l'échelle de temps de la RMN (*i.e.* association labile) et que les déplacements

chimiques observés sont la moyenne pondérée des déplacements de toutes les espèces présentes (ce qui sera vrai pour tous les systèmes testés dans cette thèse, *i.e.* CD/POM).

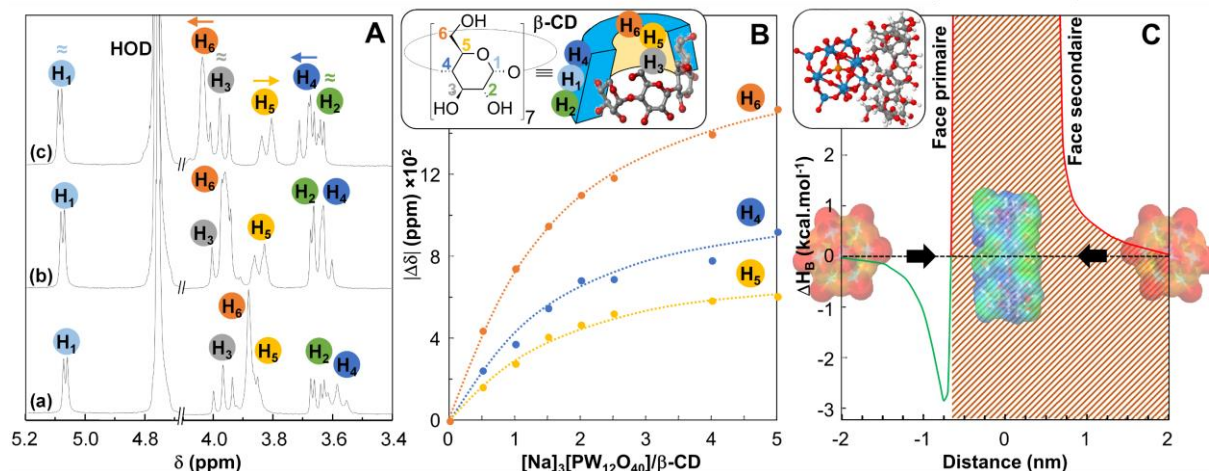


Figure 11. (A) Spectre RMN ^1H partiel dans D_2O à $25\text{ }^\circ\text{C}$ de : (a) $2,5\text{ mM } \beta\text{-CD}$; (b) $2,5\text{ mM } \beta\text{-CD}$ et $2,5\text{ mM } [\text{Na}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$; (c) $2,5\text{ mM } \beta\text{-CD}$ et $12,5\text{ mM } [\text{Na}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$. (B) Profils des titrations par RMN ^1H de H_4 , H_5 et H_6 dans D_2O à $25\text{ }^\circ\text{C}$ pour l'addition de $[\text{Na}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$. Les lignes en pointillés ont été calculées à l'aide d'un modèle hôte-invité 1:1 ($K(\text{H}_6) = 507$, $K(\text{H}_5) = 409$ et $K(\text{H}_4) = 414 \pm 10\text{ M}^{-1}$). L'insert représente la structure de la $\beta\text{-CD}$ avec l'attribution des protons. (C) Energie de liaison (ΔH_B) en fonction de la distance de $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ à partir du centre de la $\beta\text{-CD}$, calculée avec la méthode semi-empirique PM6-COSMO (MOPAC2016TM). L'insert représente la plus stable structure obtenue pour le complexe d'inclusion 1:1, $\beta\text{-CD}:\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, calculée avec PM6-COSMO.¹²⁷

Tout d'abord, comme le montre la **Figure 11.A**, en présence de $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, les déplacements chimiques des protons H_4 et H_6 de la $\beta\text{-CD}$ sont décalés vers les champs forts, tandis que H_5 est déplacé vers les champs faibles. On constate également que les protons H_1 , H_2 et H_3 se sont pas affectés par la présence de $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$. De plus, vu que l'ampleur du déplacement des protons est dans l'ordre suivant : $\text{H}_6 > \text{H}_4 > \text{H}_5$ (*i.e.* les protons proches du côté étroit), on peut en déduire que la complexation se produit via la face primaire avec une inclusion mineure à l'intérieur de la cavité.¹²¹ Ensuite, à partir des données du titrage supramoléculaire par RMN ^1H , diverses régressions non linéaires ont été effectuées en supposant plusieurs modèles de complexation : 1:1, 2:1 (**Tableau 3**). En se basant sur le paramètre de covariance et de l'erreur relative, le meilleur ajustement est observé pour le modèle hôte-invité 1:1 (**Tableau 3**). L'espèce prédominante en solution est donc le complexe 1:1, $\beta\text{-CD}:\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ (comme le suggère également le titrage conductimétrique, **Figure 28** en **partie expérimentale 6.3**). On note également que les valeurs de la constante d'association ($K_{1:1}$) obtenues à partir des courbes de titrage ne sont pas affectées de manière significative par le choix du proton (**Figure 11.B**). Les courbes de titrage individuel sont bien définies et permettent de fixer la valeur de $K_{1:1}$ autour de 450 M^{-1} à $25\text{ }^\circ\text{C}$. Finalement, il convient de noter que toutes ces données sont entièrement étayées par des calculs semi-empiriques (modélisation), seule l'approche par la face primaire permettant des énergies de liaison négatives (**Figure 11.C**). Les deux composants sont maintenus ensemble par des liaisons H, comme cela est généralement admis pour ce type d'arrangement.^{18,121}

Tableau 3. Comparaison des différents modèles hôte-invité, issus de la titration par RMN ^1H , pour l'association de la $\beta\text{-CD}$ (hôte) et de $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ (invité), à l'aide d'un algorithme de fabrication interne et du logiciel *open source* BindFit.^{97,117,128}

POM	Algorithme	Modèle	$K_{1:1}$ (M^{-1}) ^[a]	$K_{2:1}$ (M^{-1}) ^[a]	$\text{RMS}_{\text{total}}$	$\text{Cov}_{\text{totale}}$
$[\text{Na}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$	Interne	1:1	443 ± 10 ^[b]	-	-	-
	BindFit	1:1	426 ± 17	-	$1,66 \cdot 10^{-3}$	$6,30 \cdot 10^{-4}$
	BindFit	2:1	628 ± 162	271 ± 153	$1,92 \cdot 10^{-3}$	$8,48 \cdot 10^{-4}$
$[\text{H}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$	Interne	1:1	958 ± 10 ^[c]	-	-	-
	BindFit	1:1	806 ± 87	-	$1,30 \cdot 10^{-3}$	$4,47 \cdot 10^{-4}$
	BindFit	2:1	$1\ 781 \pm 1\ 410$	$2\ 167 \pm 2\ 265$	$2,41 \cdot 10^{-3}$	$1,49 \cdot 10^{-3}$

[a] Valeur moyenne pour les protons H_6 , H_5 et H_4 . [b] $K(\text{H}_6) = 507$, $K(\text{H}_5) = 409$ et $K(\text{H}_4) = 414 \pm 10 \text{ M}^{-1}$. [c] $K(\text{H}_6) = 1\ 099$, $K(\text{H}_5) = 974$ et $K(\text{H}_4) = 800 \pm 10 \text{ M}^{-1}$.

La forme acide de $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, $[\text{H}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$, a également fait l'objet d'un titrage supramoléculaire par RMN ^1H pour voir si le contre-ion pouvait avoir une influence sur la formation du complexe (**Figure 12**). Comme on peut le voir sur la **Figure 12.gauche**, les protons subissant une variation de déplacement sont les mêmes que pour la forme sodique, ainsi que leurs degrés d'amplitudes ($\text{H}_6 > \text{H}_4 > \text{H}_5$). La complexation, dans le cas de $[\text{H}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$, se produit donc également via la face primaire avec une inclusion mineure à l'intérieur de la cavité.¹²¹ Des calculs pour déterminer la constante d'association ont également été effectués, à partir du titrage supramoléculaire par RMN ^1H . En se basant sur le paramètre de covariance et de l'erreur relative, un meilleur ajustement a aussi été trouvé pour le modèle 1:1 (**Tableau 3**). Il a également été constaté que les valeurs de la constante d'association ($K_{1:1}$) obtenues à partir des courbes de titrage n'étaient pas affectées de manière significative par le proton (**Figure 12.droite**). Les courbes de titrage individuel sont bien définies et permettent de fixer la valeur de $K_{1:1}$ autour de 950 M^{-1} à $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Il n'y a donc pas de différence majeure entre $[\text{H}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ et $[\text{Na}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$, si ce n'est que la constante d'association $K_{1:1}$ de la forme acide est deux fois plus importante de celle de la forme sodique.

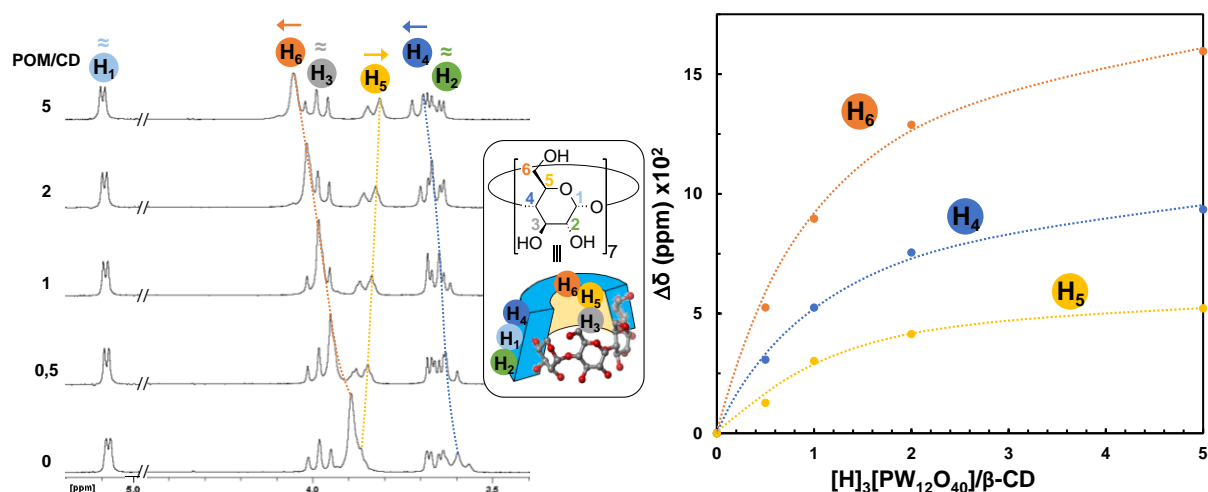


Figure 12. A gauche, spectre RMN ^1H partiel d'une solution de $\beta\text{-CD}$ (2,5 mM) contenant différentes quantités de $[\text{H}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ dans D_2O à $25 \text{ }^\circ\text{C}$, montrant l'effet de la formation d'un complexe d'inclusion sur les signaux H_6 , H_5 et H_4 . L'insert représente la structure de la $\beta\text{-CD}$ avec l'attribution des protons. A droite, les profils des titrations par RMN ^1H de H_4 , H_5 et H_6 dans D_2O à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ pour l'addition de $[\text{H}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$. Les lignes en pointillés ont été calculées à l'aide d'un modèle hôte-invité 1:1 ($K(\text{H}_6) = 1\ 099$, $K(\text{H}_5) = 974$ et $K(\text{H}_4) = 800 \pm 10 \text{ M}^{-1}$).

Pour finir, les Job Plots pour les systèmes $\beta\text{-CD}/[\text{Na}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]]$ et $\beta\text{-CD}/[\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]]$ ont été tracés (**Figure 13**) et utilisés comme vérification *a posteriori*. Dans les deux cas, on obtient un maximum à X_{H} $\approx 0,57$, le maximum se trouvant entre 0,5 (complexe 1:1) et 0,66 (complexe 2:1), cela indiquerait qu'il y aurait à la fois un complexe 1:1 et 2:1 en solution, ce qui n'a pas été corrélé par les expériences de titration. Cette observation vient renforcer l'idée que les Job Plots ne doivent plus être utilisés comme « standard » pour l'analyse de l'association des systèmes supramoléculaires, mais comme indicateurs.^{114,117}

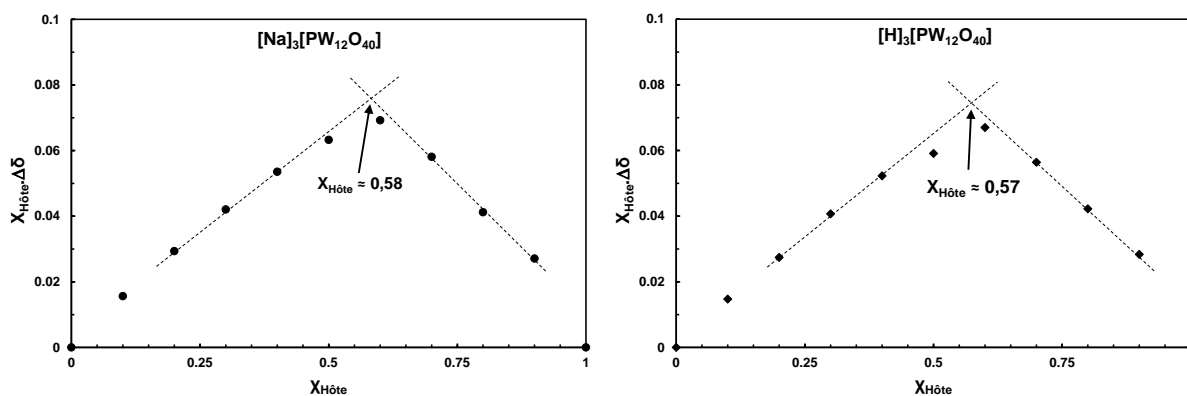


Figure 13. Job Plots pour les systèmes $\beta\text{-CD}/[\text{Na}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]]$ (à gauche) et $\beta\text{-CD}/[\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]]$ (à droite), obtenus par RMN ^1H pour le proton H_6 ($c_{\text{totale}} = 1 \text{ mM}$) dans D_2O à 25°C .

3.2.3 Le Dawson : $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$

La complexation de la $\beta\text{-CD}$ a également été étudiée avec un POM ayant une structure Dawson, le $[\text{H}_6][\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]$. Ce dernier a déjà été étudié avec la $\gamma\text{-CD}$ par Moussawi *et al.*,¹²² montrant la formation de complexes 1:1 et 2:1 en solutions aqueuses ($K_{1:1} = 3\,200 \text{ M}^{-1}$ et $K_{2:1} = 370 \text{ M}^{-1}$). De même que pour $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, l'interaction entre $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$ et la $\beta\text{-CD}$ a été évaluée par RMN ^1H dans D_2O à 25°C (**Figure 14**).

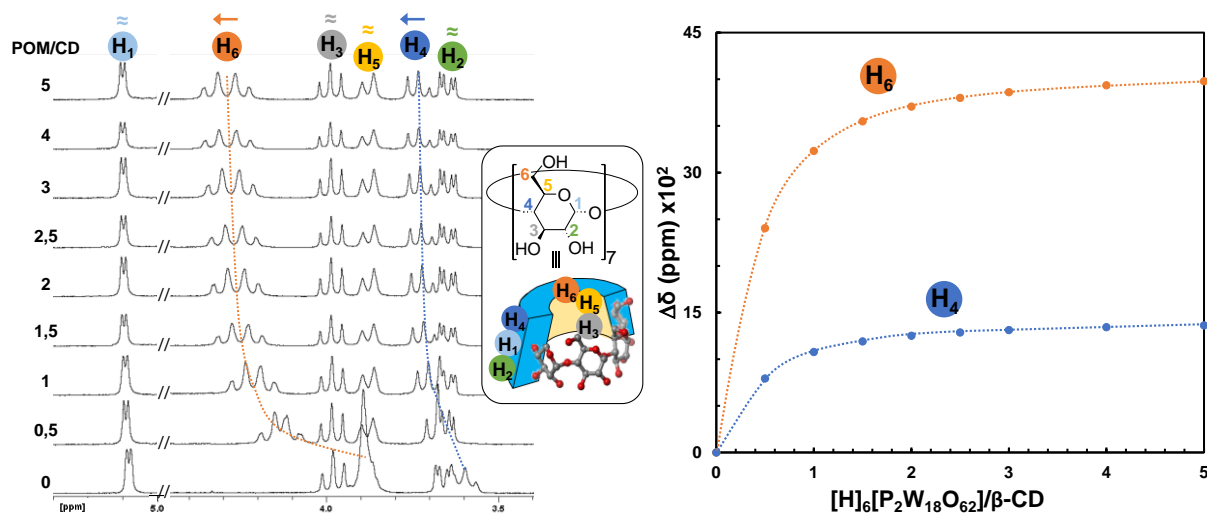


Figure 14. A gauche, spectre RMN ^1H partiel d'une solution de $\beta\text{-CD}$ (2,5 mM) contenant différentes quantités de $[\text{H}_6][\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]$ dans D_2O à 25°C , montrant l'effet de la formation d'un complexe d'inclusion sur les signaux H_6 et H_4 . L'insert représente la structure de la $\beta\text{-CD}$ avec l'attribution des protons. A droite, les profils des titrations par RMN ^1H de H_4 et H_6 dans D_2O à 25°C pour l'addition de $[\text{H}_6][\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]$. Les lignes en pointillés ont été calculées à l'aide d'un modèle hôte-invité 2:1 : $K_{1:1} = 1\,044 \pm 247 \text{ M}^{-1}$ et $K_{2:1} = 833 \pm 202 \text{ M}^{-1}$ ($\text{RMS}_{\text{total}} = 1,42 \cdot 10^{-3}$ et $\text{CoV}_{\text{totale}} = 1,05 \cdot 10^{-4}$).

Les déplacements conséquents des protons H₄ de la face externe et des protons H₆ de la face primaire en présence de P₂W₁₈O₆₂⁶⁻, alors que les autres protons ne sont pas affectés (*i.e.* H₁, H₂, H₃ et H₅), suggèrent que le P₂W₁₈O₆₂⁶⁻ interagit au niveau de la face primaire de la β-CD sans inclusion à l'intérieur de la cavité. C'est le même type d'association que celui déjà reporté pour la γ-CD avec P₂W₁₈O₆₂⁶⁻ (**Figure 9**).^{122,125} A partir du titrage supramoléculaire par RMN ¹H, diverses régressions non linéaires ont été effectuées en supposant plusieurs modèles de complexation : 1:1, 1:2, 2:1 (**Tableau 4**). En se basant sur le paramètre de covariance et de l'erreur relative, le meilleur ajustement a été observé pour le modèle hôte-invité 2:1 (*i.e.* 2(β-CD):P₂W₁₈O₆₂⁶⁻), avec K_{1:1} = 1 044 ± 247 M⁻¹ et K_{2:1} = 833 ± 202 M⁻¹ à 25 °C (**Tableau 4**).

Tableau 4. Comparaison des différents modèles hôte-invité, issus de la titration par RMN ¹H, pour l'association de la β-CD (hôte) et du [H]₆[P₂W₁₈O₆₂] (invité), à l'aide du logiciel *open source* BindFit.^{97,117,128}

Modèle	K _{1:1} ^[a]	K _{1:2} (M ⁻¹) ^[a]	K _{2:1} (M ⁻¹) ^[a]	RMS _{total}	Cov _{totale}
1:1	10 969 ± 8 696	-	-	1,48.10 ⁻²	1,12.10 ⁻²
1:2	12 147 ± 11 957	-44 ± 8	-	1,47.10 ⁻²	1,10.10 ⁻²
2:1	1 044 ± 247	-	833 ± 202	1,42.10 ⁻³	1,05.10 ⁻⁴

[a] Valeur moyenne pour les protons H₆ et H₄.

Il est à noter que le fait d'avoir un modèle hôte-invité 2:1 à deux constantes, implique qu'il existe à la fois des complexes d'inclusion 1:1 et 2:1 en solution aqueuse, mais pas que le complexe 2:1 est prédominant en solution. En effet, dans notre cas, puisque K_{1:1} > K_{2:1}, le complexe 1:1 est prédominant pour des ratios molaires P₂W₁₈O₆₂⁶⁻/β-CD supérieur à ~1,2 (**Figure 15**).

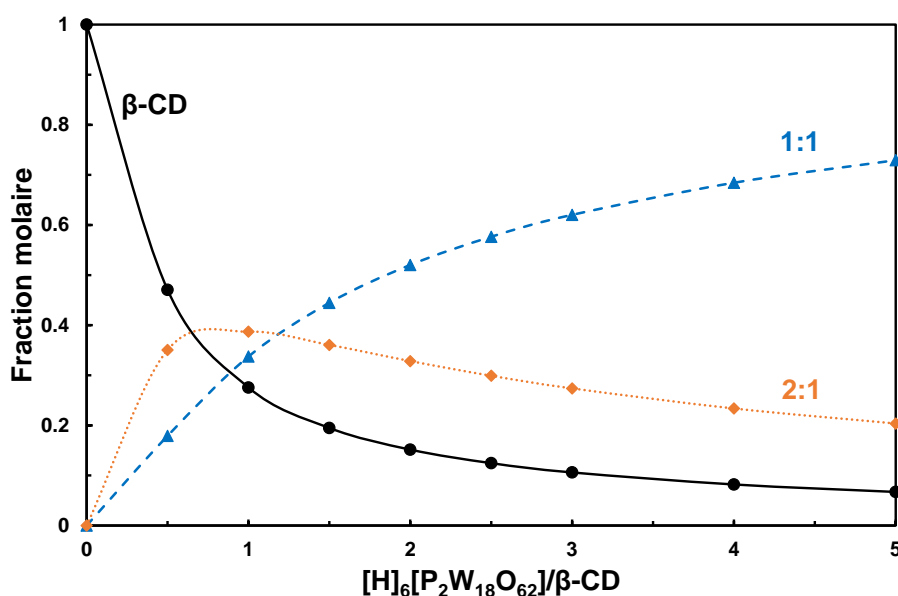


Figure 15. Répartition molaire des espèces à base de β-CD en solution aqueuse : β-CD libre (noir, •, trait plein), CI 1:1 (bleu, ▲, tireté), et CI 2:1 (orange, ◆, pointillé). Les valeurs calculées sont issues des données de la titration supramoléculaire pour la β-CD (2,5 mM) avec différentes quantités de [H]₆[P₂W₁₈O₆₂] dans D₂O à 25 °C.

4 Elaboration de nanoparticules hybrides cœur-écorce

Actuellement, l'un des grands défis de la chimie est l'auto-assemblage de composés inorganiques et organiques dans des architectures hybrides bien définies, permettant de combiner les propriétés des blocs de construction.¹⁻⁷ Dans cette optique, l'ingénierie colloïdale de nanoparticules apparaît comme une stratégie très prometteuse pour fournir des systèmes, prévisibles et réversibles, pouvant être utiles en catalyse, en pharmacie, en médecine, en cosmétique, etc.¹⁵ Ces systèmes peuvent être facilement obtenus en utilisant les effets solvophobes comme force motrice d'auto-assemblage entre les tectons.¹⁵ En conséquence, le choix des tectons est crucial pour assurer la prévisibilité des NPs résultantes.¹⁵

Les cyclodextrines sont des molécules hôtes, composées de résidus de glucose, possédant des structures particulières, en forme de cônes tronqués, avec une cavité hydrophobe et une surface hydrophile permettant la formation de complexes d'inclusion avec une grande variété d'hôtes hydrophobes (vu en **partie 2**). Bien que l'effet stabilisant des CDs sur les systèmes biphasiques huile/eau (*e.g.* *n*-alcanes, *n*-alcools, triglycérides) soit connu depuis les années 1990,¹²⁹ il est maintenant clair que ce mécanisme découle de la mouillabilité partielle de complexes d'inclusion CD/huile insolubles et amphiphiles entre les deux phases (huile et eau), ce qui conduit à des émulsions de Pickering H/E.^{130,131} Cependant, la nature des complexes précipités reste discutée. Certains auteurs ont affirmé que les microcristaux stabilisaient les gouttelettes,¹³²⁻¹³⁴ tandis que d'autres ont proposé la formation de nanoparticules sphériques.¹⁸ En fait, ces deux assertions sont vraies puisque la structure colloïdale est dépendante de la concentration : nanoparticules sphériques à faibles concentrations en CDs et microcristaux pour les plus fortes concentrations.¹³⁵ Par conséquent, ces systèmes résultent des interactions hôte-invité entre les CDs et l'huile (tectons « hydrophiles » et « hydrophobes ») conduisant à la formation de complexes d'inclusion (ICs), *i.e.* des clusters supramoléculaires. Ces groupes s'assemblent spontanément par des processus normaux de nucléation et de croissance pour former des NPs colloïdales organiques. Bien entendu, outre les émulsions de Pickering, ces particules conduisent à la formation de diverses autres structures supracolloïdales telles que les cristaux colloïdaux,¹³⁵ les colloïdosomes,^{136,137} etc. Il convient de noter que l'invité peut être également un polymère, on obtient alors la formation d'hydrogels supramoléculaires.^{138,139}

Les polyoxométallates sont largement utilisés en catalyse ou pour la conception de matériaux composites POM-organiques.¹⁴⁰⁻¹⁴³ Ces assemblages hybrides sont classiquement obtenus par deux approches : (i) le couplage électrostatique entre des POM anioniques et des cations organiques et (ii) le greffage covalent de fragments organiques sur des POM.^{142,144} Cependant les POMs, particulièrement les anions de type Keggin, $PM_{12}O_{40}^{3-}$ ($M = W$ ou Mo), ont tendance à s'adsorber sur les surfaces électriquement neutres en raison de leurs grandes tailles, leurs densités de charge, leurs polarisabilités, et leurs propriétés de super-chaotrope (effet *salting-in*). Par exemple, Wu *et al.* ont rapporté la complémentarité entre la face primaire des CDs natifs (*e.g.*, β - et γ -CDs) et les POMs menant à leur inclusion partielle,²⁵ ce qui a été conforté par nos résultats pour la β -CD et le $PW_{12}O_{40}^{3-}$. Des observations similaires ont été faites par Naskar *et al.* sur l'adsorption des POMs à la surface de micelles à base de surfactants non ioniques,¹⁴⁵ ces travaux ayant permis par la suite de créer une méthode de classification des POMs en fonction de leurs affinités pour les surfaces polaires et d'estimer leurs comportements de super-chaotrope.¹⁴⁶ Cette classification montre que $PW_{12}O_{40}^{3-}$ et $PMo_{12}O_{40}^{3-}$ ont une plus grande affinité pour les surfaces électriquement neutres que $P_2W_{18}O_{62}^{6-}$,

et que l'effet du contre-ion n'a pratiquement aucune influence sur le comportement de superchaotrope des POMs.

Dans ce contexte, et en s'appuyant sur les systèmes d'émulsions catalytique de Pickering reportés par notre groupe et décrits dans l'introduction de ce chapitre (**chapitre 3, partie 1**), nous prévoyons de construire de manière séquentielle des complexes de NPs hybrides cœur-écorce (en anglais : *core-shell*), comme l'illustre la **Figure 16**. Pour ce faire, nous avons choisi le $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ et le 1-décanol qui forment des CIs stables avec les β -CDs,¹⁴⁷ ce qui favorisera une adsorption maximale des POMs à la surface des NPs.

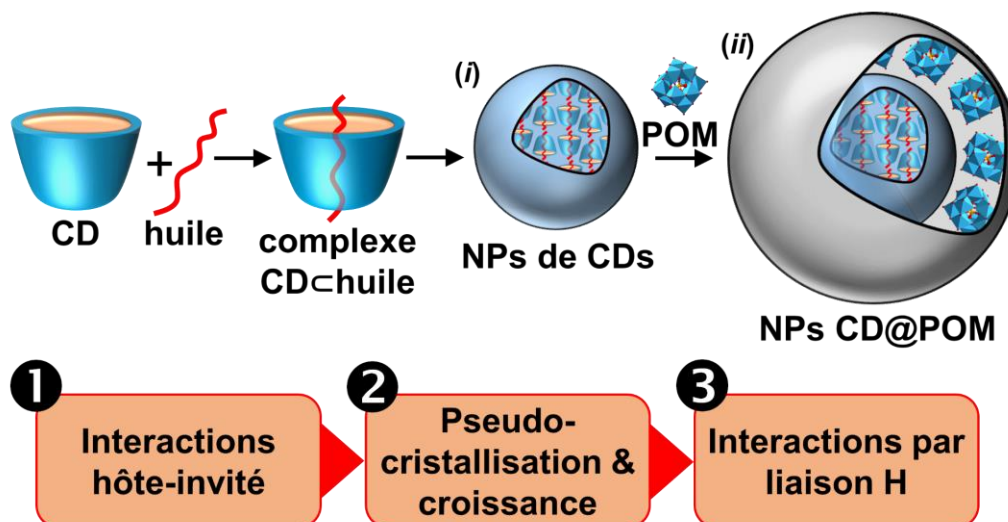


Figure 16. Proposition de synthèse séquentielle d'architectures hybrides par auto-assemblage de tectons complémentaires (CD, huile et POM) : (i) NPs de CDs obtenues à partir de CIs CD-huile, (ii) NPs hybrides cœur-écorce, CD@POM, résultant de l'adsorption de POMs sur l'interface polaire neutre des NPs de CDs.¹²⁷

D'un point de vue théorique, ce nouveau système hybride organique-inorganique résulte des phénomènes de reconnaissance et des itérations suivants. Premièrement, les interactions hôte-invité entre les tectons «hydrophiles» et «hydrophobes» (respectivement, les β -CDs et les molécules de 1-décanol) se produisent à l'interface eau/1-décanol et conduisent à la formation de CIs tensioactifs. Deuxièmement, la déshydratation des CIs à l'interface entre la solution aqueuse et le solvant organique permet leur agrégation (*i.e.* par nucléation pour former des clusters).¹⁵ L'accumulation de clusters à l'interface provoque une sursaturation locale, qui va enclencher la pseudo-cristallisation de ces derniers. Ce processus mène, à terme, à la formation de NPs à température ambiante (*i.e.* sans sources de refroidissement ou de chauffage).^{15,18,135} En revanche, contrairement à des conditions de croissance bien optimisées, la rigidité interfaciale augmente avec l'émergence des NPs, ce qui ralentit les taux de transfert de l'huile et des CDs à travers l'interface liquide/solide/liquide (L/S/L), limitant ainsi la croissance des NPs.^{15,18,135} Enfin, la structure hybride organique-inorganique est produite, spontanément en solution aqueuse, en mélangeant des POMs avec des NPs de CDs via des interactions entre donneurs et accepteurs de liaison hydrogène.^{25,127,145}

Dans la suite de cette partie, nous allons décrire la synthèse et la caractérisation des NPs hybrides cœur-écorce, CD@POM, conçues à l'aide du concept de tectonique colloïdale¹⁵.

4.1 Nanoparticules β -CD/1-décanol

Avant de se concentrer sur les deux premières étapes de la synthèse, nous allons voir ce qui nous a poussés à choisir le 1-décanol. Premièrement, comme vu plus haut, l'utilisation d'alcool permettra de renforcer les propriétés de surface polaire électriquement neutre des ICs formés avec les CDs, ce qui favorisera une adsorption maximale des POMs à la surface des NPs. Ensuite, de plusieurs études reportent l'utilisation du 1-décanol avec la β -CD pour stabiliser des émulsions via la formation de CIs stables.^{19,130,132,148} Et, par ailleurs, la structure cristalline du 1-undécanol avec la α -CD est connue, et le remplacement du 1-undécanol par le 1-décanol ne modifie pas la structure cristalline globale de l'hydrate, la structure montrant que la chaîne alkyle de l'alcool est entièrement incluse dans une cavité tubulaire délimitée par un dimère de α -CD, tandis que la tête polaire, *i.e.* le groupement alcool, est à l'extérieur.¹⁴⁹ Finalement, l'utilisation d'alcool permet également de créer des systèmes thermosensibles, fournissant ainsi un avantage supplémentaire dans la mesure où les ICs peuvent facilement être déstabilisés par chauffage au lieu de par centrifugation (assez pratique lors de la réalisation d'oxydation en émulsions à base de CDs).¹⁸

Les deux premières étapes de la synthèse séquentielle sont la formation de NPs de CDs. Pour cela, les NPs organiques, à base de β -CD et de 1-décanol, ont été préparées à l'aide de protocoles mis au point au laboratoire (dans des études antérieures) via la formation d'une émulsion de type Pickering (**Figure 17**).^{18,135} En effet, le système biphasique 1-décanol/eau (45/45 m/m) en présence de β -CD (10 %) fournit, après émulsification (11 500 rpm, 1 min, 25 °C), une émulsion H/E laiteuse et stable. Sa centrifugation (5 000 rpm, 30 min) permet une séparation rapide et nette en trois phases : eau, 1-décanol et une poudre blanchâtre (*i.e.* les particules).

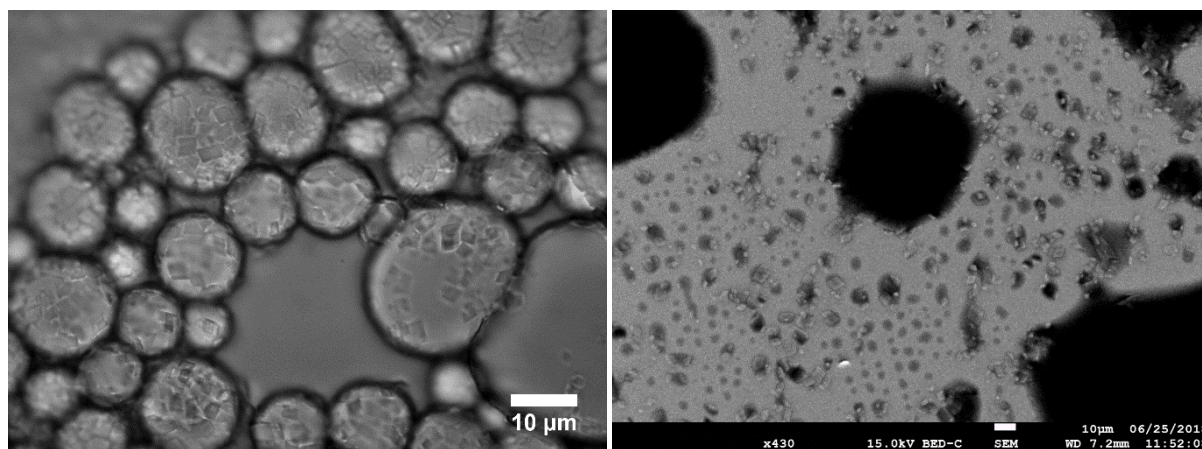


Figure 17. Clichés de l'émulsion eau/1-décanol/ β -CD (45/45/10 m/m/m) : à gauche, par microscopie optique et, à droite, par WETSEM.

Par analogie avec des structures similaires rapportées dans la littérature, il est raisonnable de supposer que ces particules contiennent des CIs de β -CD/1-décanol disposés en une structure de type tubulaire 1D grâce à la formation d'un réseau de liaisons hydrogène entre les groupes hydroxyle des CDs.^{15,18,135,150} L'analyse par RMN ^1H de la poudre séchée révèle un rapport molaire de 1-décanol/ β -CD de 4. Et, aucune différence significative dans la composition des NPs β -CD/1-décanol n'a été observée après un séchage plus poussé ou un stockage pendant 100 jours à température ambiante. Comme ce rapport molaire est nettement supérieur à celui obtenu par Sanemasa *et al.* avec la méthode de circulation de la vapeur (1-décanol/ β -CD = 1,28),¹⁴⁸ on suppose que l'excès de 1-décanol participe directement à la formation des NPs. En effet, au cours de la croissance, la rigidité

interfaciale augmente progressivement avec l'émergence des NPs, ce qui ralentit le taux de transfert des molécules de 1-décanol, permettant ainsi leur incorporation en tant que molécules interstitielles. De la même manière, il est possible d'avoir l'incorporation de molécules d'eau à l'intérieur de la structure.

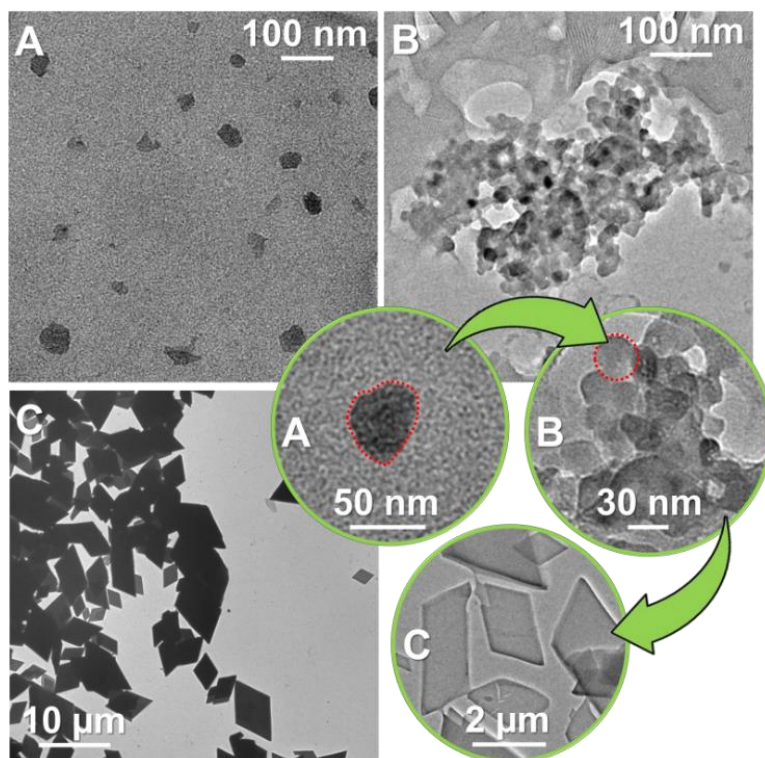


Figure 18. Images MET typiques des NPs β -CD/1-décanol : 0,05 %m (A), 0,5 %m (B) et 0,75 %m (C).¹²⁷

Pour visualiser la morphologie structurale de la fraction précipitée, une goutte d'une dispersion aqueuse de particules a été déposée sur une grille et séchée avant observation par microscopie électronique en transmission (MET) (Figure 18, et Figures 34-37 en partie expérimentale 6.6). L'observation des clichés MET révèle trois type de structures distinctes : (i) à 0,05 %m, on a des NPs à bords rugueux ($\varnothing_m \approx 40 \pm 2$ nm, Figure 19) ; (ii) vers 0,5 %m, les images MET révèlent une agrégation des NPs dans laquelle de petits cristaux ont été observés ; (iii) tandis qu'à 0,75 %m, sont présentes des structures cristallines micrométriques à l'état desséché. Par conséquent, nous pouvons supposer que les transitions suivantes se produisent : NPs \rightarrow NPs agrégées \rightarrow cristaux. Il convient de noter qu'étonnamment nos NPs ne sont pas sphériques, bien que la préparation de NPs non sphériques au moyen d'émulsions de Pickering ne soit pas aisée en raison des tensions interfaciales favorisant une morphologie sphérique. Dans notre cas, ce comportement est directement lié à la pseudo-cristallisation impliquée dans leur formation, et leur faible uniformité est liée à l'augmentation de la rigidité interfaciale due à l'émergence des NPs (voir ci-dessus).

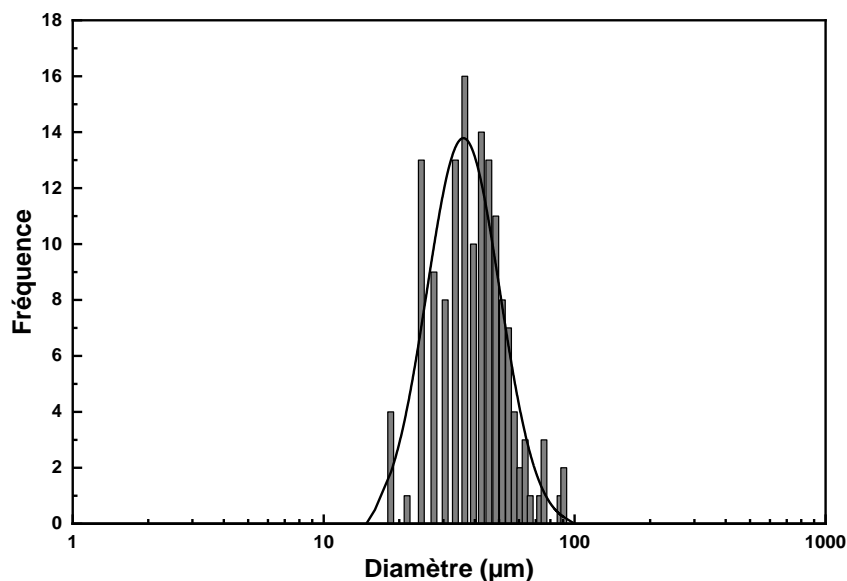


Figure 19. Profil de distribution en taille des NPs, estimé à partir des clichés de microscopie électronique en transmission des NPs β -CD/1-décanol (0,05 %m). Le diamètre moyen des NPs : $\varnothing_{MET} \approx 40 \pm 2$ nm. Paramètres de distribution de taille : $A = 442,5$ et $\omega = 0,33427$.

Afin de mieux comprendre la transition NPs \rightarrow cristaux en solution aqueuse, des mesures par diffusion dynamique de la lumière (DLS) en milieu aqueux, à l'aide d'un goniomètre à diffusion de lumière de LS Instruments (3D LS Spectrometer, Suisse), ont été réalisées. Pour cela, l'intensité dispersée (I_s) d'une solution aqueuse a été enregistrée à 90° , en fonction de la concentration en NPs β -CD/1-décanol (Figure 20).

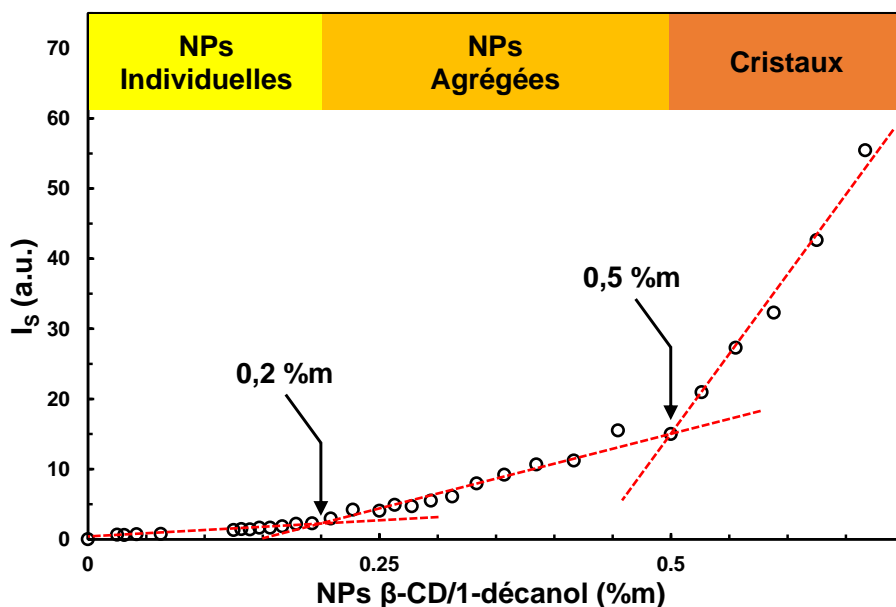


Figure 20. Intensité de la lumière diffusée, I_s , en fonction de la concentration des NPs β -CD/1-décanol en solution aqueuse (25°C , angle de détection : 90°).¹²⁷

Sur la base des images MET et du fait que I_s est liée à la concentration et à la taille des NPs diffusantes en solution, les deux points d'inflexion, détectés à 0,2 et 0,5 %m de NPs, peuvent être attribués aux transitions suivantes : NPs individuelles \rightarrow NPs agrégées \rightarrow cristaux. Il est à noter que

ces transitions sont autorisées en raison de la disposition quasi-cristalline des Cls à l'intérieur des NPs.¹³⁰

4.2 Nanoparticules hybrides CD@POM

Maintenant que nous disposons des NPs colloïdales organiques, nous allons nous intéresser à leur interaction des POMs. En premier lieu, des expériences de conductivité ont été effectuées sur des solutions aqueuses de $[\text{Na}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ en présence de cristaux de β -CD/1-décanol (8,8 %m). Il est à noter que les NPs β -CD/1-décanol en phase pseudo-cristalline ont été utilisées pour maximiser l'interaction (*i.e.* l'adsorption) des POMs sur leurs surfaces. Ces résultats ont été comparés à des expériences témoins réalisées avec le $[\text{Na}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ seul ou en présence de β -CD (8,8 %m), voir **Figure 21**. D'une part, comme prévu, la conductivité des systèmes aqueux $[\text{Na}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$, avec ou sans β -CD, augmente linéairement avec la concentration totale en sel. D'autre part, le coefficient directeur de la courbe de conductivité en fonction de la concentration de $[\text{Na}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ diminue avec l'ajout de β -CD, en raison du fait que les ions $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ étant complexés par la β -CD, ils deviennent moins efficaces en tant que porteurs de charge en raison de la diminution du coefficient de diffusion du Cl par rapport au $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ libre. Il est également à noter que l'ajout de $[\text{Na}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ entraîne une augmentation de la solubilité des β -CDs, via la formation de Cls.

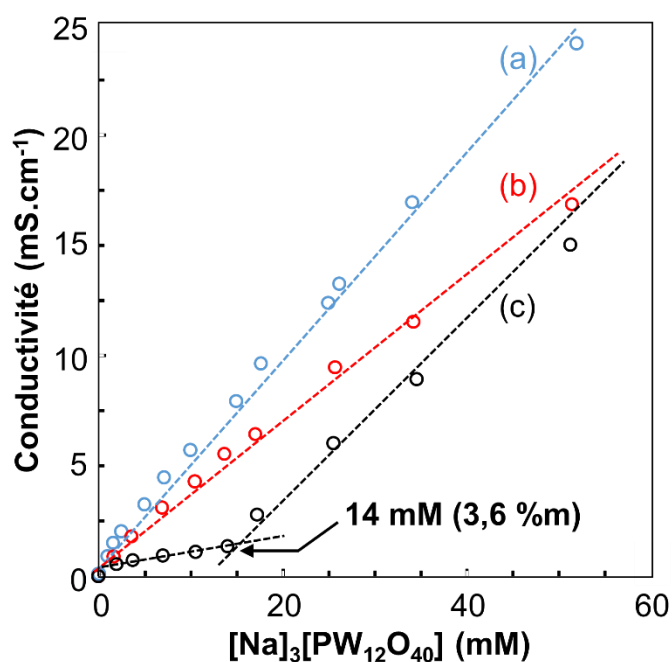


Figure 21. Conductivité d'une solution aqueuse de $[\text{Na}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$: (a) seul, (b) en présence de β -CD (8,8 %m), et (c) en présence de cristaux de β -CD/1-décanol (8,8 %m).¹²⁷

Mieux encore, il convient de remarquer que la courbe de conductivité est clairement affectée par la présence de cristaux de β -CD/1-décanol. En effet, pour de très faibles concentrations de $[\text{Na}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$, les valeurs de conductivité sont essentiellement constantes. Ceci est lié à l'adsorption de $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ à la surface des cristaux, ce qui empêche toute mobilité et provoque une stagnation du nombre de porteurs de charge en solution. De plus, l'interaction de $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ avec la surface des cristaux semble être conséquente, ainsi une fraction importante (mais pas totale) de $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ est étroitement liée à la surface, de sorte que la charge effective transportée est très réduite (*i.e.* le coefficient directeur de la courbe n'est pas nul). Toutefois, ce comportement est limité à une

concentration maximale (*i.e.* 14 mM) à partir de laquelle la surface est saturée de $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$. Au-dessus de cette concentration, la conductivité augmente linéairement avec une pente proche de celle de $[\text{Na}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$, seulement en raison de l'augmentation du nombre de porteurs de charge (*i.e.* la concentration libre de $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ augmente linéairement avec l'augmentation de la concentration de $[\text{Na}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$). Il en résulte une rupture de pente convexe de la conductivité en fonction de la concentration en $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$. Par conséquent, la mesure de la conductivité peut être utilisée pour déterminer la concentration optimale en $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ nécessaire pour couvrir en totalité la surface des cristaux de β -CD/1-décanol. Ici, la couverture maximale est atteinte à 14 mM (3,6 %m) de $[\text{Na}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ comme indiqué **Figure 21**.

Le processus d'adsorption peut également être suivi, à moindre mesure, à l'aide de la mesure du potentiel zéta. Comme on pouvait s'y attendre, les cristaux de β -CD/1-décanol présentent des potentiels zéta neutres sans électrolytes. En revanche, en présence de $[\text{Na}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ (0,025 %m), les cristaux de β -CD/1-décanol (8,8 %m) sont devenus des surfaces légèrement chargées (≈ -8 mV) en raison de l'adsorption des POMs à leurs surfaces. Ce comportement est cependant limité une fois la couverture maximale atteinte, *i.e.* à environ 14 mM (3,6 %m), à partir de celle-ci, le potentiel zéta atteint une valeur limite qui ne change sensiblement pas, même si la concentration de $[\text{Na}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ en phase aqueuse est encore augmentée (environ -10 mV).

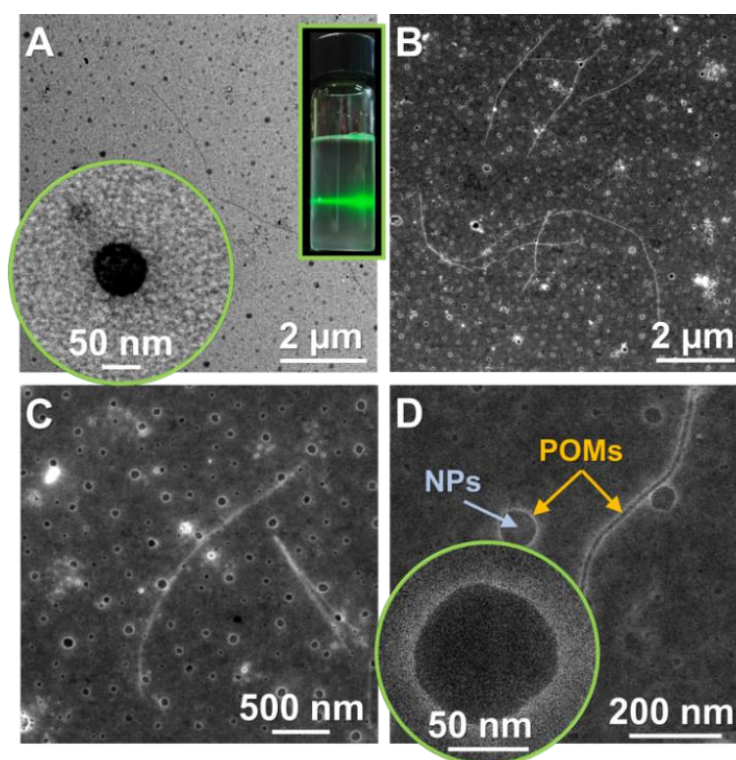


Figure 22. Images MET (A) et HR-STEM-HAADF (B, C et D) typiques des structures observées lorsqu'on mélange des NPs β -CD/1-décanol (0,05 %m) avec $[\text{Na}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ (0,025 %m). L'insert représente la lumière diffusée d'un laser par une solution aqueuse de NPs β -CD/1-décanol avec $[\text{Na}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$.¹²⁷

Par la suite, des expériences MET ont été effectuées pour étudier l'assemblage et l'organisation des NPs β -CD/1-décanol (0,05 %m) en présence de $[\text{Na}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ (0,025 %m) (**Figure 22.A**, et **Figures 38-40** en **partie expérimentale 6.6**). Les NPs, observées dans les différents échantillons, se sont révélées être nettement plus sphériques avec le POM que sans (comparer les **Figures 16, 20, 34-35 et 38-40**). De surcroît, le diamètre moyen des NPs augmente ($\varnothing_m \approx 63 \pm 3$ nm, **Figure 23**). Cette

augmentation de la taille peut être liée à l'adsorption des unités POMs sur l'interface neutre polaire des NPs β -CD/1-décanol conduisant à des assemblages hybrides cœur-écorce (NPs CD@POM).

Afin de valider cette hypothèse, il est nécessaire d'étudier la localisation du $[\text{Na}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$. A cet égard, des observations par MET haute résolution en mode balayage avec un détecteur annulaire champ sombre à grand-angle (HR-STEM-HAADF) ont alors été réalisées (**Figure 22.B, .C et .D**, et **Figures 41-46** en **partie expérimentale 6.6**), cette technique permettant de mettre en évidence les éléments lourds, comme le tungstène, en contraste clair, alors que les éléments légers sont en contraste foncé.^{151,152} De manière surprenante, le tungstène (*i.e.* $[\text{Na}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$) est présent partout sur la grille de carbone (**Figure 24**). Une cartographie par analyse dispersive en énergie (EDX), de la case présente sur la **Figure 24.A**, a permis de confirmer que les contrastes clairs étaient bien dus à la présence de tungstène (**Figure 24.B**). En outre, les compositions élémentaires des zones observées **Figure 24.B**, 1 et 2, ont été mises en avant par EDX (**Figure 24.C et .D**). Il en ressort, que la zone 1 présente bien les raies spécifiques du W ($M_\alpha = 1,775$ KeV, $M_\beta = 1,838$ KeV, $L_\alpha = 8,398$ KeV et $L_\beta = 9,672$ KeV), en plus de la présence de C ($K_\alpha = 0,277$ KeV), O ($K_\alpha = 0,525$ KeV), Si ($K_\alpha = 1,740$ KeV et $K_\beta = 1,837$ KeV) et Cu ($K_\alpha = 8,046$ KeV et $K_\beta = 8,904$ KeV), que l'on retrouve aussi sur la zone 2. Ces analyses attestent que les contrastes clairs sont bien dus à la présence de tungstène et donc de $[\text{Na}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$: la présence de Cu provenant de l'utilisation de la grille Carbone-Cuivre, et le Si étant une impureté présente sur celle-ci.¹⁵³

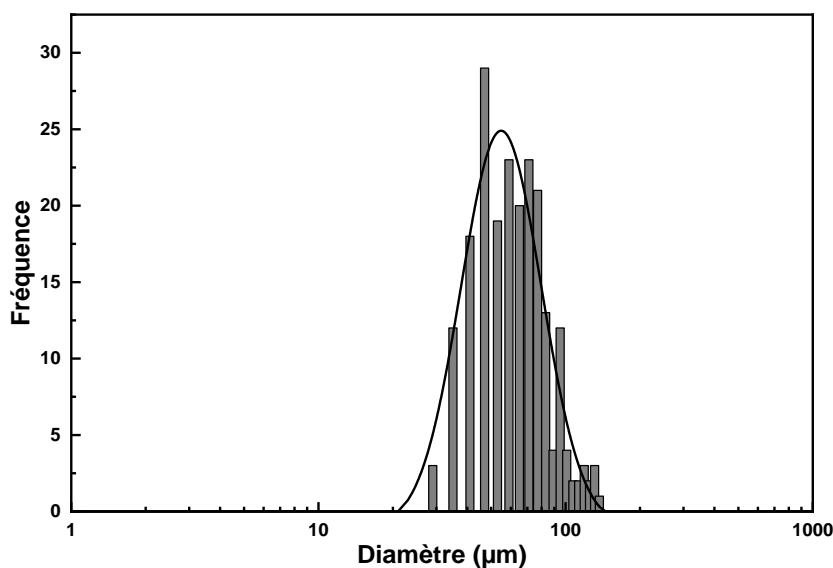


Figure 23. Profil de distribution en taille des NPs, estimé à partir des clichés de microscopie électronique en transmission des NPs β -CD/1-décanol (0,05 %m) en présence de $[\text{Na}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ (0,025 %m). Le diamètre moyen des NPs : $\varnothing_{\text{MET}} \approx 63 \pm 3$ nm. Paramètres de distribution de taille : $A = 1427$ et $\omega = 0,37374$.

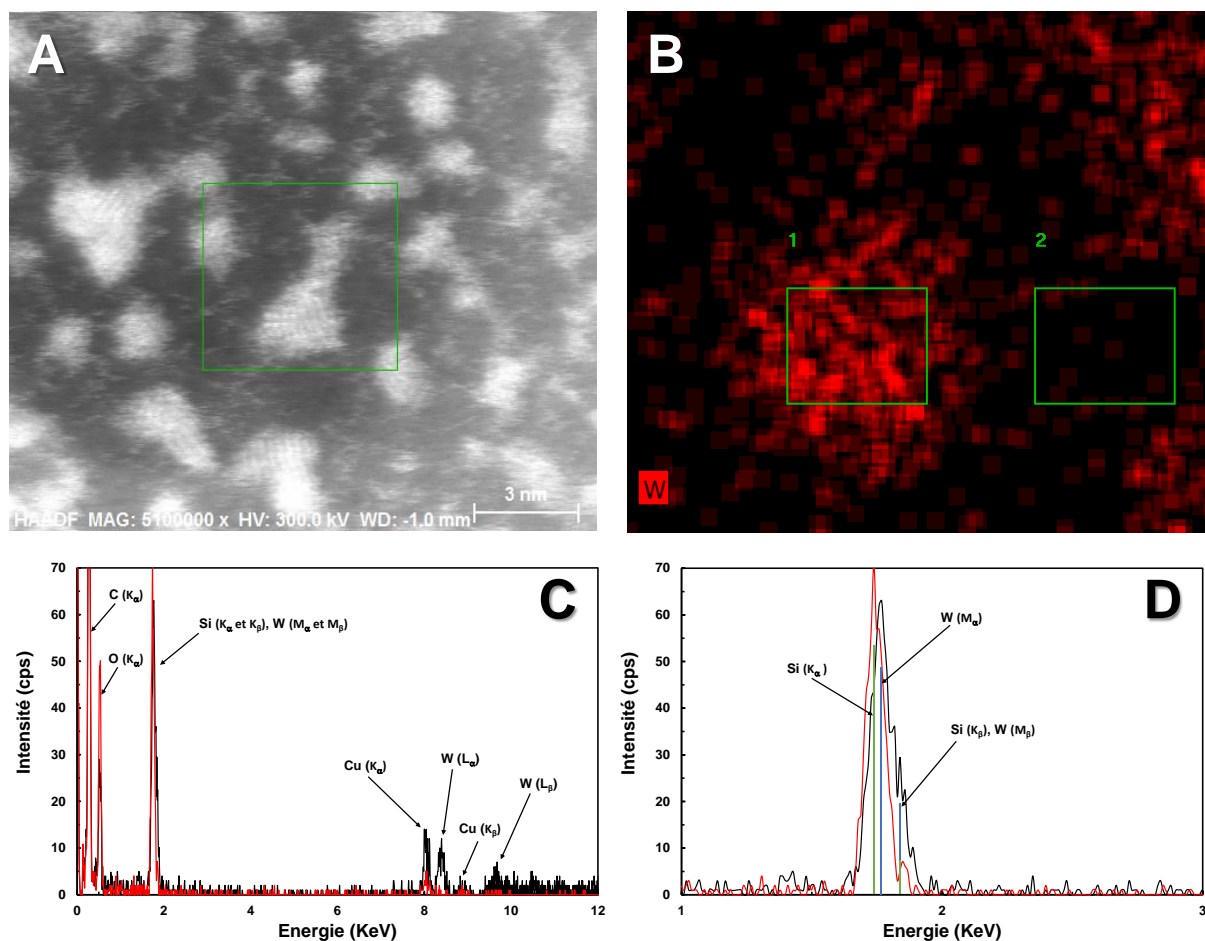


Figure 24. (A) Image typique HR-STEM-HAADF du fond « noir » des images obtenues pour des NPs β -CD/1-décanol (0,05 %) en présence de $[\text{Na}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ (0,025 %). (B) Cartographie EDX de la case de l'image (A). (C) Spectre EDX de la case 1, en noir, et de la case 2, en rouge, présentes sur l'image (B). (D) Zoom du spectre EDX de l'image (C).¹²⁷

Par ailleurs, la HR-STEM-HAADF révèle la présence d'une quantité importante de tungstène autour des NPs β -CD/1-décanol, ce qui témoigne de l'adsorption de $[\text{Na}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ sur l'interface neutre des NPs β -CD/1-décanol pour former des NPs hybrides cœur-écorce CD@POM. En outre, les clichés MET révèlent la présence de nanofibres riches en tungstène de 15-25 nm de large et de 7,5 μm de long (Figure 22.A, .B et .C, et Figures 38-39 et 41-44 en partie expérimentale 6.6). Le rapport d'aspect, défini comme étant le rapport longueur-largeur, est d'environ 375. Étant donné que les NPs CD@POM sont en équilibre avec les nanofibres et que leur largeur est nettement inférieure à celle des NPs β -CD/1-décanol (pour rappel, environ 40 nm, Figure 19), nous supposons que, lors de la formation de NPs CD@POM, des CDs ont été libérées en solution aqueuse, ce qui a entraîné la formation de polypseudorotaxanes^{25,154} qui s'auto-assemblent pour former des fibres, dans lesquelles des interactions de type cristallin (*e.g.*, van der Waals, Keesom, liaison hydrogène) jouent un rôle important.¹⁵⁵⁻¹⁵⁷ Cette hypothèse est corroborée par l'analyse par RMN ^1H des NPs CD@POM qui révèle un rapport molaire 1-décanol: β -CD de 1,8 au lieu de 4 pour les NPs β -CD/1-décanol. Dans la littérature, les systèmes les plus proches sont ceux développés par Wu *et al.*²⁵ et Moussawi *et al.*¹²². Ces deux systèmes utilisent la complémentarité entre les CDs et les POMs pour produire des matériaux hybrides supramoléculaires en phase cristalline. Cependant, ces matériaux sont dissociés et seules des préassociations sont observées dans l'eau (*i.e.* un mélange de CIs CD/POM). En

revanche, nous rapportons ici pour la première fois des NPs colloïdales hybrides auto-assemblées bien définies.

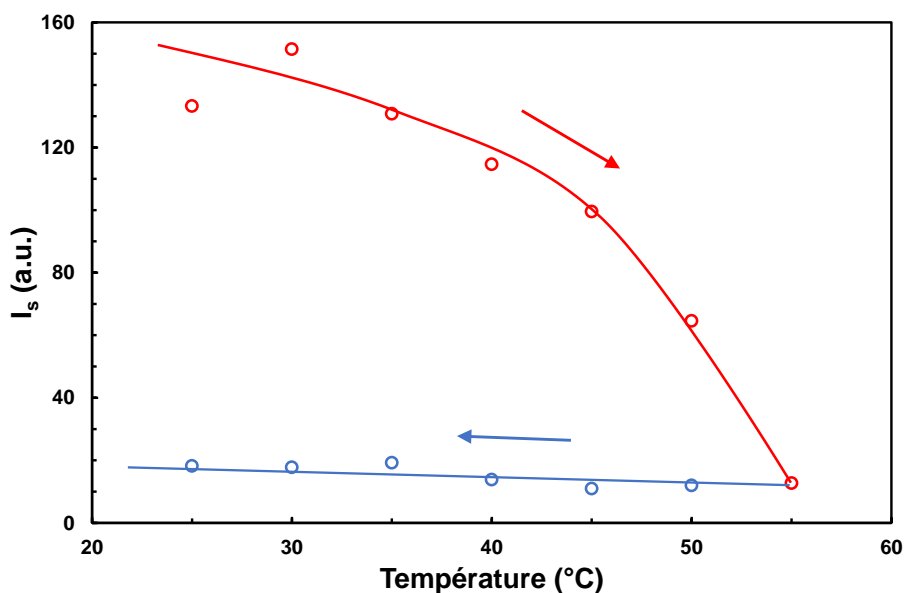


Figure 25. Intensité de la lumière diffusée, I_s , en fonction de la température des NPs β -CD/1-décanol (0,05 %m) en présence de $[\text{Na}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ (0,025 %m) dans l'eau (angle de détection : 90°).¹²⁷

Enfin, l'augmentation de la température perturbe les NPs CD@POM (*i.e.* que l'intensité diffusée diminue avec la température, voir **Figure 25**), menant à leur destruction dès 55 °C. En outre, leur « reconstitution » par simple refroidissement est interdite prouvant la nécessité d'utiliser une synthèse séquentielle pour obtenir nos NPs hybrides cœur-écorce CD@POM (**Figure 16**).

5 Conclusion

Dans ce troisième chapitre, nous avons montré, dans un premier temps, par titration supramoléculaire que les deux POMs à base de tungstène, $PW_{12}O_{40}^{3-}$ (Keggin) et $P_2W_{18}O_{62}^{6-}$ (Dawson), forment en présence de β -CD en milieux aqueux, respectivement, des complexes d'inclusions 1:1 et 2:1. Puis, nous avons vu que de nouveaux systèmes colloïdaux auto-assemblés hybrides peuvent être conçus à partir de trois blocs de construction moléculaire (1-décanol, β -CD et POM) en utilisant le concept de tectonique colloïdale, via la synthèse séquentielle suivante : (i) complexation du 1-décanol par la β -CD, (ii) auto-assemblage spontané en NPs β -CD/1-décanol, (iii) adsorption du POM, $[Na]_3[PW_{12}O_{40}]$, sur l'interface polaire électriquement neutre des NPs β -CD/1-décanol. Ces systèmes peuvent être décrits comme une structure cœur-écorce constituée de complexes d'inclusion CD/huile recouverte d'une enveloppe de POMs.

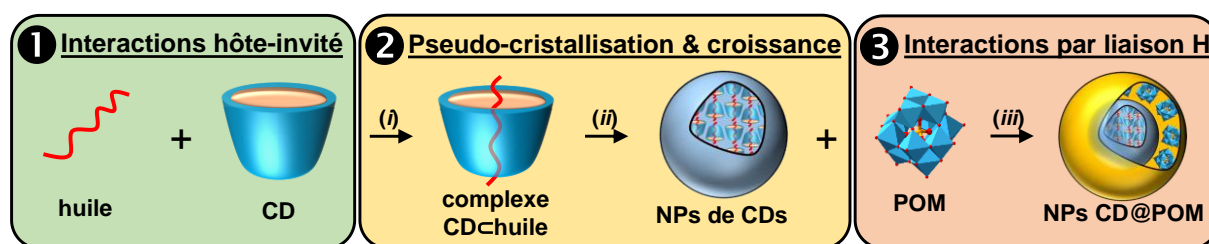


Figure 26. Nouveau concept de synthèse séquentielle d'architectures hybrides par auto-assemblage de tectons complémentaires (CD, huile et POM) : (i) complexation du 1-décanol par la β -CD, (ii) auto-assemblage spontané en NPs β -CD/1-décanol à partir de CIs CD-huile, (iii) NPs hybrides cœur-écorce, CD@POM, résultant de l'adsorption de POMs sur l'interface polaire neutre des NPs de CDs.

Une telle approche ouvre la voie à la conception de nouveaux matériaux nanostructurés et de systèmes originaux. En effet, compte tenu de la forte propension des POMs à avoir des activités antivirales, antibactériennes, antitumorales et catalytiques,^{140,143,158,159} on peut supposer que les matériaux hybrides, à base de POMs, pouvant être facilement chargés à la surface des matrices organiques pour former des NPs cœur-écorce, sont de bons candidats pour obtenir des transporteurs efficaces. Par exemple, dans le contexte des formulations pharmaceutiques, les POMs ne sont pas fréquemment utilisés en raison de leur stabilité insuffisante au pH physiologique et leur manque de sélectivité (cytotoxicité aiguë).^{140,158,160} Par conséquent, pour rendre les POMs plus stables et moins toxiques pour les cellules non ciblées environnantes, leurs liaisons aux NPs pourraient offrir une protection élevée dans un environnement physiologique et permettre leur distribution sur le site cible.¹⁶¹ Pour cette usage, nos NPs cœur-écorce ($\varnothing_m \approx 63 \pm 3$ nm) sont très prometteuses, car la taille typique des systèmes d'administration de NPs se situe généralement entre 5 et 200 nm : avec cette gamme de taille, les NPs sont capables de cibler un organe spécifique avec une excrétion efficace par les reins et le système réticulo-endothélial.^{162,163} De même, étant donné que ces NPs cœur-écorce sont capables de stabiliser des émulsions de Pickering, des systèmes catalytiques, stables, hautement efficaces et respectueux de l'environnement, peuvent être facilement obtenus.

Pour rappel, initialement, les systèmes d'émulsion catalytique de Pickering, récemment reportés par notre groupe, à base de NPs de CDs pour l'oxydation d'alcènes, d'organosulfures et d'alcools à l'aide de $[Na]_3[PW_{12}O_{40}]$,¹⁸ ont été classés dans la catégorie des PACs (*Pickering-Assisted Catalysis*),²¹ car le catalyseur était supposé se trouver dans la phase aqueuse (Figure 3),¹⁸ contrairement aux systèmes en catalyse interfaciale de Pickering (PIC),²¹ utilisant des NPs catalytiques auto-assemblées à base de POMs amphiphiles (e.g., $[C_{12}]_3[PW_{12}O_{40}]$).^{22,23} Cependant, dans des conditions similaires, le système

PAC présente une plus grande efficacité que le système PIC (par exemple, notre groupe a reporté un TOF_0 de 236 et 35 h^{-1} pour l'époxydation du cyclohexène avec respectivement les systèmes PAC et PIC), qui en outre nécessite un co-catalyseur acide (H_2PO_4^-).^{18,22} Compte tenu des résultats mis en évidence ici, la forte propension des POMs à s'adsorber à la surface des NPs explique les très fortes activités catalytiques observées pour le système PAC ; tandis que, pour le système PIC, le POM est intégré aux NPs et donc difficile d'accès. Par conséquent, le système PAC, basé sur les CDs, est en réalité un système PIC.

Il serait également intéressant d'étendre ces systèmes à d'autres tectons (POMs et/ou CDs et/ou molécules invitées). Par exemple, l'utilisation de l'anion Dawson, $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$, avec la β - ou γ -CD pourrait probablement mener à des systèmes bien différents, via l'établissement de ICs 2:1 entre les NPs CD@POM, menant sûrement à l'agrégation de celles-ci en structures plus ou moins ordonnées. De même, l'utilisation de γ -CD avec $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ pourrait donner des tendances similaires (complexe ICs 2:1 en solution avec $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$). Un autre exemple serait l'utilisation de polymères, ces derniers ayant montré en présence de CDs la formation d'hydrogels supramoléculaires.^{138,139} Dans ce cas, nous recommandons l'utilisation de polymères tels que le polyéthylène glycol (adsorption renforcée des POMs à sa surface), thermosensibles (*e.g.*, le poly(*N*-isopropylacrylamide), ayant permis de réaliser des émulsions de Pickering stimulables)^{164,165}.

Finalement, cette approche « *Plug and Play* » (*i.e.* « prêt à l'emploi ») ouvre des perspectives intéressantes et sans précédent, et annonce l'avènement de matériaux auto-assemblés hybrides organiques-inorganiques aux propriétés prévisibles. Les résultats actuels devraient stimuler la poursuite des études sur les effets catalytiques et biologiques. Surtout que des systèmes auto-assemblés concurrent commence à voir le jour, Zhou *et al.*¹⁶⁶ ayant reporté, en même temps que nous (septembre 2018),¹²⁷ des NPs cœur-écorce, en milieu aqueux, à base de POMs et de poly(4-vinylpyridine) via liaison hydrogène (**Figure 27**).

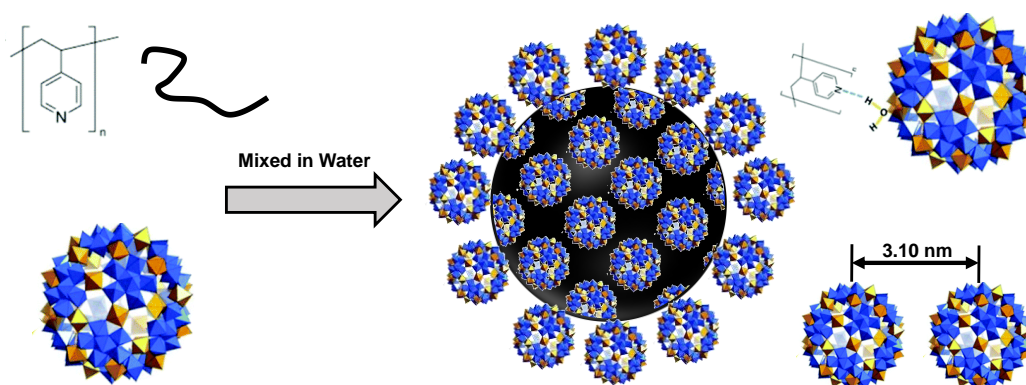


Figure 27. Représentation graphique du processus de complexation pour le système poly(4-vinylpyridine)/POM ($\{\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\}$). Adaptée de Zhou *et al.*¹⁶⁶

6 Partie expérimentale

6.1 Produits chimiques

L'oxyde de deutérium (D_2O , 99,9 %) et le diméthylsulfoxyde deutéré ($DMSO-d_6$, 99,8 %) ont été achetés auprès d'Euriso-top (France). Le phosphotungstate de sodium tribasique (puriss p.a.), 1-décanol (99 %) et β -cyclodextrine (≥ 97 %) ont été achetés chez Sigma-Aldrich Chemical Company (US). L'acide phosphotungstique (reagent grade) a été obtenu chez Acros Organics (US). Tous les réactifs ont été achetés avec la plus haute pureté disponible et utilisés sans purification supplémentaire. Le $H_6[P_2W_{18}O_{62}]$ a quant à lui été fourni par l'équipe E-POM dirigée par le Prof. Anna Proust. Pour la centrifugation, un appareil Sigma 2-16PK a été utilisé. L'eau utilisée dans toutes les expériences a été purifiée via un système MicroPure™ ($18,2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$ à 25°C , ThermoFisher).

6.2 Méthodes et techniques de caractérisation

- **Analyse RMN**

Les spectres RMN 1H , ^{13}C et $^{31}P\{^1H\}$ ont été enregistrés en utilisant un spectromètre Advance 300 Bruker avec une sonde QNP inverse Z-GRAD ou BBFO ATMA pour des tubes de 5 mm à 300,13,75,49 et 121,49 MHz respectivement. Les spectres sont référencés par rapport au signal du tétraméthylsilane (TMS) ou par rapport au signal résiduel du solvant deutéré pour les spectres 1H et ^{13}C , et à l'aide d'une référence externe (H_3PO_4) pour les spectres $^{31}P\{^1H\}$. Les caractéristiques spectroscopiques sont présentées de la manière suivante : δ (m, nombre de noyaux, attribution) avec δ : le déplacement chimique (en ppm), et m : la multiplicité. Les abréviations utilisées pour la multiplicité des signaux RMN sont les suivantes : s = singulet, d = doublet, t = triplet, q = quadruplet, quin = quintuplet, et m = multiplet.

- **Caractérisation des émulsions**

Les images en microscopie optique ont été acquises, après réalisation d'une préparation microscopique, avec un microscope optique Standard 25 ICS (Zeiss, Allemagne) couplé à une caméra Axiocam ERC-5S (Zeiss, Allemagne). Les émulsions sont, dans la majorité des cas, trop concentrées pour être observées directement, elles sont donc diluées avec la phase continue afin d'observer des gouttelettes sphériques bien séparées.

Les images MEB haute résolution ont, quant à elles, été acquises sur un microscope JEOL JSM-7800F LV doté d'une source FEG. Des capsules QX-102 (Quantomix Ltd) pour la caractérisation des émulsions en WETSEM. Pour cela, on place une petite goutte d'émulsion dans une capsule QX-102 (hermétique au vide), ce qui permet de réaliser une imagerie au MEB sans éliminer la phase aqueuse, *i.e.* WETSEM. Les observations en MEB haute résolution ont été réalisées avec l'aide du Dr. Ahmed Addad (CNRS, Laboratoire UMET, Université de Lille).

6.3 Etude de complexation

- **Titration par RMN 1H**

Les titrages RMN 1H ont été réalisés en ajoutant différentes quantités d'une solution de POM (25 mM, D_2O) à 250 μL d'une solution de β -CD (5,0 mM, D_2O) selon le rapport souhaité, et complétés avec D_2O pour avoir 500 μL dans le tube RMN, à température ambiante. Les déplacements chimiques

des protons H₆, H₅ ou H₄ des CDs ont été observés et utilisés pour déterminer les constantes d'associations (K_{1:1} ou K_{2:1}) à l'aide d'un algorithme de fabrication interne et du logiciel *open source* BindFit¹²⁸.

Les Job plots ont été préparés, quant à eux, également à l'aide d'un titrage par RMN ¹H afin de déterminer la stœchiométrie du complexe hôte-invité entre la CD et les POMs dans du D₂O. Pour cela, plusieurs échantillons ont été préparés de manière à ce que la concentration molaire totale de composés soit de 1,0 mM pour chaque échantillon : seuls les rapports hôte/invité ont été modifiés. Ensuite, les variations de déplacement chimique du proton H₆ ($\Delta\delta$) ont été suivies, puis multipliées par la fraction molaire de l'hôte en solution, pour être tracées en fonction de la fraction molaire de l'hôte afin d'obtenir le Job plot.

- **Titration par conductimétrie**

Le titrage par conductimétrie a été réalisé en ajoutant différentes quantités de [Na]₃[PW₁₂O₄₀] (en pesant) à 10 mL d'une solution aqueuse de β -CD (5,0 mM) selon le rapport souhaité. Les solutions ont été laissées sous agitation à 25 °C pendant 24 h, pour permettre aux solutions de s'équilibrer. Les mesures de conductivité ont été réalisées avec un conductimètre CDM 210 (Radiometer Analytical, US). Toutes les mesures ont été effectuées dans un bain thermostaté à 25 °C (Ministats 125, Huber, Allemagne). La conductivité a été mesurée pour chaque échantillon après un temps suffisant pour atteindre une valeur constante. La limite d'erreur maximale des mesures de conductance était de \pm 0,5 %.

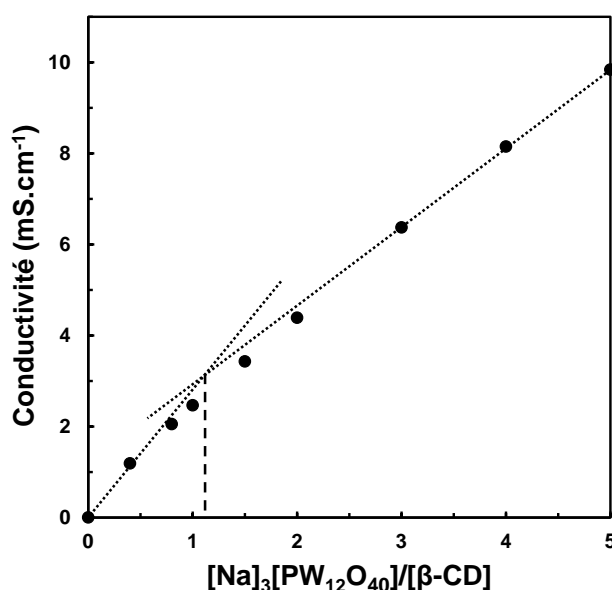


Figure 28. Titration par conductimétrie d'une solution de β -CD (5 mM) contenant différentes quantités de [Na]₃[PW₁₂O₄₀] dans H₂O à 25 °C.

- **Modélisation moléculaire**

Les calculs quantiques semi-empiriques ont été effectués à l'aide de MOPAC2016™ 18.038W (©Stewart Computational Chemistry). Les géométries ont été entièrement optimisées sans restriction avec la méthode semi-empirique PM6-SCF-MO. L'environnement de l'eau a été implicitement défini par sa constante diélectrique issue de la méthode COSMO (conductor-like screening model). Une permittivité relative de 78,4 a été utilisée pour la simulation de l'eau et 92

segments de surface par atome ont été utilisés pour construire une surface accessible aux solvants basée sur les rayons de Van der Waals. Toutes les structures ont été optimisées à un gradient inférieur à 0,1 en utilisant la méthode du vecteur propre.

6.4 Caractérisation des nanoparticules

- **Microscope électronique à transmission (MET)**

Les images MET ont été acquises sur un microscope TECNAI G2-20 Twin (FEI, US), avec filament LaB₆ fonctionnant avec une tension d'accélération de 200 kV. Les images MET haute résolution en mode balayage avec un détecteur annulaire champ sombre à grand-angle (HR-STEM-HAADF) ont, quand elles, été acquises à 300 kV sur un microscope électronique à balayage en transmission FEI TITAN Themis (S/TEM, FEI, US) équipé d'un monochromateur et d'une sonde correctrice en Cs (résolution < 100 pm, avec une résolution ultime 70 pm). Les analyses dispersives en énergie (EDX) et cartographies ont été réalisées à l'aide d'un détecteur Super-X couplé à quatre détecteurs intégrés SDD, à un courant de sonde de 0,150 nA. En pratique afin une meilleure visualisation des particules individuelles, les NPs sont dispersées en solution aqueuse, puis on prélève deux gouttes que l'on dépose sur une grille Carbone-Cuivre (CF200-Cu, Electron Microscopy Sciences, US) avant observation. Les images sont analysées à l'aide du logiciel de traitement d'image : ImageJ (National Institution of Health, US), où la taille (diamètre) des NPs est mesurée manuellement. La fonction de distribution (log-normal) du diamètre des NPs est obtenue par traitement des microphotographies MET à l'aide du logiciel Origin 9.1 (OriginLab Corporation, US), selon l'équation Eq. 12 :

$$y = \frac{A}{\sqrt{2\pi}\omega\phi} \exp\left[\frac{-\left(\ln\frac{\phi}{\phi_m}\right)^2}{2\omega^2}\right] \quad \text{Eq. 12}$$

où y est la probabilité d'avoir des NP de diamètre (ϕ), ω est un facteur asymétrique (mesure de la largeur), le pic sera approximativement symétrique lorsque ω est petit, ϕ_m est le diamètre médian des NPs (ϕ_m correspond au centre du pic quand le log-normale est approximativement symétrique), et A est l'amplitude qui correspond à l'aire sous la courbe. Les paramètres ϕ_m , ω et A représentent la distribution de taille des NPs.

L'ensemble des observations en MET ont été réalisées avec l'aide du Dr. J.F. Dechézelles (ENSCL, Laboratoire UCCS, équipe CISCO, Université de Lille). Concernant les observations en MET haute résolution, celles-ci ont été réalisées avec l'aide du Dr. Ahmed Addad (CNRS, Laboratoire UMET, Université de Lille).

- **Zétamétrie**

Les analyses de potentiel zéta (ζ) ont été réalisées à l'aide d'un NanoZS Zetasizer ZEN 3600 (Malvern Instruments, Grande-Bretagne) équipé avec laser He-Ne à $\lambda = 633$ nm dans une cuve de zétamétrie transparente à 25 °C avec de l'eau comme solvant. Dans une expérience typique, on prépare une solution à la concentration désirée. En parallèle, le Zetasizer est préchauffé pendant 30 min pour stabiliser le faisceau laser et la température. Avant toute analyse, un blanc est réalisé à l'aide d'eau ultrapure. La solution à analyser est ensuite transférée dans la cuve de zétamétrie. Le temps de stabilisation est réglé à 30 s, et chaque analyse est réalisée en mode automatique (un minimum de

10 mesures consécutives). Pour chaque échantillon, au minimum 3 analyses sont réalisées, et la valeur moyenne est donnée comme résultat final.

- **Conductivité**

Les mesures de conductivité ont été réalisées avec un conductimètre CDM 210 (Radiometer Analytical, US). Toutes les mesures ont été effectuées dans un bain thermostaté à 25 °C (Ministats 125, Huber, Allemagne). La conductivité a été mesurée pour chaque échantillon après un temps suffisant pour atteindre une valeur constante. La limite d'erreur maximale des mesures de conductance était de $\pm 0,5\%$.

- **Diffusion dynamique de la lumière**

Les expériences de diffusion de lumière dynamique (DLS) ont été réalisées en utilisant un goniomètre à diffusion de lumière de LS Instruments (3D LS Spectrometer, Suisse) équipé d'une source de lumière laser He-Ne (JDS uniphase) avec une longueur d'onde $\lambda = 632,8$ nm. Le spectre de diffusion a été mesuré en utilisant le mode de détection à deux fibres mono-mode et de deux détecteurs APD à haute sensibilité (SPCM-AQR-13-FC, PerkinElmer). Les échantillons ont été placés dans des tubes cylindriques borosilicatés de 7,5 mm de diamètre et placés dans le bain thermostaté, où la température a été fixée à 25 °C. Les mesures ont été effectuées à un angle de diffusion de 90°. L'intensité de la diffusion statique de la lumière correspond à la valeur moyenne de l'intensité mesurée à chaque exécution.

6.5 Synthèse des nanoparticules

- **Synthèse des nanoparticules β -CD/1-décanol via la formation d'émulsion de Pickering**

Pour obtenir des émulsions de Pickering huile dans eau, on a pesé 1,35 g d'eau et 1,35 g de 1-décanol avant d'ajouter 0,3 g de β -cyclodextrine. L'émulsification a été effectuée en utilisant un Ultraturrax T10 basic à 11 500 rpm pendant 1 min à 25 °C (IKA Works, Inc., Allemagne) dans un récipient de 5 mL. La centrifugation (5 000 rpm pendant 30 min, Sigma 2-16PK) permet une séparation rapide et nette des trois phases : eau, 1-décanol et une poudre blanche. Après élimination des deux liquides, les particules ont été séchées et triturées à température ambiante avant stockage.

NPs β -CD/1-décanol : RMN ^1H (300 MHz, DMSO- d_6 , 20 °C, TMS) : δ (ppm) = 0,83-0,88 (m, 3 H), 1,0-1,5 (m, 16 H), 3,44-3,75 (m, 7 H), 4,33 (m, 1 H), 4,47 (m, 2 H), 4,83 (m, 2 H), 5,6-5,8 (m, 4 H). RMN ^{13}C (75 MHz, DMSO- d_6 , 20 °C) : δ (ppm) = 13,9, 22,2, 25,6, 28,8, 29,0, 29,1, 29,2, 31,4, 32,6, 60,7.

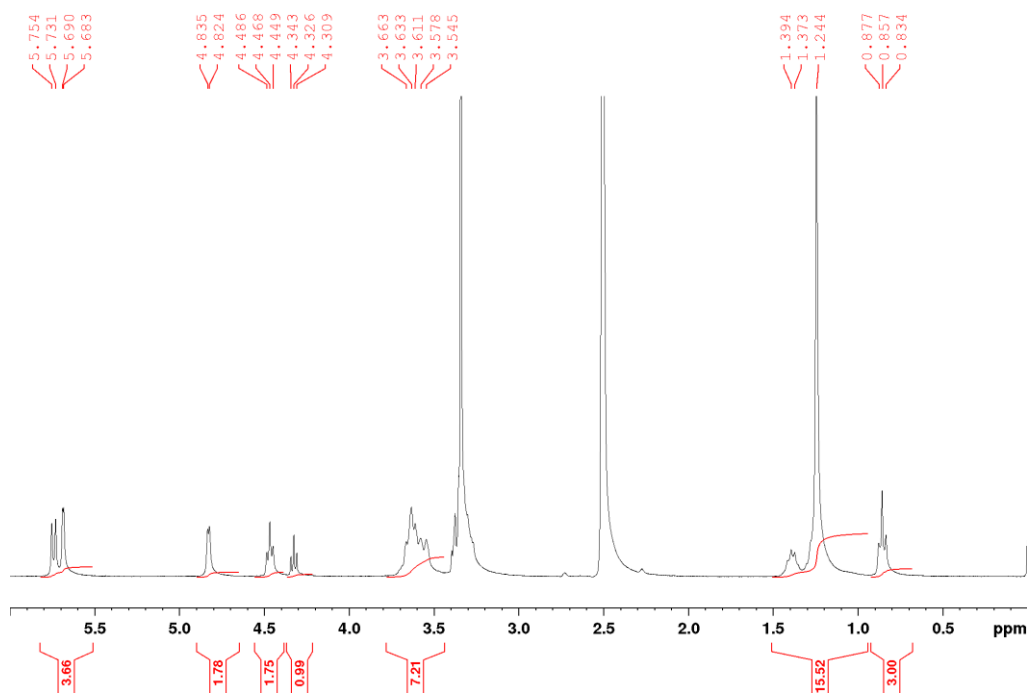


Figure 29. Spectre RMN ^1H des nanoparticules β -CD/1-décanol dans DMSO-d_6 .

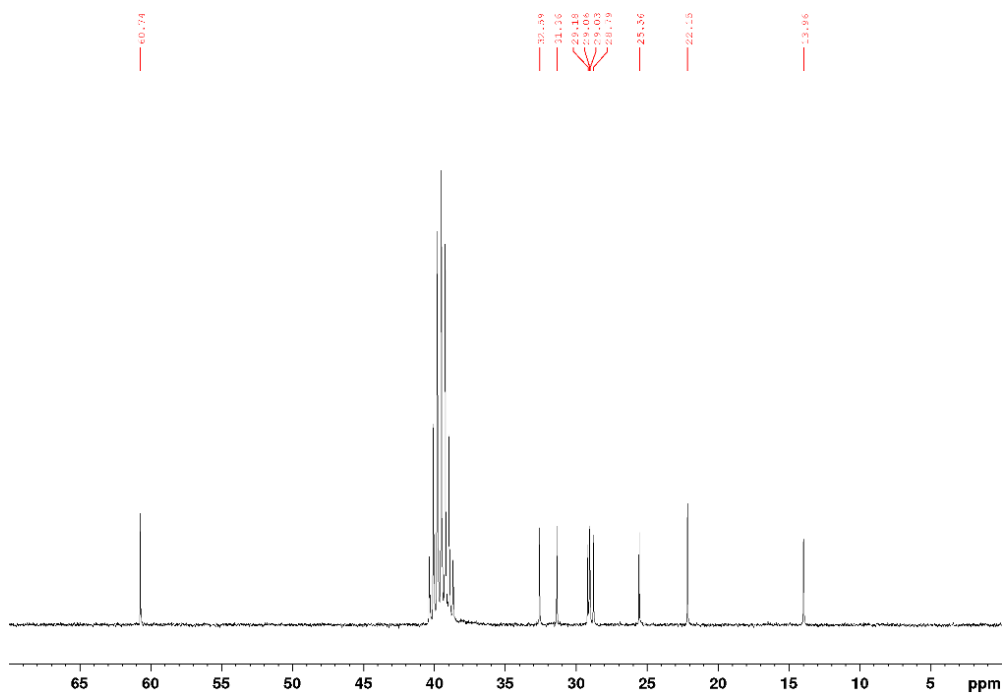


Figure 30. Spectre RMN ^{13}C des nanoparticules β -CD/1-décanol dans DMSO-d_6 .

- Synthèse des nanoparticules hybrides CD@POM

Les NPs hybrides CD@POM ont été obtenues en mélangeant $[\text{Na}_3][\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ (41,4 mg) et une dispersion aqueuse de NPs β -CD/1-décanol (1 mL à 10 %) sous agitation vigoureuse. Les NPs hybrides CD@POM ont été récupérées par filtration et centrifugation.

NPs hybrides CD@POM : RMN ^1H (300 MHz, D_2O , 20 °C, TMS) : δ (ppm) = 0,88-1,04 (m, 3 H), 1,24-1,70 (m, 16 H), 3,50-3,60 (m, 1 H), 3,61-3,83 (m, 14 H), 3,87-4,06 (m, 12 H), 5,1 (d, 4 H). RMN ^{13}C (75 MHz, D_2O , 20 °C) : δ (ppm) = 13,5, 21,8, 25,0, 27,7, 28,4, 30,7, 31,5, 59,4, 61,9, 71,9, 72,1, 73,3, 80,8, 102,2. RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121 MHz, D_2O , 20 °C) : δ (ppm) = -12,2.

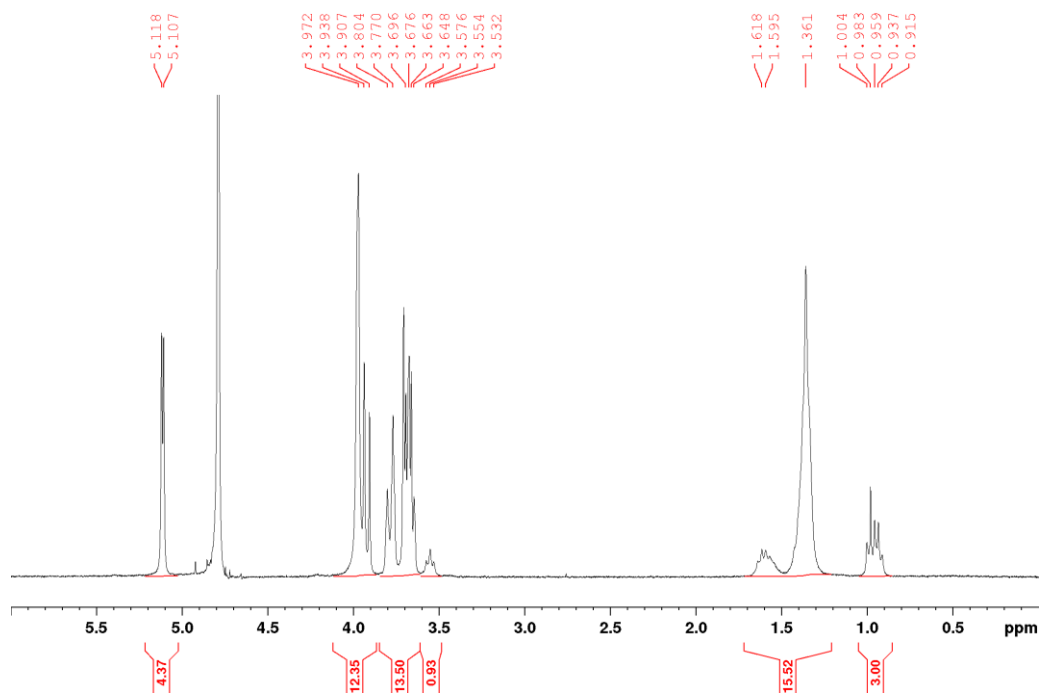


Figure 31. Spectre RMN ^1H des nanoparticules hybrides CD@POM dans D_2O .

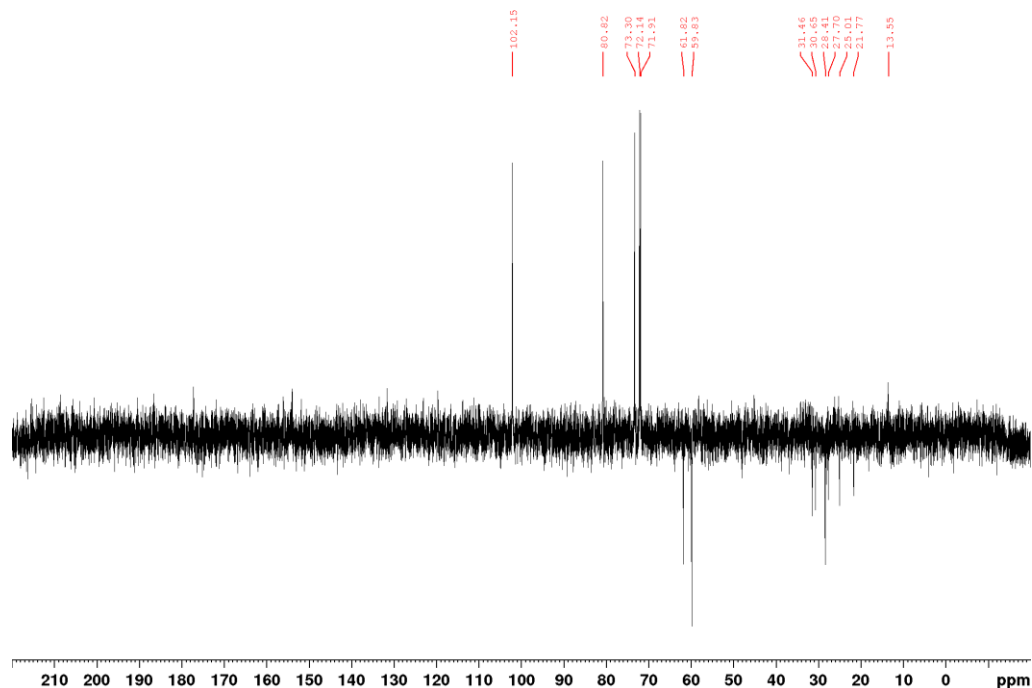


Figure 32. Spectre RMN ^{13}C des nanoparticules hybrides CD@POM dans D_2O .

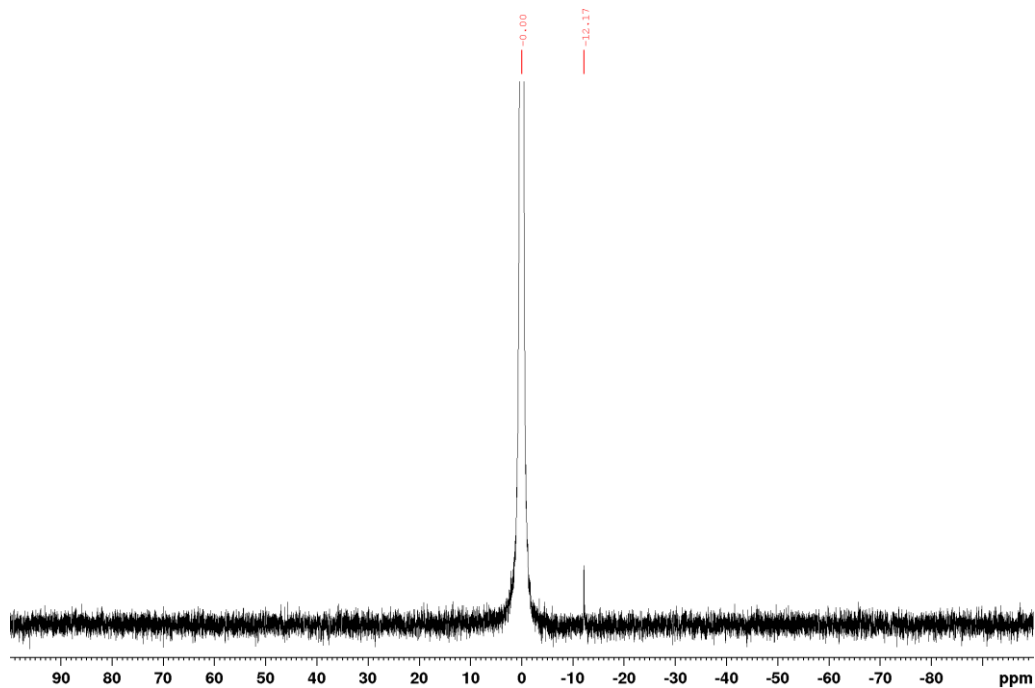


Figure 33. Spectre RMN ^{31}P des nanoparticules hybrides CD@POM dans D_2O , avec insert contenant H_3PO_4 .

6.6 Clichés supplémentaires de microscopie électronique en transition

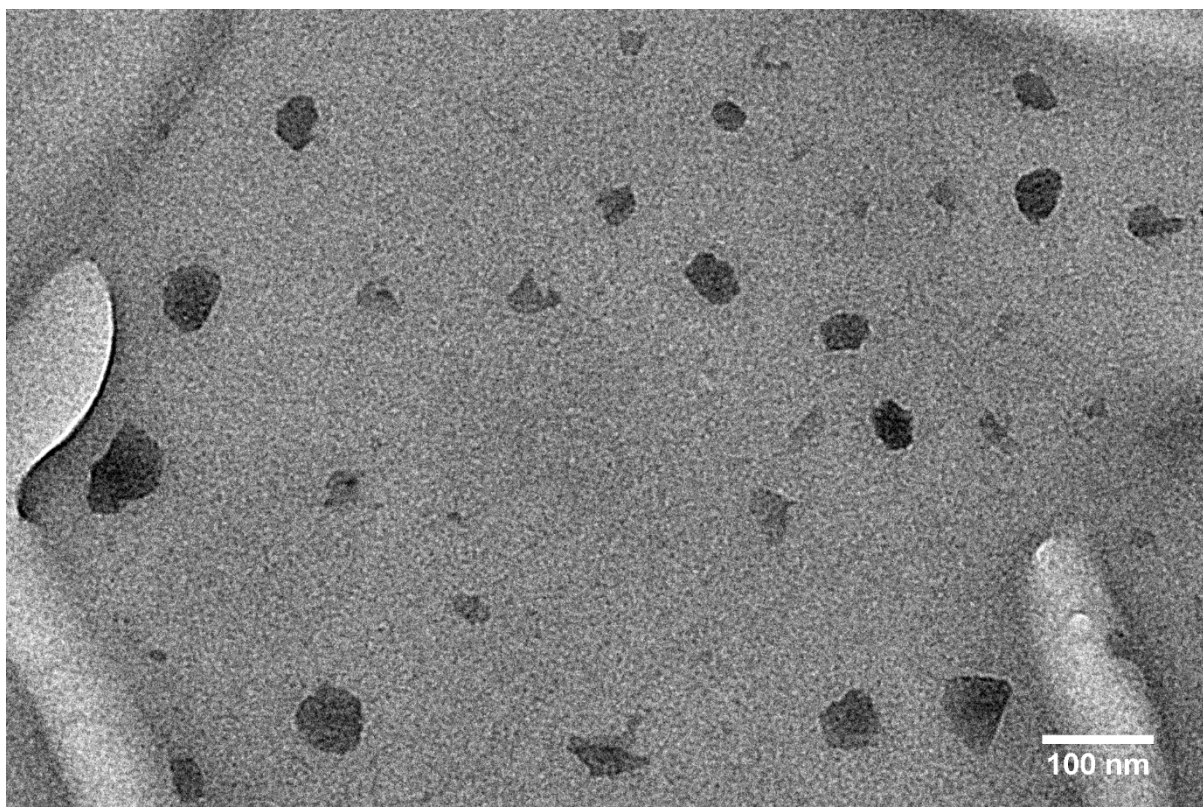


Figure 34. Clichés MET typique des NPs $\beta\text{-CD}/1\text{-d\u00e9canol}$ 0,05 %m.

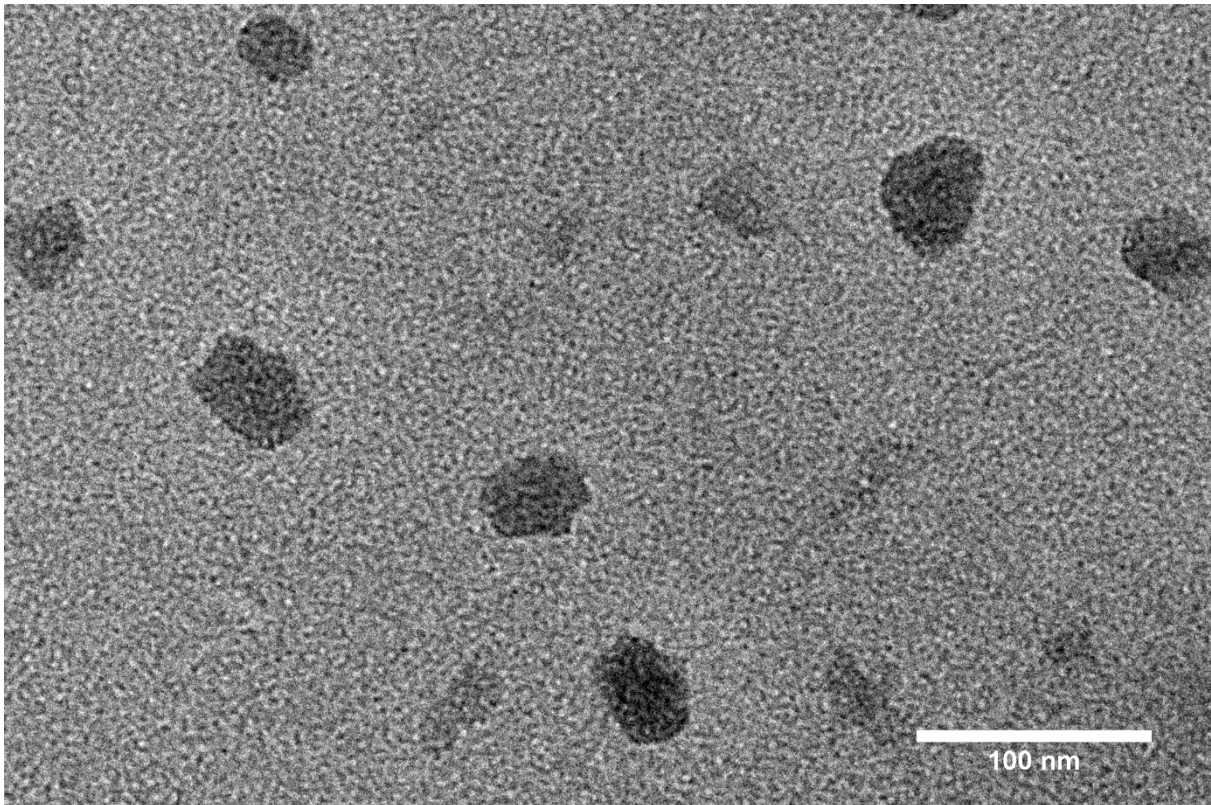


Figure 35. Clichés MET typique des NPs β -CD/1-décanol 0,05 %m.

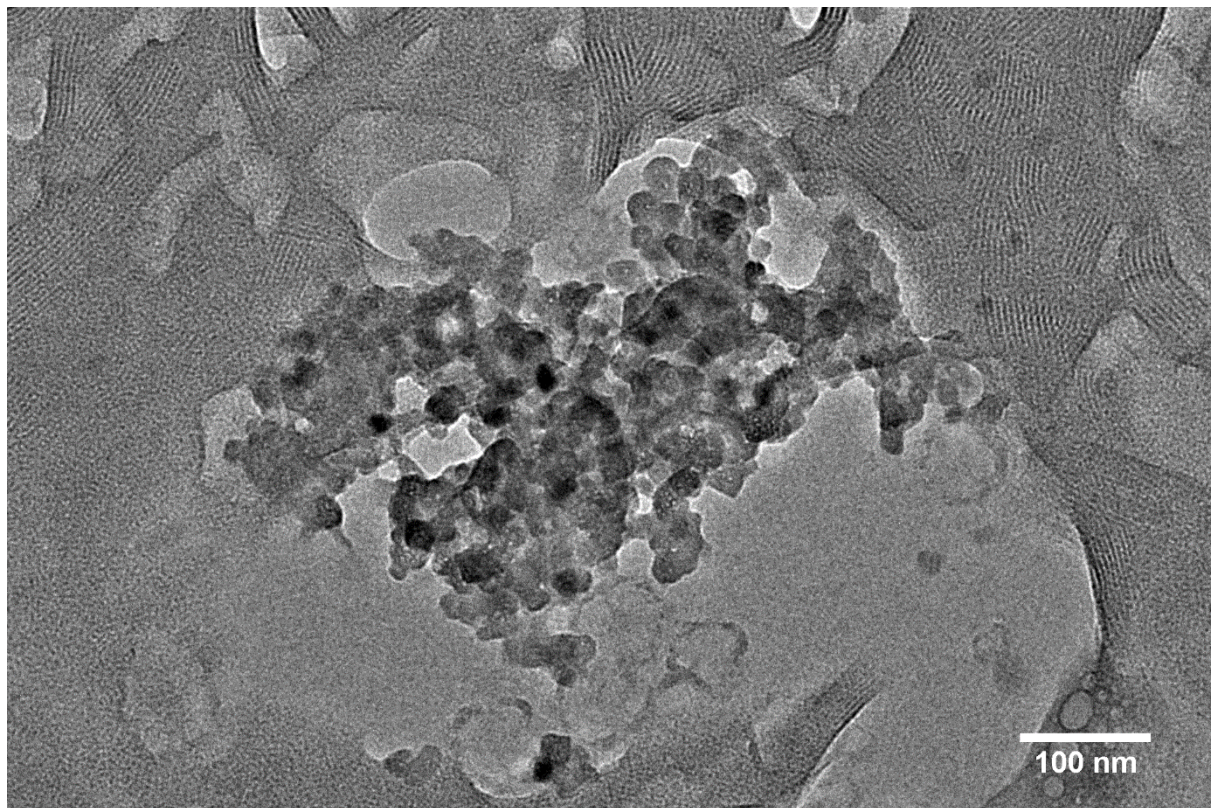


Figure 36. Clichés MET typique des NPs β -CD/1-décanol 0,5 %m.

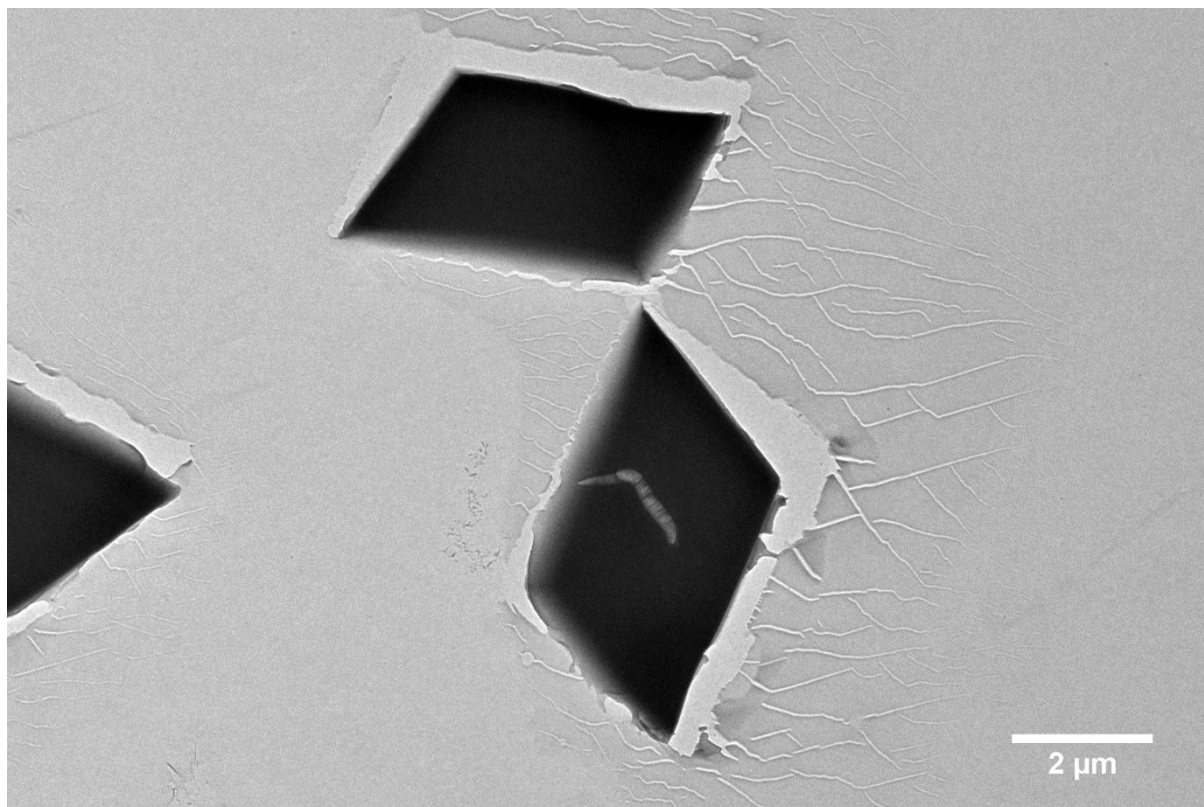


Figure 37. Clichés MET typique des NPs β -CD/1-décanol 0,75 %m.

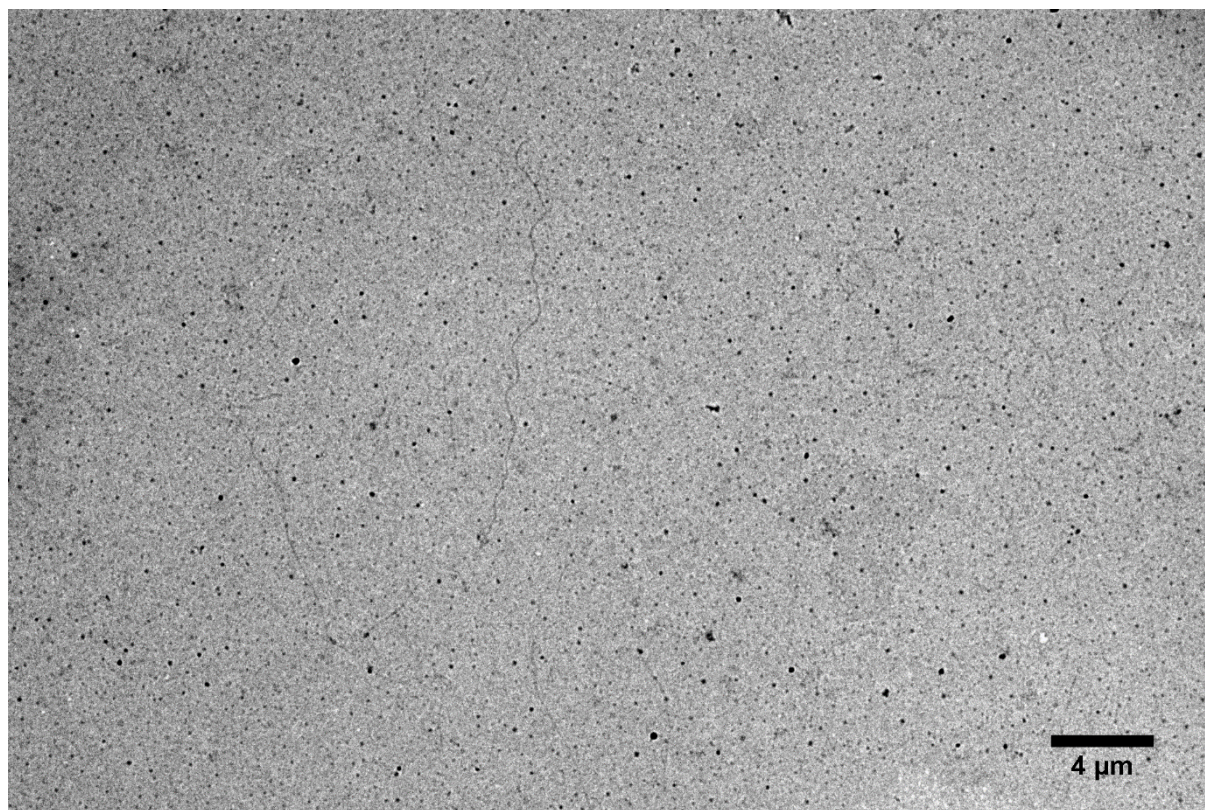


Figure 38. Cliché MET typique des structures observées lorsqu'on mélange des NPs β -CD/1-décanol (0,05 %m) avec $[\text{Na}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ (0,025 %m).

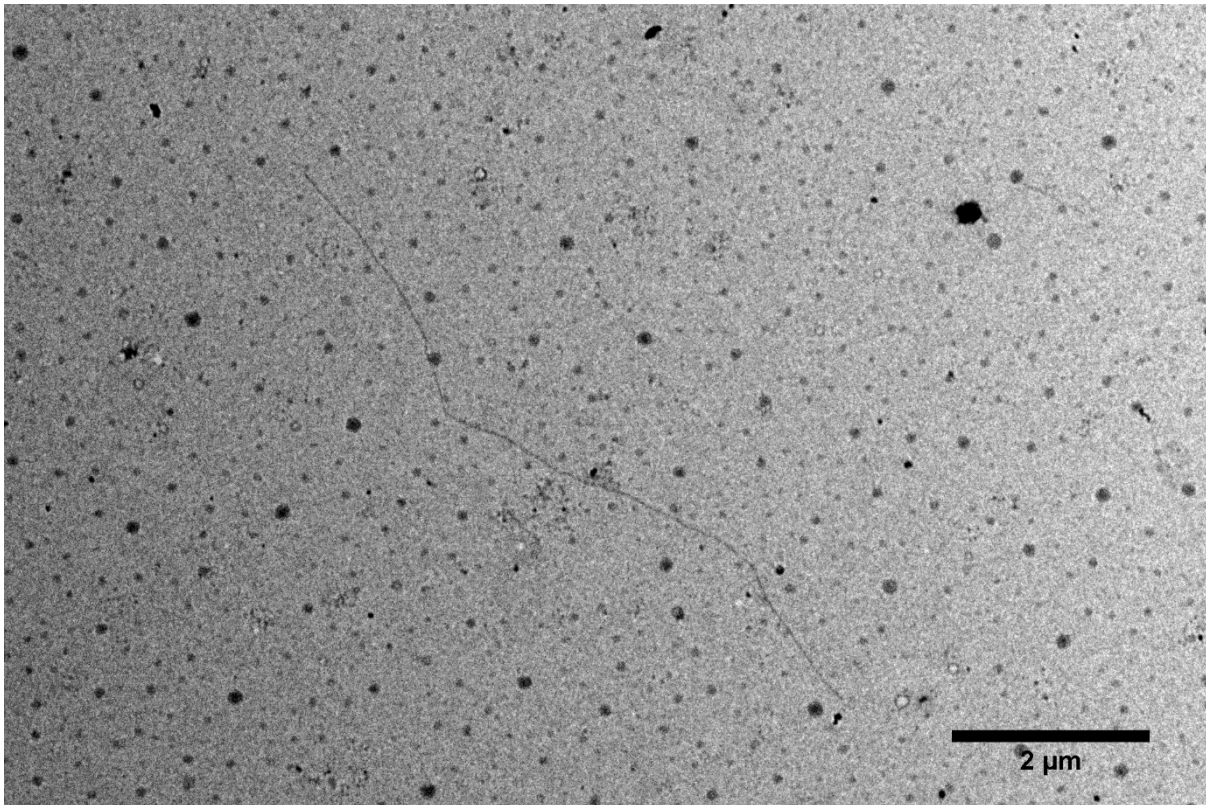


Figure 39. Cliché MET typique des structures observées lorsqu'on mélange des NPs β -CD/1-décanol (0,05 %m) avec $[\text{Na}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ (0,025 %m).

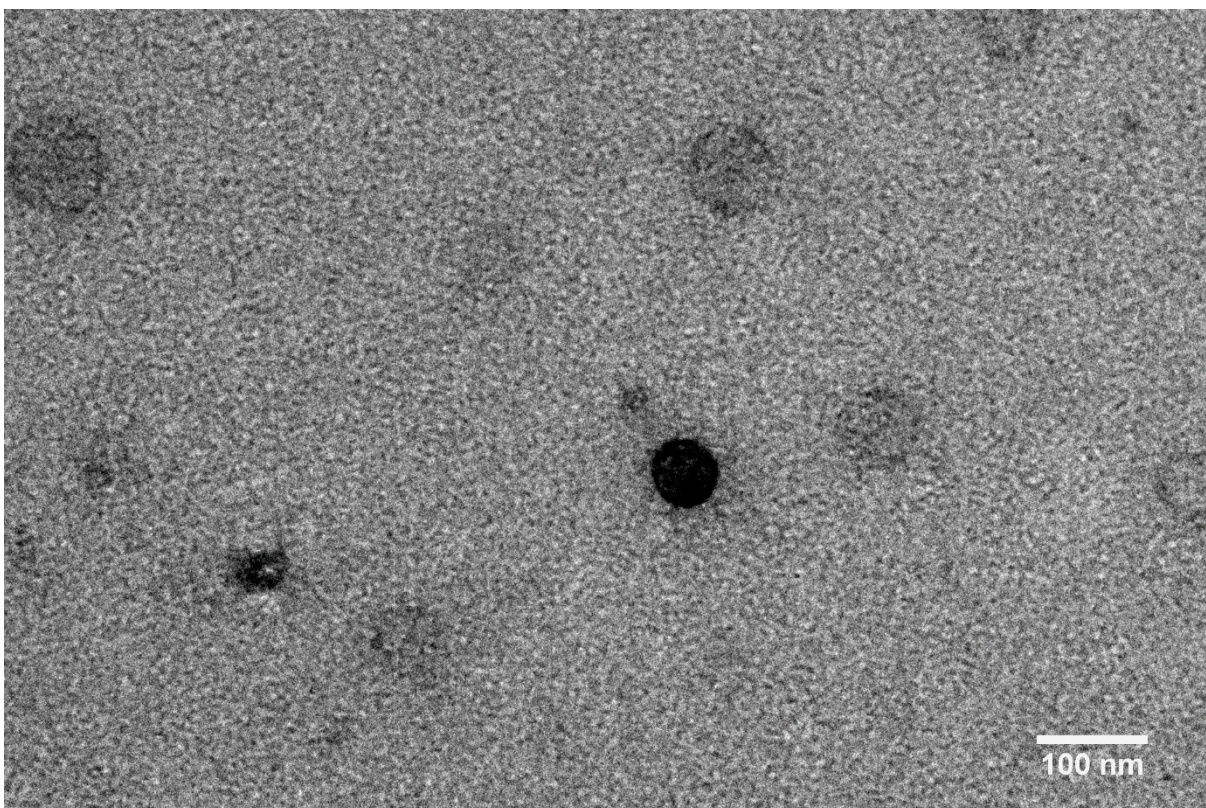


Figure 40. Cliché MET typique des structures observées lorsqu'on mélange des NPs β -CD/1-décanol (0,05 %m) avec $[\text{Na}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ (0,025 %m).

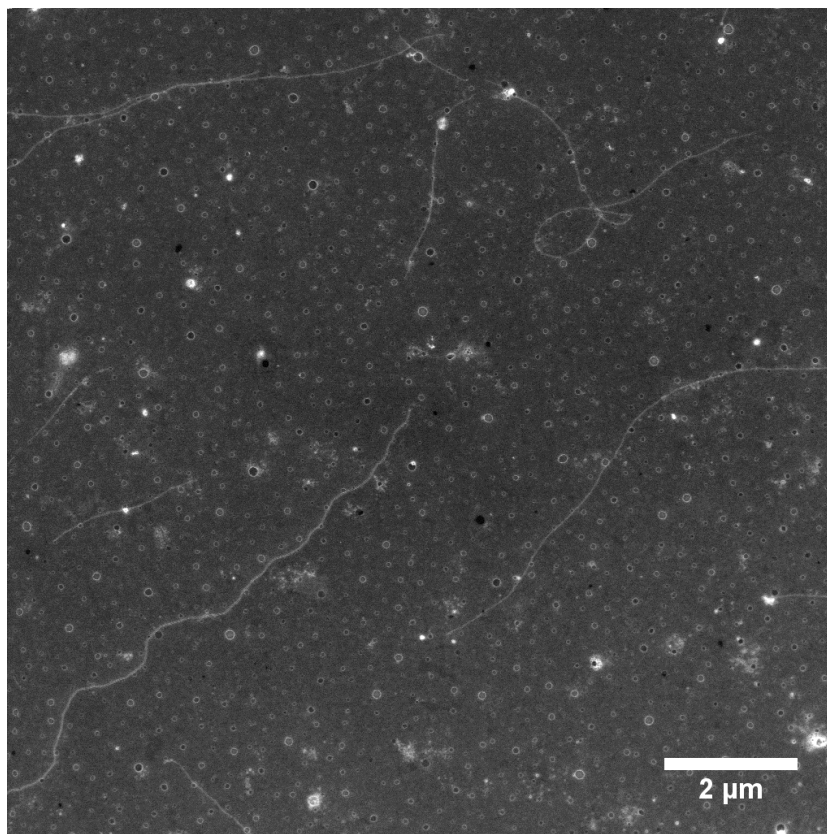


Figure 41. Cliché HR-STEM-HAADF typique des structures observées lorsqu'on mélange des NPs β -CD/1-décanol (0,05 %m) avec $[\text{Na}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ (0,025 %m).

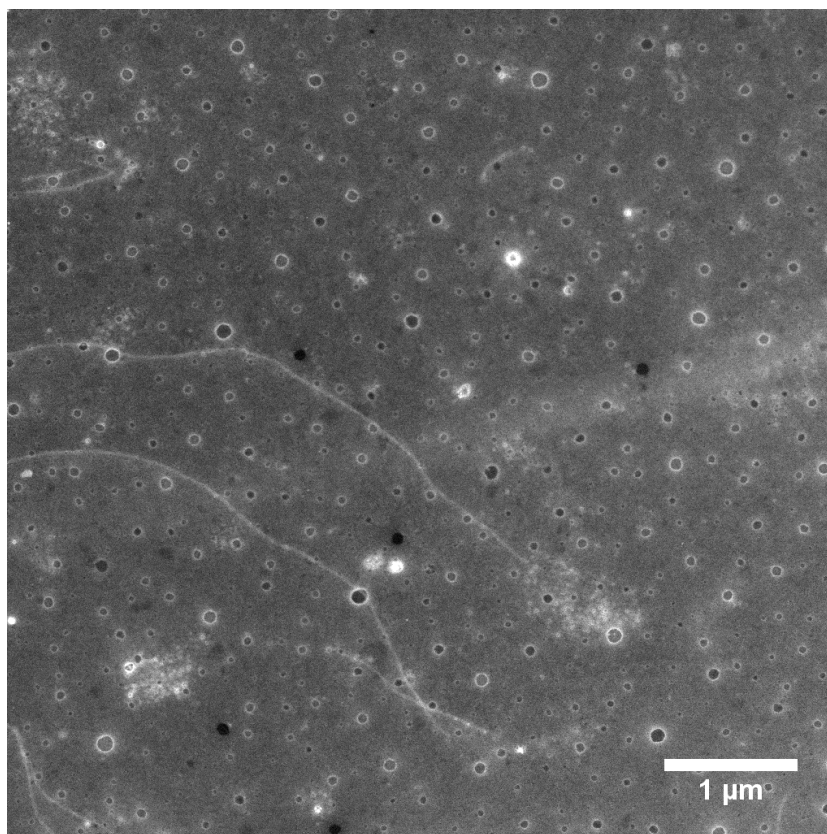


Figure 42. Cliché HR-STEM-HAADF typique des structures observées lorsqu'on mélange des NPs β -CD/1-décanol (0,05 %m) avec $[\text{Na}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ (0,025 %m).

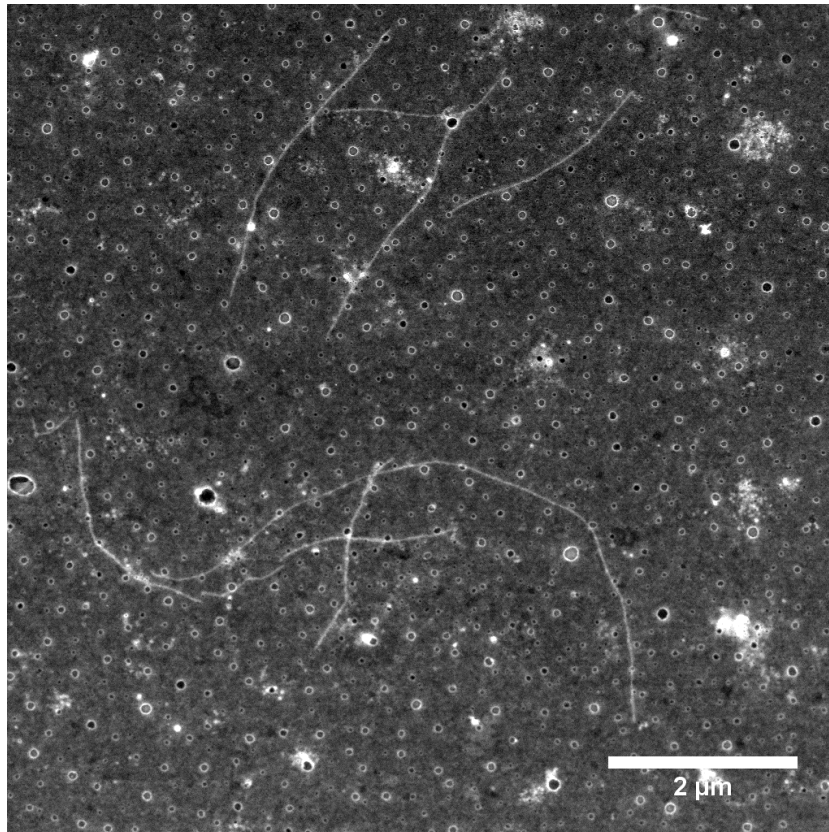


Figure 43. Cliché HR-STEM-HAADF typique des structures observées lorsqu'on mélange des NPs β -CD/1-décanol (0,05 %m) avec $[\text{Na}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ (0,025 %m).

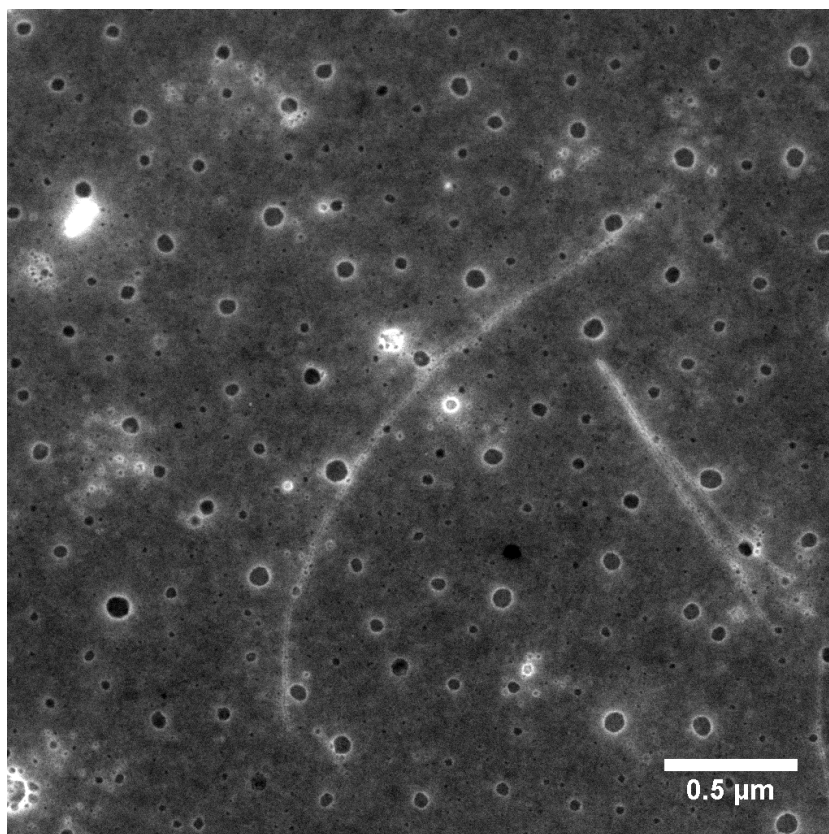


Figure 44. Cliché HR-STEM-HAADF typique des structures observées lorsqu'on mélange des NPs β -CD/1-décanol (0,05 %m) avec $[\text{Na}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ (0,025 %m).

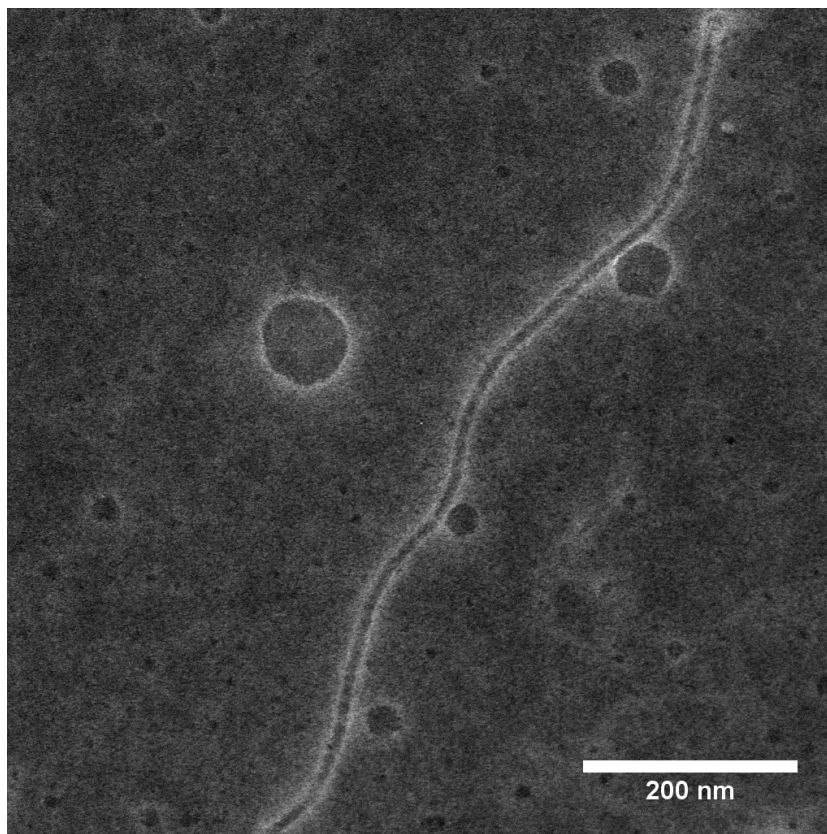


Figure 45. Cliché HR-STEM-HAADF typique des structures observées lorsqu'on mélange des NPs β -CD/1-décanol (0,05 %m) avec $[\text{Na}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ (0,025 %m).

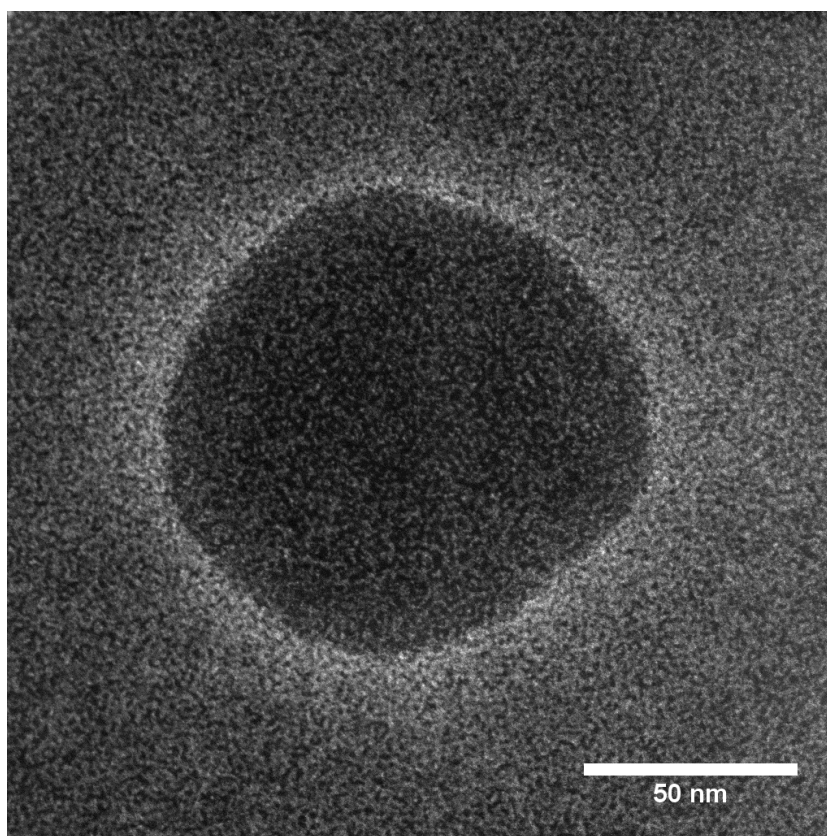


Figure 46. Cliché HR-STEM-HAADF typique des structures observées lorsqu'on mélange des NPs β -CD/1-décanol (0,05 %m) avec $[\text{Na}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ (0,025 %m).

7 Références

- (1) Lehn, J.-M. Perspectives in Supramolecular Chemistry—from Molecular Recognition towards Molecular Information Processing and Self-organization. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29* (11), 1304–1319.
- (2) Whitesides, G. M.; Boncheva, M. Beyond Molecules: Self-Assembly of Mesoscopic and Macroscopic Components. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2002**, *99* (8), 4769–4774.
- (3) Seidel, S. R.; Stang, P. J. High-Symmetry Coordination Cages via Self-Assembly. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35* (11), 972–983.
- (4) Cölfen, H.; Mann, S. Higher-order Organization by Mesoscale Self-assembly and Transformation of Hybrid Nanostructures. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42* (21), 2350–2365.
- (5) Nitschke, J. R. Systems Chemistry: Molecular Networks Come of Age. *Nature* **2009**, *462* (7274), 736.
- (6) Brodin, J. D.; Carr, J. R.; Sontz, P. A.; Tezcan, F. A. Exceptionally Stable, Redox-Active Supramolecular Protein Assemblies with Emergent Properties. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2014**, *111* (8), 2897–2902.
- (7) Mattia, E.; Otto, S. Supramolecular Systems Chemistry. *Nat. Nanotechnol.* **2015**, *10* (2), 111–119. <https://doi.org/10.1038/nnano.2014.337>.
- (8) Harada, A.; Kobayashi, R.; Takashima, Y.; Hashidzume, A.; Yamaguchi, H. Macroscopic Self-Assembly through Molecular Recognition. *Nat. Chem.* **2011**, *3* (1), 34.
- (9) Ju, G.; Cheng, M.; Guo, F.; Zhang, Q.; Shi, F. Elasticity-dependent Fast Underwater Adhesion Demonstrated by Macroscopic Supramolecular Assembly. *Angew. Chem.* **2018**.
- (10) Cheng, M.-J.; Zhang, Q.; Shi, F. Macroscopic Supramolecular Assembly and Its Applications. *Chin. J. Polym. Sci.* **2018**, 1–16.
- (11) Ju, G.; Guo, F.; Zhang, Q.; Kuehne, A. J.; Cui, S.; Cheng, M.; Shi, F. Self-Correction Strategy for Precise, Massive, and Parallel Macroscopic Supramolecular Assembly. *Adv. Mater.* **2017**, *29* (37), 1702444.
- (12) Nakahata, M.; Takashima, Y.; Harada, A. Redox-responsive Macroscopic Gel Assembly Based on Discrete Dual Interactions. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53* (14), 3617–3621.
- (13) Cheng, M.; Shi, F.; Li, J.; Lin, Z.; Jiang, C.; Xiao, M.; Zhang, L.; Yang, W.; Nishi, T. Macroscopic Supramolecular Assembly of Rigid Building Blocks through a Flexible Spacing Coating. *Adv. Mater.* **2014**, *26* (19), 3009–3013.
- (14) Cheng, M.; Gao, H.; Zhang, Y.; Tremel, W.; Chen, J.-F.; Shi, F.; Knoll, W. Combining Magnetic Field Induced Locomotion and Supramolecular Interaction to Micromanipulate Glass Fibers: Toward Assembly of Complex Structures at Mesoscale. *Langmuir* **2011**, *27* (11), 6559–6564.
- (15) Leclercq, L. Get Beyond Limits: From Colloidal Tectonics Concept to the Engineering of Eco-Friendly Catalytic Systems. *Front. Chem.* **2018**, *6*. <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00168>.
- (16) Hosseini, M. W. Molecular Tectonics: From Simple Tectons to Complex Molecular Networks. *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38* (4), 313–323. <https://doi.org/10.1021/ar0401799>.
- (17) Su, D.; Wang, X.; Simard, M.; Wuest, J. D. Molecular Tectonics. *Supramol. Chem.* **1995**, *6* (1–2), 171–178. <https://doi.org/10.1080/10610279508032533>.
- (18) Leclercq, L.; Company, R.; Mühlbauer, A.; Mouret, A.; Aubry, J.-M.; Nardello-Rataj, V. Versatile Eco-Friendly Pickering Emulsions Based on Substrate/Native Cyclodextrin Complexes: A Winning Approach for Solvent-Free Oxidations. *ChemSusChem* **2013**, *6* (8), 1533–1540. <https://doi.org/10.1002/cssc.201300081>.
- (19) Szejtli, J. Introduction and General Overview of Cyclodextrin Chemistry. *Chem. Rev.* **1998**, *98* (5), 1743–1754.
- (20) Crini, G. Review: A History of Cyclodextrins. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (21), 10940–10975. <https://doi.org/10.1021/cr500081p>.

- (21) Pera-Titus, M.; Leclercq, L.; Clacens, J.-M.; De Campo, F.; Nardello-Rataj, V. Pickering Interfacial Catalysis for Biphasic Systems: From Emulsion Design to Green Reactions. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54* (7), 2006–2021. <https://doi.org/10.1002/anie.201402069>.
- (22) Leclercq, L.; Mouret, A.; Proust, A.; Schmitt, V.; Bauduin, P.; Aubry, J.-M.; Nardello-Rataj, V. Pickering Emulsion Stabilized by Catalytic Polyoxometalate Nanoparticles: A New Effective Medium for Oxidation Reactions. *Chem. - Eur. J.* **2012**, *18* (45), 14352–14358. <https://doi.org/10.1002/chem.201201799>.
- (23) Leclercq, L.; Mouret, A.; Renaudineau, S.; Schmitt, V.; Proust, A.; Nardello-Rataj, V. Self-Assembled Polyoxometalates Nanoparticles as Pickering Emulsion Stabilizers. *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119* (20), 6326–6337. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b01805>.
- (24) The Nobel Prize in Chemistry 2016 <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2016/stoddart/facts/> (accessed Oct 18, 2018).
- (25) Wu, Y.; Shi, R.; Wu, Y.-L.; Holcroft, J. M.; Liu, Z.; Frasconi, M.; Wasielewski, M. R.; Li, H.; Stoddart, J. F. Complexation of Polyoxometalates with Cyclodextrins. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (12), 4111–4118. <https://doi.org/10.1021/ja511713c>.
- (26) Villiers, A. Sur La Fermentation de La Féculé Par l'Action Du Ferment Butyrique. *Compt Rend Acad Sci* **1891**, *112*, 536–538.
- (27) Biber, A.; Antranikian, G.; Heinzle, E. Enzymatic Production of Cyclodextrins. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2002**, *59* (6), 609–617. <https://doi.org/10.1007/s00253-002-1057-x>.
- (28) McCoy, M. Cyclodextrins: Great Product Seeks A Market: Three Manufacturers Are Ready to Supply These Ring-Shaped Molecules, but Large-Volume Uses for Them Have yet to Materialize. *Chem. Eng. News* **1999**, *77* (9), 25–27. <https://doi.org/10.1021/cen-v077n009.p025>.
- (29) Leclercq, L. Smart Medical Textiles Based on Cyclodextrins for Curative or Preventive Patient Care. In *Active coatings for smart textiles*; Elsevier, 2016; pp 391–427.
- (30) Li, Z.; Wang, M.; Wang, F.; Gu, Z.; Du, G.; Wu, J.; Chen, J. γ -Cyclodextrin: A Review on Enzymatic Production and Applications. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2007**, *77* (2), 245.
- (31) Wang, L.; Duan, X.; Wu, J. Enhancing the α -Cyclodextrin Specificity of Cyclodextrin Glycosyltransferase from *Paenibacillus Macerans* by Mutagenesis Masking Subsite -7. *Appl. Environ. Microbiol.* **2016**, *82* (8), 2247–2255. <https://doi.org/10.1128/AEM.03535-15>.
- (32) Fourmentin, S.; Crini, G.; Lichtfouse, E. *Cyclodextrin Fundamentals, Reactivity and Analysis*; 2018.
- (33) Szejtli, J. Past, Present and Future of Cyclodextrin Research. *Pure Appl. Chem.* **2004**, *76* (10), 1825–1845. <https://doi.org/10.1351/pac200476101825>.
- (34) Sabadini, E.; Cosgrove, T.; Egídio, F. do C. Solubility of Cyclomaltooligosaccharides (Cyclodextrins) in H₂O and D₂O: A Comparative Study. *Carbohydr. Res.* **2006**, *341* (2), 270–274. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2005.11.004>.
- (35) Khan, A. R.; Forgo, P.; Stine, K. J.; D'Souza, V. T. Methods for Selective Modifications of Cyclodextrins. *Chem. Rev.* **1998**, *98* (5), 1977–1996.
- (36) Řezanka, M. Synthesis of Cyclodextrin Derivatives. *Cyclodextr. Fundam. React. Anal.* **2018**, 57–103.
- (37) Crini, G.; Fourmentin, S.; Fenyvesi, É.; Torri, G.; Fourmentin, M.; Morin-Crini, N. Fundamentals and Applications of Cyclodextrins. In *Cyclodextrin Fundamentals, Reactivity and Analysis*; Fourmentin, S., Crini, G., Lichtfouse, E., Eds.; Springer International Publishing: Cham, 2018; Vol. 16, pp 1–55. https://doi.org/10.1007/978-3-319-76159-6_1.
- (38) Connors, K. A. The Stability of Cyclodextrin Complexes in Solution. *Chem. Rev.* **1997**, *97* (5), 1325–1358.
- (39) Rekharsky, M. V.; Inoue, Y. Complexation Thermodynamics of Cyclodextrins. *Chem. Rev.* **1998**, *98* (5), 1875–1918.
- (40) Chow, D. D.; Karara, A. H. Characterization, Dissolution and Bioavailability in Rats of Ibuprofen- β -Cyclodextrin Complex System. *Int. J. Pharm.* **1986**, *28* (2–3), 95–101.

- (41) Messner, M.; Kurkov, S. V.; Jansook, P.; Loftsson, T. Self-Assembled Cyclodextrin Aggregates and Nanoparticles. *Int. J. Pharm.* **2010**, *387* (1–2), 199–208. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2009.11.035>.
- (42) Hirsch, W.; Fried, V.; Altman, L. Effect of Cyclodextrins on Sparingly Soluble Salts. *J. Pharm. Sci.* **1985**, *74* (10), 1123–1125.
- (43) Ammala, A. Biodegradable Polymers as Encapsulation Materials for Cosmetics and Personal Care Markets. *Int. J. Cosmet. Sci.* **2013**, *35* (2), 113–124.
- (44) Hougeir, F. G.; Kircik, L. A Review of Delivery Systems in Cosmetics. *Dermatol. Ther.* **2012**, *25* (3), 234–237.
- (45) Bilensoy, E. *Cyclodextrins in Pharmaceuticals, Cosmetics, and Biomedicine: Current and Future Industrial Applications*; John Wiley & Sons, 2011.
- (46) Marques, H. M. C. A Review on Cyclodextrin Encapsulation of Essential Oils and Volatiles. *Flavour Fragr. J.* **2010**, *25* (5), 313–326. <https://doi.org/10.1002/ffj.2019>.
- (47) Kfoury, M.; Hădărugă, N. G.; Hădărugă, D. I.; Fourmentin, S. Cyclodextrins as Encapsulation Material for Flavors and Aroma. In *Encapsulations*; Elsevier, 2016; pp 127–192.
- (48) Astray, G.; Gonzalez-Barreiro, C.; Mejuto, J. C.; Rial-Otero, R.; Simal-Gandara, J. A Review on the Use of Cyclodextrins in Foods. *Food Hydrocoll.* **2009**, *23* (7), 1631–1640.
- (49) F. Gibbs, S. K. Encapsulation in the Food Industry: A Review. *Int. J. Food Sci. Nutr.* **1999**, *50* (3), 213–224.
- (50) Desai, K. G. H.; Jin Park, H. Recent Developments in Microencapsulation of Food Ingredients. *Dry. Technol.* **2005**, *23* (7), 1361–1394.
- (51) Hauser, P. J. *Textile Dyeing*; InTech: Rijeka, Croatia, 2011.
- (52) Morais, D.; Guedes, R.; Lopes, M. Antimicrobial Approaches for Textiles: From Research to Market. *Materials* **2016**, *9* (6), 498. <https://doi.org/10.3390/ma9060498>.
- (53) Shahid-ul-Islam; Shahid, M.; Mohammad, F. Green Chemistry Approaches to Develop Antimicrobial Textiles Based on Sustainable Biopolymers—A Review. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52* (15), 5245–5260. <https://doi.org/10.1021/ie303627x>.
- (54) Alzate-Sánchez, D. M.; Smith, B. J.; Alsbaiee, A.; Hinstroza, J. P.; Dichtel, W. R. Cotton Fabric Functionalized with a β -Cyclodextrin Polymer Captures Organic Pollutants from Contaminated Air and Water. *Chem. Mater.* **2016**, *28* (22), 8340–8346. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b03624>.
- (55) Andraeus, J.; Dalmolin, M. C.; Junior, O.; Barcellos, I. O. Application of Cyclodextrins in Textile Processes. *Quím. Nova* **2010**, *33* (4), 929–937.
- (56) Funasaki, N.; Ishikawa, S.; Neya, S. Advances in Physical Chemistry and Pharmaceutical Applications of Cyclodextrins. *Pure Appl. Chem.* **2008**, *80* (7), 1511–1524.
- (57) Miller, K. P.; Wang, L.; Chen, Y.-P.; Pellechia, P. J.; Benicewicz, B. C.; Decho, A. W. Engineering Nanoparticles to Silence Bacterial Communication. *Front. Microbiol.* **2015**, *6*, 189.
- (58) Duchêne, D. ecaron; ne; Vaution, C.; Glomot, F. Cyclodextrins, Their Value in Pharmaceutical Technology. *Drug Dev. Ind. Pharm.* **1986**, *12* (11–13), 2193–2215.
- (59) Loftsson, T.; Duchêne, D. Cyclodextrins and Their Pharmaceutical Applications. *Int. J. Pharm.* **2007**, *329* (1–2), 1–11.
- (60) Brewster, M. E.; Loftsson, T. Cyclodextrins as Pharmaceutical Solubilizers. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2007**, *59* (7), 645–666.
- (61) Morin-Crini, N.; Fourmentin, S.; Crini, G. *Cyclodextrines: histoire, propriétés, chimie & applications*; Presses universitaires de Franche-Comté: Besançon, 2015.
- (62) Campos, E. V. R.; de Oliveira, J. L.; Fraceto, L. F. Applications of Controlled Release Systems for Fungicides, Herbicides, Acaricides, Nutrients, and Plant Growth Hormones: A Review. *Adv. Sci. Eng. Med.* **2014**, *6* (4), 373–387.
- (63) de Oliveira, J. L.; Campos, E. V. R.; Bakshi, M.; Abhilash, P. C.; Fraceto, L. F. Application of Nanotechnology for the Encapsulation of Botanical Insecticides for Sustainable Agriculture: Prospects and Promises. *Biotechnol. Adv.* **2014**, *32* (8), 1550–1561.

- (64) Yusoff, S. N. M.; Kamari, A.; Aljafree, N. F. A. A Review of Materials Used as Carrier Agents in Pesticide Formulations. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **2016**, *13* (12), 2977–2994.
- (65) Auzely-Velty, R. Self-Assembling Polysaccharide Systems Based on Cyclodextrin Complexation: Synthesis, Properties and Potential Applications in the Biomaterials Field. *Comptes Rendus Chim.* **2011**, *14* (2–3), 167–177.
- (66) Li, J. J.; Zhao, F.; Li, J. Polyrotaxanes for Applications in Life Science and Biotechnology. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2011**, *90* (2), 427–443.
- (67) Singh, M.; Sharma, R.; Banerjee, U. C. Biotechnological Applications of Cyclodextrins. *Biotechnol. Adv.* **2002**, *20* (5–6), 341–359.
- (68) Szejtli, J. The Cyclodextrins and Their Applications in Biotechnology. *Carbohydr. Polym.* **1990**, *12* (4), 375–392.
- (69) Bar, R. Application of Cyclodextrins in Biotechnology. In *Proceedings of the Eighth International Symposium on Cyclodextrins*; Springer, 1996; pp 521–526.
- (70) Xiao, Y.; Ng, S.-C.; Tan, T. T. Y.; Wang, Y. Recent Development of Cyclodextrin Chiral Stationary Phases and Their Applications in Chromatography. *J. Chromatogr. A* **2012**, *1269*, 52–68.
- (71) Fakayode, S. O.; Lowry, M.; Fletcher, K. A.; Huang, X.; Powe, A. M.; Warner, I. M. Cyclodextrins Host-Guest Chemistry in Analytical and Environmental Chemistry. *Curr. Anal. Chem.* **2007**, *3* (3), 171–181.
- (72) Li, S.; Purdy, W. C. Cyclodextrins and Their Applications in Analytical Chemistry. *Chem. Rev.* **1992**, *92* (6), 1457–1470.
- (73) Mosinger, J.; Tománková, V.; Němcová, I.; Zýka, J. Cyclodextrins in Analytical Chemistry. *Anal. Lett.* **2001**, *34* (12), 1979–2004.
- (74) Hapiot, F.; Tilloy, S.; Monflier, E. Cyclodextrins as Supramolecular Hosts for Organometallic Complexes. *Chem. Rev.* **2006**, *106* (3), 767–781.
- (75) Hapiot, F.; Ponchel, A.; Tilloy, S.; Monflier, E. Cyclodextrins and Their Applications in Aqueous-Phase Metal-Catalyzed Reactions. *Comptes Rendus Chim.* **2011**, *14* (2–3), 149–166.
- (76) Hapiot, F.; Bricout, H.; Manuel, S.; Tilloy, S.; Monflier, E. Recent Breakthroughs in Aqueous Cyclodextrin-Assisted Supramolecular Catalysis. *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4* (7), 1899–1908.
- (77) Komiyama, M.; Monflier, E. Cyclodextrin Catalysis. *Cyclodext. Their Complexes Chem. Anal. Methods Appl.* **2006**, 93–105.
- (78) Hong, S.; Liu, M.; Zhang, W.; Deng, W. Organic Reactions Catalyzed by Cyclodextrin and Its Derivatives. *Chin. J. Org. Chem.* **2015**, *35* (2), 325. <https://doi.org/10.6023/cjoc201409001>.
- (79) Zhao, Y.; Wu, Y.; Wang, L.; Zhang, M.; Chen, X.; Liu, M.; Fan, J.; Liu, J.; Zhou, F.; Wang, Z. Bio-Inspired Reversible Underwater Adhesive. *Nat. Commun.* **2017**, *8* (1), 2218.
- (80) Hoang Thi, T. T.; Lee, J. S.; Lee, Y.; Park, H. B.; Park, K. M.; Park, K. D. Supramolecular Cyclodextrin Supplements to Improve the Tissue Adhesion Strength of Gelatin Bioglues. *ACS Macro Lett.* **2017**, *6* (2), 83–88. <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.6b00841>.
- (81) Kozłowski, C. A.; Sliwa, W. The Use of Membranes with Cyclodextrin Units in Separation Processes: Recent Advances. *Carbohydr. Polym.* **2008**, *74* (1), 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.01.010>.
- (82) Szente, L.; Fenyvesi, É. Cyclodextrin-Enabled Polymer Composites for Packaging. *Molecules* **2018**, *23* (7), 1556.
- (83) López-de-Dicastillo, C.; Gallur, M.; Catalá, R.; Gavara, R.; Hernandez-Muñoz, P. Immobilization of β -Cyclodextrin in Ethylene-Vinyl Alcohol Copolymer for Active Food Packaging Applications. *J. Membr. Sci.* **2010**, *353* (1–2), 184–191.
- (84) López-de-Dicastillo, C.; Catalá, R.; Gavara, R.; Hernández-Muñoz, P. Food Applications of Active Packaging EVOH Films Containing Cyclodextrins for the Preferential Scavenging of Undesirable Compounds. *J. Food Eng.* **2011**, *104* (3), 380–386.
- (85) Wen, P.; Zhu, D.-H.; Feng, K.; Liu, F.-J.; Lou, W.-Y.; Li, N.; Zong, M.-H.; Wu, H. Fabrication of Electrospun Polylactic Acid Nanofilm Incorporating Cinnamon Essential Oil/ β -Cyclodextrin Inclusion Complex for Antimicrobial Packaging. *Food Chem.* **2016**, *196*, 996–1004.

- (86) Del Valle, E. M. Cyclodextrins and Their Uses: A Review. *Process Biochem.* **2004**, *39* (9), 1033–1046.
- (87) *Cyclodextrins and Their Complexes: Chemistry, Analytical Methods, Applications*; Dodziuk, H., Ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, FRG, 2006. <https://doi.org/10.1002/3527608982>.
- (88) *New Trends in Cyclodextrins and Derivatives*; Duchêne, D., Ed.; Editions de Santé: Paris, 1991.
- (89) Duchene, D.; Wouessidjewe, D. Industrial Uses of Cyclodextrins and Their Derivatives. *J. Coord. Chem.* **1992**, *27* (1–3), 223–236. <https://doi.org/10.1080/00958979209407955>.
- (90) Nardello-Rataj, V.; Leclercq, L. Encapsulation of Biocides by Cyclodextrins: Toward Synergistic Effects against Pathogens. *Beilstein J. Org. Chem.* **2014**, *10*, 2603.
- (91) Stella, V. J.; He, Q. Cyclodextrins. *Toxicol. Pathol.* **2008**, *36* (1), 30–42. <https://doi.org/10.1177/0192623307310945>.
- (92) Gidwani, B.; Vyas, A. A Comprehensive Review on Cyclodextrin-Based Carriers for Delivery of Chemotherapeutic Cytotoxic Anticancer Drugs. *BioMed Res. Int.* **2015**, *2015*, 1–15. <https://doi.org/10.1155/2015/198268>.
- (93) Fenyvesi, E.; Gruiz, K.; Verstichel, S.; De Wilde, B.; Leitgib, L.; Csabai, K.; Szaniszló, N. Biodegradation of Cyclodextrins in Soil. *Chemosphere* **2005**, *60* (8), 1001–1008. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.01.026>.
- (94) Lehn, J.-M.; Rigault, A. Helicates: Tetra- and Pentanuclear Double Helix Complexes of CuI and Poly(Bipyridine) Strands. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27* (8), 1095–1097.
- (95) Cram, D. J. The Design of Molecular Hosts, Guests, and Their Complexes (Nobel Lecture). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27* (8), 1009–1020.
- (96) Pedersen, C. J. The Discovery of Crown Ethers (Nobel Lecture). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27* (8), 1021–1027.
- (97) Thordarson, P. Determining Association Constants from Titration Experiments in Supramolecular Chemistry. *Chem Soc Rev* **2011**, *40* (3), 1305–1323. <https://doi.org/10.1039/C0CS00062K>.
- (98) Connors, K. A. Measurement of Cyclodextrin Complex Stability Constants. *Compr. Supramol. Chem.* **1996**, *3*, 205–241.
- (99) Benesi, H. A.; Hildebrand, J. H. J. A Spectrophotometric Investigation of the Interaction of Iodine with Aromatic Hydrocarbons. *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71* (8), 2703–2707.
- (100) Haldane, J. B. S. Graphical Methods in Enzyme Chemistry. *Nature* **1957**, *179* (4564), 832.
- (101) Scatchard, G. The Attractions of Proteins for Small Molecules and Ions. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1949**, *51* (4), 660–672.
- (102) Motulsky, H.; Christopoulos, A. *Fitting Models to Biological Data Using Linear and Nonlinear Regression: A Practical Guide to Curve Fitting*; Oxford University Press, 2004.
- (103) Tsukube, H.; Furuta, H.; Odani, A.; Takeda, Y.; Kudo, Y.; Inoue, Y.; Liu, Y.; Sakamoto, H.; Kimura, K. *Comprehensive Supramolecular Chemistry. J.L. Atwood J.E.D. Davies D.D. MacNicol F. Vogtle J.-M. Lehn Elsevier UK* **1996**, *8*.
- (104) Huang, C. Y. [27] Determination of Binding Stoichiometry by the Continuous Variation Method: The Job Plot. In *Methods in Enzymology*; Elsevier, 1982; Vol. 87, pp 509–525. [https://doi.org/10.1016/S0076-6879\(82\)87029-8](https://doi.org/10.1016/S0076-6879(82)87029-8).
- (105) Connors, K. A.; Mollica Jr, J. A. Theoretical Analysis of Comparative Studies of Complex Formation: Solubility, Spectral, and Kinetic Techniques. *J. Pharm. Sci.* **1966**, *55* (8), 772–780.
- (106) Meyer, A. S.; Ayres, G. H. The Mole Ratio Method for Spectrophotometric Determination of Complexes in Solution ¹. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79* (1), 49–53. <https://doi.org/10.1021/ja01558a011>.
- (107) Chriswell, C. D.; Schilt, A. A. New and Improved Techniques for Applying the Mole Ratio Method to the Identification of Weak Complexes in Solution. *Anal. Chem.* **1975**, *47* (9), 1623–1629.

- (108) Marques, H.; Hadgraft, J.; Kellaway, I. Studies of Cyclodextrin Inclusion Complexes. I. The Salbutamol-Cyclodextrin Complex as Studied by Phase Solubility and DSC. *Int. J. Pharm.* **1990**, *63* (3), 259–266. [https://doi.org/10.1016/0378-5173\(90\)90132-N](https://doi.org/10.1016/0378-5173(90)90132-N).
- (109) Ficarra, R.; Tommasini, S.; Raneri, D.; Calabrò, M. .; Di Bella, M. .; Rustichelli, C.; Gamberini, M. .; Ficarra, P. Study of Flavonoids/ β -Cyclodextrins Inclusion Complexes by NMR, FT-IR, DSC, X-Ray Investigation. *J. Pharm. Biomed. Anal.* **2002**, *29* (6), 1005–1014. [https://doi.org/10.1016/S0731-7085\(02\)00141-3](https://doi.org/10.1016/S0731-7085(02)00141-3).
- (110) Wang, J.; Cao, Y.; Sun, B.; Wang, C. Characterisation of Inclusion Complex of Trans-Ferulic Acid and Hydroxypropyl- β -Cyclodextrin. *Food Chem.* **2011**, *124* (3), 1069–1075.
- (111) Schneider, H.-J.; Hacket, F.; Rüdiger, V.; Ikeda, H. NMR Studies of Cyclodextrins and Cyclodextrin Complexes. *Chem. Rev.* **1998**, *98* (5), 1755–1786. <https://doi.org/10.1021/cr970019t>.
- (112) Chen, W.; Chang, C.-E.; Gilson, M. K. Calculation of Cyclodextrin Binding Affinities: Energy, Entropy, and Implications for Drug Design. *Biophys. J.* **2004**, *87* (5), 3035–3049. <https://doi.org/10.1529/biophysj.104.049494>.
- (113) Tablet, C.; Matei, I.; Hillebr, M. The Determination of the Stoichiometry of Cyclodextrin Inclusion Complexes by Spectral Methods: Possibilities and Limitations. In *Stoichiometry and Research - The Importance of Quantity in Biomedicine*; Innocenti, A., Ed.; InTech, 2012. <https://doi.org/10.5772/34287>.
- (114) Ulatowski, F.; Dabrowa, K.; Bałakier, T.; Jurczak, J. Recognizing the Limited Applicability of Job Plots in Studying Host–Guest Interactions in Supramolecular Chemistry. *J. Org. Chem.* **2016**, *81* (5), 1746–1756.
- (115) Connors, K. A. *Binding Constants: The Measurement of Molecular Complex Stability*; Wiley New York, 1987; Vol. 33.
- (116) Olson, E. J.; Bühlmann, P. Getting More out of a Job Plot: Determination of Reactant to Product Stoichiometry in Cases of Displacement Reactions and $n : N$ Complex Formation. *J. Org. Chem.* **2011**, *76* (20), 8406–8412. <https://doi.org/10.1021/jo201624p>.
- (117) Brynn Hibbert, D.; Thordarson, P. The Death of the Job Plot, Transparency, Open Science and Online Tools, Uncertainty Estimation Methods and Other Developments in Supramolecular Chemistry Data Analysis. *Chem. Commun.* **2016**, *52* (87), 12792–12805. <https://doi.org/10.1039/C6CC03888C>.
- (118) Izzet, G.; Ménand, M.; Matt, B.; Renaudineau, S.; Chamoreau, L.-M.; Sollogoub, M.; Proust, A. Cyclodextrin-Induced Auto-Healing of Hybrid Polyoxometalates. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51* (2), 487–490.
- (119) Yue, L.; Ai, H.; Yang, Y.; Lu, W.; Wu, L. Chiral Self-Assembly and Reversible Light Modulation of a Polyoxometalate Complex via Host–Guest Recognition. *Chem. Commun.* **2013**, *49* (84), 9770. <https://doi.org/10.1039/c3cc45848b>.
- (120) Zhang, B.; Yue, L.; Wang, Y.; Yang, Y.; Wu, L. A Novel Single-Side Azobenzene-Grafted Anderson-Type Polyoxometalate for Recognition-Induced Chiral Migration. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (74), 10823. <https://doi.org/10.1039/C4CC04442H>.
- (121) Zhang, B.; Guan, W.; Yin, F.; Wang, J.; Li, B.; Wu, L. Induced Chirality and Reversal of Phosphomolybdate Cluster *via* Modulating Its Interaction with Cyclodextrins. *Dalton Trans.* **2018**, *47* (5), 1388–1392. <https://doi.org/10.1039/C7DT03669H>.
- (122) Moussawi, M. A.; Leclerc-Laronze, N.; Floquet, S.; Abramov, P. A.; Sokolov, M. N.; Cordier, S.; Ponchel, A.; Monflier, E.; Bricout, H.; Landy, D. Polyoxometalate, Cationic Cluster, and γ -Cyclodextrin: From Primary Interactions to Supramolecular Hybrid Materials. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (36), 12793–12803.
- (123) Fan, Y.; Zhang, Y.; Jia, Q.; Cao, J.; Wu, W. The Stabilizing Role of Cyclodextrins on Keggin Phosphotungstic Acid by Complexation Unveiled by Electrospray Mass Spectrometry. *Mass Spectrom. Lett.* **2015**, *6* (1), 13–16. <https://doi.org/10.5478/MSL.2015.6.1.13>.

- (124) Fan, Y.; Lu, S.; Cao, J. A Novel Inorganic–Organic Hybrid Complex between Polyoxometalate and Cyclodextrin: Synthesis, Structure and Catalytic Activity. *Int. J. Mass Spectrom.* **2018**. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2018.09.030>.
- (125) Moussawi, M. A.; Haouas, M.; Floquet, S.; Shepard, W. E.; Abramov, P. A.; Sokolov, M. N.; Fedin, V. P.; Cordier, S.; Ponchel, A.; Monflier, E. Nonconventional Three-Component Hierarchical Host–Guest Assembly Based on Mo-Blue Ring-Shaped Giant Anion, γ -Cyclodextrin, and Dawson-Type Polyoxometalate. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (41), 14376–14379.
- (126) Falaise, C.; Moussawi, M. A.; Floquet, S.; Abramov, P. A.; Sokolov, M. N.; Haouas, M.; Cadot, E. Probing Dynamic Library of Metal-Oxo Building Blocks with γ -Cyclodextrin. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140* (36), 11198–11201. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b07525>.
- (127) Pacaud, B.; Leclercq, L.; Dechézelles, J.-F.; Nardello-Rataj, V. Hybrid Core–Shell Nanoparticles by “Plug and Play” Self-Assembly. *Chem. – Eur. J.* **2018**, *24* (67), 17672–17676. <https://doi.org/10.1002/chem.201804155>.
- (128) Supramolecular.org - Binding Constant Calculators | Supramolecular <http://supramolecular.org/> (accessed Jun 10, 2018).
- (129) Shimada, K.; Ohe, Y.; Ohguni, T.; Kawano, K.; Ishii, J.; Nakamura, T. Emulsifying Properties of .ALPHA-, .BETA- and .GAMMA-Cyclodextrins. *NIPPON SHOKUHIN KOGYO GAKKAISHI* **1991**, *38* (1), 16–20. <https://doi.org/10.3136/nskkk1962.38.16>.
- (130) Hashizaki, K.; Kageyama, T.; Inoue, M.; Taguchi, H.; Ueda, H.; Saito, Y. Study on Preparation and Formation Mechanism of N-Alkanol/Water Emulsion Using α -Cyclodextrin. *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)* **2007**, *55* (11), 1620–1625.
- (131) Inoue, M.; Hashizaki, K.; Taguchi, H.; Saito, Y. Formation and Characterization of Emulsions Using β -Cyclodextrin as an Emulsifier. *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)* **2008**, *56* (5), 668–671.
- (132) Davarpanah, L.; Vahabzadeh, F. Formation of Oil-in-Water (O/W) Pickering Emulsions via Complexation between β -Cyclodextrin and Selected Organic Solvents. *Starch - Stärke* **2012**, *64* (11), 898–913. <https://doi.org/10.1002/star.201200027>.
- (133) Li, X.; Li, H.; Xiao, Q.; Wang, L.; Wang, M.; Lu, X.; York, P.; Shi, S.; Zhang, J. Two-Way Effects of Surfactants on Pickering Emulsions Stabilized by the Self-Assembled Microcrystals of α -Cyclodextrin and Oil. *Phys Chem Chem Phys* **2014**, *16* (27), 14059–14069. <https://doi.org/10.1039/C4CP00807C>.
- (134) Wu, L.; Liao, Z.; Liu, M.; Yin, X.; Li, X.; Wang, M.; Lu, X.; Lv, N.; Singh, V.; He, Z.; et al. Fabrication of Non-Spherical Pickering Emulsion Droplets by Cyclodextrins Mediated Molecular Self-Assembly. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **2016**, *490*, 163–172. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.11.036>.
- (135) Leclercq, L.; Nardello-Rataj, V. Pickering Emulsions Based on Cyclodextrins: A Smart Solution for Antifungal Azole Derivatives Topical Delivery. *Eur. J. Pharm. Sci.* **2016**, *82*, 126–137. <https://doi.org/10.1016/j.ejps.2015.11.017>.
- (136) Mathapa, B. G.; Paunov, V. N. Cyclodextrin Stabilised Emulsions and Cyclodextrinosomes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15* (41), 17903. <https://doi.org/10.1039/c3cp52116h>.
- (137) Mathapa, B. G.; Paunov, V. N. Self-Assembly of Cyclodextrin–Oil Inclusion Complexes at the Oil–Water Interface: A Route to Surfactant-Free Emulsions. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1* (36), 10836–10846.
- (138) Potier, J.; Manuel, S.; Chambrier, M.-H.; Burylo, L.; Blach, J.-F.; Woisel, P.; Monflier, E.; Hapiot, F. Pickering Emulsions Based on Supramolecular Hydrogels: Application to Higher Olefins’ Hydroformylation. *ACS Catal.* **2013**, *3* (7), 1618–1621.
- (139) Potier, J.; Manuel, S.; Monflier, E.; Hapiot, F. Synergetic Effect of Randomly Methylated β -Cyclodextrin and a Supramolecular Hydrogel in Rh-Catalyzed Hydroformylation of Higher Olefins. *ACS Catal.* **2014**, *4* (7), 2342–2346. <https://doi.org/10.1021/cs5004883>.
- (140) Rhule, J. T.; Hill, C. L.; Judd, D. A.; Schinazi, R. F. Polyoxometalates in Medicine. *Chem. Rev.* **1998**, *98* (1), 327–358. <https://doi.org/10.1021/cr960396q>.

- (141) Long, D.-L.; Burkholder, E.; Cronin, L. Polyoxometalate Clusters, Nanostructures and Materials: From Self Assembly to Designer Materials and Devices. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36* (1), 105–121.
- (142) Long, D.-L.; Tsunashima, R.; Cronin, L. Polyoxometalates: Building Blocks for Functional Nanoscale Systems. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49* (10), 1736–1758. <https://doi.org/10.1002/anie.200902483>.
- (143) Wang, S.-S.; Yang, G.-Y. Recent Advances in Polyoxometalate-Catalyzed Reactions. *Chem. Rev.* **2015**, *115* (11), 4893–4962. <https://doi.org/10.1021/cr500390v>.
- (144) Proust, A.; Matt, B.; Villanneau, R.; Guillemot, G.; Gouzerh, P.; Izzet, G. Functionalization and Post-Functionalization: A Step towards Polyoxometalate-Based Materials. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (22), 7605. <https://doi.org/10.1039/c2cs35119f>.
- (145) Naskar, B.; Diat, O.; Nardello-Rataj, V.; Bauduin, P. Nanometer-Size Polyoxometalate Anions Adsorb Strongly on Neutral Soft Surfaces. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (36), 20985–20992.
- (146) Buchecker, T.; Schmid, P.; Renaudineau, S.; Diat, O.; Proust, A.; Pfitzner, A.; Bauduin, P. Polyoxometalates in the Hofmeister Series. *Chem. Commun.* **2018**, *54* (15), 1833–1836. <https://doi.org/10.1039/C7CC09113C>.
- (147) Matsui, Y.; Mochida, K. Binding Forces Contributing to the Association of Cyclodextrin with Alcohol in an Aqueous Solution. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1979**, *52* (10), 2808–2814.
- (148) Sanemasa, I.; Wu, J.-S.; Toda, K. Cyclodextrin Precipitates with Normal Alcohols in an Aqueous Medium and Their Stability on Being Left Standing in Air. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, *70* (2), 371–375.
- (149) Gallois-Montbrun, D.; Le Bas, G.; Mason, S. A.; Prangé, T.; Lesieur, S. A Highly Hydrated α -Cyclodextrin/1-Undecanol Inclusion Complex: Crystal Structure and Hydrogen-Bond Network from High-Resolution Neutron Diffraction at 20 K. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* **2013**, *69* (2), 214–227. <https://doi.org/10.1107/S2052519213001772>.
- (150) Saenger, W. Crystal Packing Patterns of Cyclodextrin Inclusion Complexes. *J. Incl. Phenom.* **1984**, *2* (3–4), 445–454.
- (151) Pennycook, S. J.; Jesson, D. E.; McGibbon, A. J.; Nellist, P. D. High Angle Dark Field STEM for Advanced Materials. *J. Electron Microsc. (Tokyo)* **1996**, *45* (1), 36–43. <https://doi.org/10.1093/oxfordjournals.jmicro.a023410>.
- (152) Kersker, M. The Analytical Limits: HADF (High Angle Dark Field Imaging). *Microsc. Today* **1996**, *4* (09), 14–15. <https://doi.org/10.1017/S1551929500065330>.
- (153) Support Film on Grids for Electron Microscopy <https://www.emsdiasum.com/microscopy/products/grids/carbon.aspx> (accessed Jul 9, 2018).
- (154) Wenz, G.; Han, B.-H.; Müller, A. Cyclodextrin Rotaxanes and Polyrotaxanes. *Chem. Rev.* **2006**, *106* (3), 782–817.
- (155) Tan, S.; Ladewig, K.; Fu, Q.; Blencowe, A.; Qiao, G. G. Cyclodextrin-Based Supramolecular Assemblies and Hydrogels: Recent Advances and Future Perspectives. *Macromol. Rapid Commun.* **2014**, *35* (13), 1166–1184.
- (156) Steiner, T. C–H... O Hydrogen Bonding in Crystals. *Crystallogr. Rev.* **2003**, *9* (2–3), 177–228.
- (157) Desiraju, G. R. Hydrogen Bridges in Crystal Engineering: Interactions without Borders. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35* (7), 565–573. <https://doi.org/10.1021/ar010054t>.
- (158) Hasenknopf, B. Polyoxometalates: Introduction to a Class of Inorganic Compounds and Their Biomedical Applications. *Front Biosci* **2005**, *10* (1–3), 275.
- (159) Neumann, R. *Liquid Phase Oxidation Reactions Catalyzed by Polyoxometalates*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2004.
- (160) Menon, D.; Thomas, R. T.; Narayanan, S.; Maya, S.; Jayakumar, R.; Hussain, F.; Lakshmanan, V.-K.; Nair, S. V. A Novel Chitosan/Polyoxometalate Nano-Complex for Anti-Cancer Applications. *Carbohydr. Polym.* **2011**, *84* (3), 887–893.

- (161) Shah, H. S.; Joshi, S. A.; Haider, A.; Kortz, U.; Iqbal, J. Synthesis of Chitosan-Coated Polyoxometalate Nanoparticles against Cancer and Its Metastasis. *RSC Adv.* **2015**, *5* (113), 93234–93242.
- (162) Markovsky, E.; Baabur-Cohen, H.; Eldar-Boock, A.; Omer, L.; Tiram, G.; Ferber, S.; Ofek, P.; Polyak, D.; Scomparin, A.; Satchi-Fainaro, R. Administration, Distribution, Metabolism and Elimination of Polymer Therapeutics. *J. Controlled Release* **2012**, *161* (2), 446–460.
- (163) Moghimi, S. M.; Hunter, A. C.; Murray, J. C. Long-Circulating and Target-Specific Nanoparticles: Theory to Practice. *Pharmacol. Rev.* **2001**, *53* (2), 283–318.
- (164) Tsuji, S.; Kawaguchi, H. Thermosensitive Pickering Emulsion Stabilized by Poly(*N* - Isopropylacrylamide)-Carrying Particles. *Langmuir* **2008**, *24* (7), 3300–3305. <https://doi.org/10.1021/la701780g>.
- (165) Gao, Q.; Wang, C.; Liu, H.; Wang, C.; Liu, X.; Tong, Z. Suspension Polymerization Based on Inverse Pickering Emulsion Droplets for Thermo-Sensitive Hybrid Microcapsules with Tunable Supracolloidal Structures. *Polymer* **2009**, *50* (12), 2587–2594. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2009.03.049>.
- (166) Zhou, J.; Hu, J.; Li, M.; Li, H.; Wang, W.; Liu, Y.; Winans, R. E.; Li, T.; Liu, T.; Yin, P. Hydrogen Bonding Directed Co-Assembly of Polyoxometalates and Polymers to Core–Shell Nanoparticles. *Mater. Chem. Front.* **2018**. <https://doi.org/10.1039/C8QM00291F>.

Conclusion générale

L'objectif de ces travaux de thèse était d'élaborer des systèmes d'émulsions de Pickering pour réaliser des oxydations à l'aide de $^1\text{O}_2$. Ces travaux ont été guidés par la volonté de développer des processus éco-responsables, via la mise au point de nouveaux procédés catalytiques et milieux réactionnels originaux optimisant notamment les performances, la récupération des produits ainsi que le recyclage du système.

Dans le premier chapitre, nous nous sommes intéressés à la génération catalytique d'oxygène singulet par les polyoxométallates (POMs). Le criblage d'une trentaine de POMs a permis de mettre en évidence pour la première fois, de façon formelle, grâce à la détection directe de la phosphorescence de $^1\text{O}_2$ à 1270 nm, la formation de l'espèce excitée à partir de la décomposition d'un oxydant « vert », H_2O_2 , catalysée par des POMs, ne produisant que de l'eau comme sous-produit. Plus particulièrement, les polyoxoniobates, PONbs, tels que $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ et $[\text{H}_2\text{SiNb}_{18}\text{O}_{54}]^{12-}$, et le POM « sandwich » $[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]^{14-}$ se sont révélés particulièrement actifs et ont fait l'objet d'une étude approfondie par luminescence en proche infrarouge dans le but de déterminer les paramètres clefs de ces systèmes. Cette étude a également été étendue aux oxydes de niobium, démontrant que ceux-ci, à l'exception de Nb_2O_5 cristallin, peuvent aussi produire $^1\text{O}_2$. Précisons que l'optimisation des paramètres (*e.g.* concentration en H_2O_2 , pH, température, etc.) grâce à la détection du signal de luminescence de $^1\text{O}_2$ a permis d'augmenter de façon significative les rendements issus du criblage (*e.g.*, dans les cas de l'hexaniobate, le rendement a été triplé). Une fois ces conditions déterminées, le calcul du rendement en $^1\text{O}_2$ a été réalisé via deux méthodes, par luminescence et par piégeage chimique. Bien que la chimie du Nb soit particulièrement complexe, ces études, appuyées par une analyse exhaustive de la littérature, nous ont permis d'émettre des hypothèses quant aux mécanismes impliqués dans la formation de $^1\text{O}_2$ et d'identifier les intermédiaires précurseurs de l'espèce excitée. A titre d'exemple (**Figure 1**), l'étude du système $\text{H}_2\text{O}_2/[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ a montré qu'en présence de 3 équivalents de H_2O_2 par atome de niobium, la formation de $^1\text{O}_2$ peut atteindre 65 - 69 % en milieu acide (pH = 5 - 7), alors que jusqu'à présent, les systèmes décrits dans la littérature opèrent principalement en milieu alcalin (*i.e.*, Mo(VI), W(VI), La(III) et Ca(II)). Par ailleurs, $[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]^{14-}$ est le troisième catalyseur identifié après deux décennies comme formant $^1\text{O}_2$ avec un rendement quantitatif (100 %) pour la dismutation de H_2O_2 . A l'instar des autres systèmes quantitatifs (Mo(VI) et W(VI)), c'est un catalyseur homogène, bien qu'il soit actif à faible basicité (pH = 7 - 10) et cinétiquement plus lent que les systèmes existants, son avantage est que l'espèce la plus peroxydée est l'espèce active. D'un point de vue applicatif, nous avons pu confirmer que nos catalyseurs sont capables d'oxyder deux substrats hydrophiles : l'anthracène-9,10-divinylsulfonate (ce dernier, nous a notamment servi de piègeur spécifique pour calculer le rendement en $^1\text{O}_2$) et l'acide tiglique. Cependant, nous ne nous sommes pas attardés sur la réactivité dans l'eau, car cela concerne très peu de substrats d'intérêt, la majorité des substrats organiques étant hydrophobes.

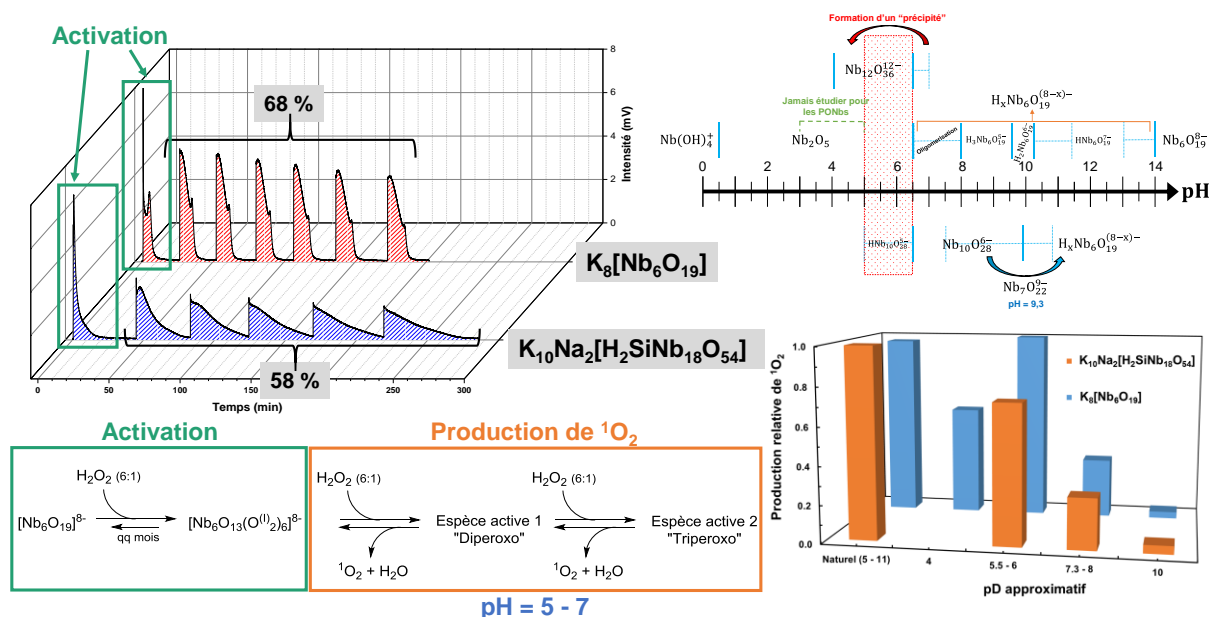


Figure 1. Schéma représentatif de la production de $^1\text{O}_2$ par le système $\text{H}_2\text{O}_2/[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$.

Dans un second chapitre, afin de pouvoir appliquer ces systèmes à l'oxydation de substrats hydrophobes, nous avons préparé des alkylammonium de $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ et $[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]^{14-}$, plus particulièrement les $[\text{C}_{16}]_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$ et $[\text{C}_{14}]_{14}[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$, afin de conférer des propriétés amphiphiles aux catalyseurs permettant ainsi d'envisager une catalyse interfaciale dans un système eau/solvant. L'interaction électrostatique entre les deux entités étant relativement forte, des nanoparticules sphériques se forment spontanément en milieux aqueux (Figure 2), présentant un arrangement lamellaire résultant des interactions entre les chaînes alkyles, comme déjà décrit pour le $[\text{C}_{12}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$.^{1,2} Ensuite, nous avons montré que, suivant la nature du solvant, en présence d'eau, différents systèmes de microémulsions (nanostructurés) et d'émulsions (microstructurés), notamment de Pickering, peuvent être obtenus (Figure 2). Finalement, leur intérêt en catalyse d'oxydation a été démontré via l'oxydation d'un substrat modèle, l' α -terpinène qui réagit spécifiquement avec l'oxygène singulet selon une cycloaddition [4 + 2] conduisant à l'ascaridol. Dans le cas de $[\text{C}_{16}]_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$, nous obtenons des conversions supérieures à 90 % en 2 h à 40 °C pour les systèmes huile/eau 25/75 v/v : 97 % pour l'heptane, 95 % pour le cyclohexane, et 91 % pour le toluène/eau. Avec $[\text{C}_{14}]_{14}[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$, le système toluène/eau 25/75 v/v donne 79 % de conversion en 24 h à 40 °C avec une séparation aisée des produits et du catalyseur. De surcroît, nous reportons également, pour la première fois, un nouvel exemple de « surfactif catalytique équilibré » à base de POMs (concept BCS), conduisant à des systèmes de microémulsion triphasique (Figure 2). Ces systèmes sont basés sur l'utilisation de $[\text{C}_{16}]_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$ en présence d'eau et d'un solvant vert, le cyclopentylméthyléther (CPME), et ont permis la conversion totale de l' α -terpinène, en 2 h à 40 °C dans un mélange 75/25 CPME/Eau. Ils ont pu être réutilisés 5 fois sans perte d'activité. A noter que pour $[\text{C}_{14}]_{14}[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$ les paramètres température et solvant n'ont pas été optimisés, faute de temps, laissant supposer une sous-estimation de nos résultats. En conclusion de cette partie, en raison de l'intérêt actuel pour le développement de nouveaux procédés catalytiques, des propriétés catalytiques des POMs, et de l'utilisation de $^1\text{O}_2$ dans le domaine de la santé et de la chimie fine, l'ouverture de la catalyse interfaciale de Pickering appliquée à $^1\text{O}_2$ et l'utilisation de « catasurf » à base

de POM pour la catalyse en microémulsion triphasique pourraient donner lieu à un grand nombre d'applications prometteuses.

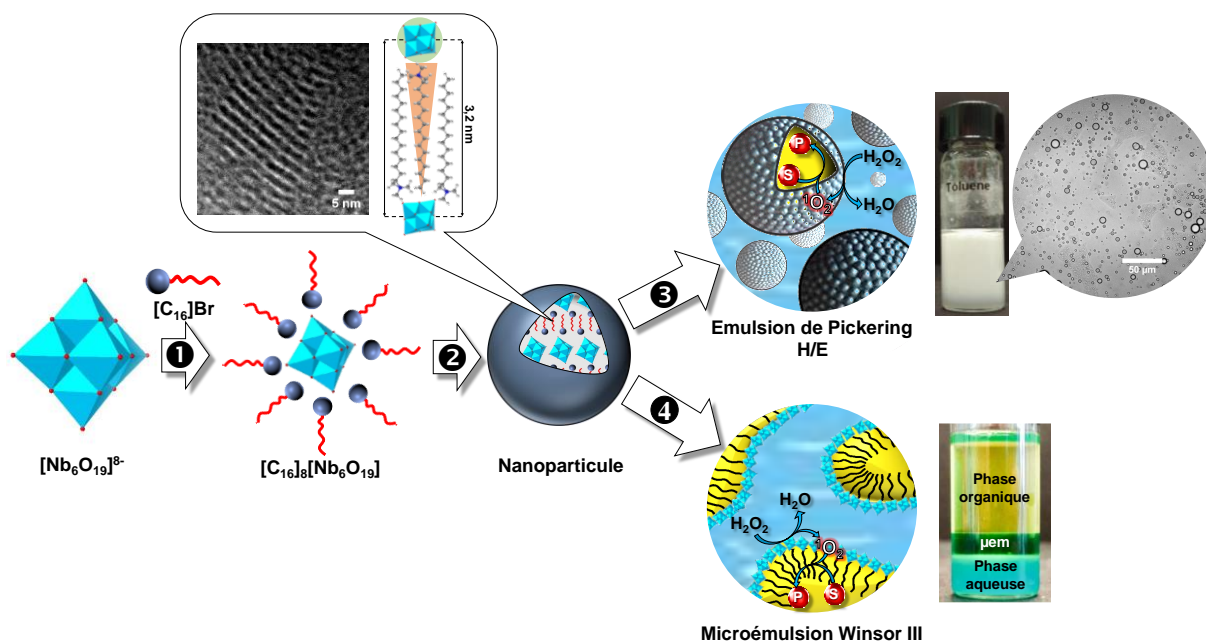


Figure 2. Représentation schématique de la formation des NPs de $[C_{16}]_8[Nb_6O_{19}]$, présentant un arrangement lamellaire résultant des interactions entre les chaînes alkyles, et leurs utilisations pour la « dark singlet oxygenation », suivant le solvant utilisé, en émulsion de Pickering H/E (heptane, cyclohexane et toluène) et en microémulsion de type Winsor III (CPME) : (1) synthèse de $[C_{16}]_8[Nb_6O_{19}]$ par échange d'ions *in-situ*, (2) auto-assemblage spontané en NPs, (3) stabilisation de l'émulsion de Pickering et catalyse interfaciale, (4) formation de microémulsion de type Winsor III et catalyse interfaciale.

Dans le troisième chapitre, nous avons été amenés à reconsidérer un système d'émulsions de Pickering catalytiques à base de CDs développé précédemment au laboratoire. Dans un premier temps, nous avons montré par titration supramoléculaire que les deux POMs à base de tungstène, $PW_{12}O_{40}^{3-}$ (Keggin) et $P_2W_{18}O_{62}^{6-}$ (Dawson), forment en présence de β -CD en milieux aqueux, respectivement, des complexes d'inclusions 1:1 et 2:1. Puis, nous avons vu que de nouveaux systèmes colloïdaux auto-assemblés hybrides peuvent être conçus à partir de trois blocs de construction moléculaire (1-décanol, β -CD et POM) en utilisant le concept de tectonique colloïdale, via la synthèse séquentielle suivante (**Figure 3**) : (i) complexation du 1-décanol par la β -CD, (ii) auto-assemblage spontané en NPs β -CD/1-décanol, (iii) adsorption du POM, $[Na]_3[PW_{12}O_{40}]$, sur l'interface polaire électriquement neutre des NPs β -CD/1-décanol. Ces systèmes peuvent être décrits comme une structure cœur-écorce constituée de complexes d'inclusion CD/huile recouverte d'une enveloppe de POMs, définissant une nouvelle classe de matériaux nanostructurés. Les systèmes d'émulsion catalytique de Pickering à base de CDs, reportés par notre groupe, préalablement classés dans la catégorie des PACs, sont en réalité des systèmes PICs. Finalement, cette approche « Plug and Play » (*i.e.* « prêt à l'emploi ») ouvre des perspectives intéressantes et sans précédent, et annonce l'avènement de matériaux auto-assemblés hybrides organiques-inorganiques aux propriétés prévisibles. En outre, compte tenu de la forte propension des POMs à avoir des activités antivirales, antibactériennes, antitumorales et catalytiques,³⁻⁶ les résultats actuels devraient stimuler la poursuite des études sur les effets catalytiques et biologiques, tout en offrant des solutions durables respectueuses de l'environnement.

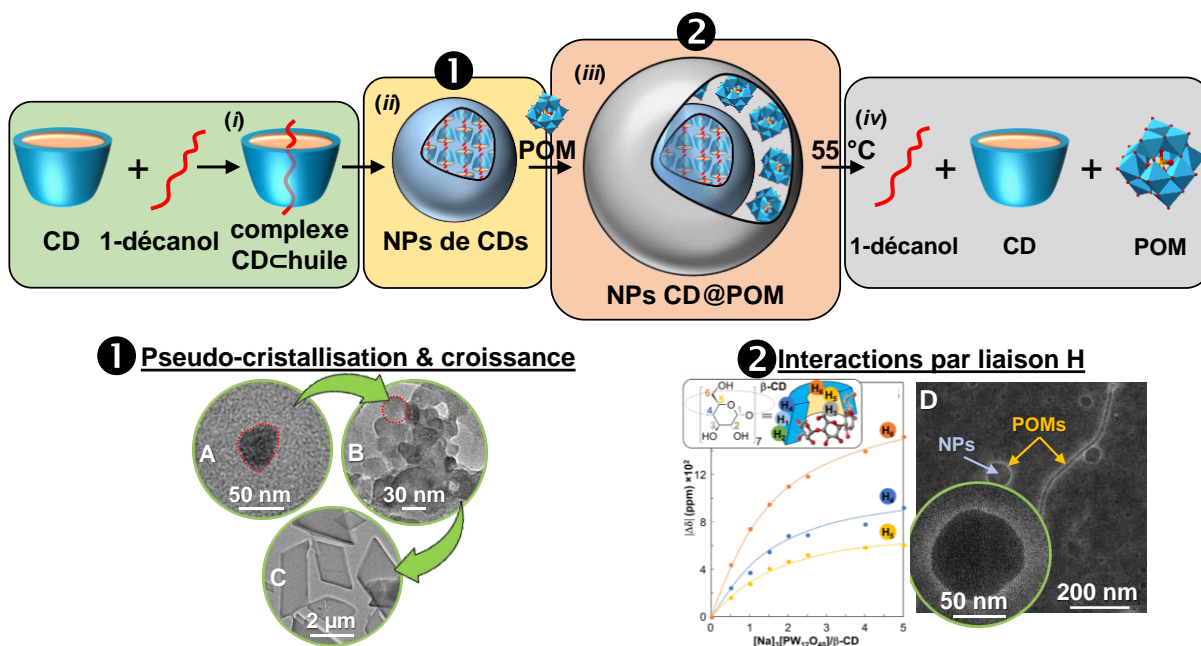


Figure 3. Principe du concept de synthèse séquentielle d'architectures hybrides par auto-assemblage de tectons complémentaires (CD, huile et POM) : (i) complexation du 1-décanol par la β -CD, (ii) auto-assemblage spontané en NPs β -CD/1-décanol à partir de CIs CD-huile, (iii) NPs hybrides cœur-écorce, CD@POM, résultant de l'adsorption de POMs sur l'interface polaire neutre des NPs de CDs. Il est à noter que (iv) l'augmentation de la température perturbe les NPs CD@POM menant à leur destruction dès 55 °C, en outre leur « reconstitution » par simple refroidissement est interdite. (1) Processus de pseudo-cristallisation et de croissance des NPs, images MET typiques des NPs β -CD/1-décanol : 0,05 %m (A), 0,5 %m (B) et 0,75 %m (C). (2) Interactions par liaison H, avec les profils des titrations par RMN ^1H des protons de la β -CD H_4 , H_5 et H_6 dans D_2O à 25 °C pour l'addition de $[\text{Na}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$, et les images HR-STEM-HAADF typiques des structures observées, NPs CD@POM et polypseudorotaxanes, lorsqu'on mélange des NPs β -CD/1-décanol (0,05 %m) avec $[\text{Na}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ (0,025 %m).

Enfin, en termes de perspectives à ces travaux, l'ensemble des résultats obtenus nous laisse penser qu'il serait intéressant de développer des nanoparticules CD@POM avec des POMs capables de catalyser la décomposition de H_2O_2 en $^1\text{O}_2$, tels que le POM « sandwich » $[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]^{14-}$ (pour rappel, $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ ne permet aucune interaction avec les CDs en raison de sa forte densité de charge)⁷. Ces systèmes, exempts de solvant, devraient par ailleurs permettre une récupération/séparation des produits par simple chauffage (et non plus par centrifugation, difficilement transposable à l'échelle industrielle) dès lors que l'on utilise des tectons à base d'alcool.^{8,9}

Références

- (1) Leclercq, L.; Mouret, A.; Proust, A.; Schmitt, V.; Bauduin, P.; Aubry, J.-M.; Nardello-Rataj, V. Pickering Emulsion Stabilized by Catalytic Polyoxometalate Nanoparticles: A New Effective Medium for Oxidation Reactions. *Chem. - Eur. J.* **2012**, *18* (45), 14352–14358.
- (2) Leclercq, L.; Mouret, A.; Renaudineau, S.; Schmitt, V.; Proust, A.; Nardello-Rataj, V. Self-Assembled Polyoxometalates Nanoparticles as Pickering Emulsion Stabilizers. *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119* (20), 6326–6337.
- (3) Rhule, J. T.; Hill, C. L.; Judd, D. A.; Schinazi, R. F. Polyoxometalates in Medicine. *Chem. Rev.* **1998**, *98* (1), 327–358.
- (4) Wang, S.-S.; Yang, G.-Y. Recent Advances in Polyoxometalate-Catalyzed Reactions. *Chem. Rev.* **2015**, *115* (11), 4893–4962.
- (5) Hasenknopf, B. Polyoxometalates: Introduction to a Class of Inorganic Compounds and Their Biomedical Applications. *Front Biosci* **2005**, *10* (1–3), 275.
- (6) Neumann, R. *Liquid Phase Oxidation Reactions Catalyzed by Polyoxometalates*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2004.
- (7) Falaise, C.; Moussawi, M. A.; Floquet, S.; Abramov, P. A.; Sokolov, M. N.; Haouas, M.; Cadot, E. Probing Dynamic Library of Metal-Oxo Building Blocks with γ -Cyclodextrin. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140* (36), 11198–11201.
- (8) Pacaud, B.; Leclercq, L.; Dechézelles, J.-F.; Nardello-Rataj, V. Hybrid Core-Shell Nanoparticles by “Plug and Play” Self-Assembly. *Chem. - Eur. J.* **2018**.
- (9) Leclercq, L.; Company, R.; Mühlbauer, A.; Mouret, A.; Aubry, J.-M.; Nardello-Rataj, V. Versatile Eco-Friendly Pickering Emulsions Based on Substrate/Native Cyclodextrin Complexes: A Winning Approach for Solvent-Free Oxidations. *ChemSusChem* **2013**, *6* (8), 1533–1540.

Annexe

Supramolecular Chemistry

Hybrid Core–Shell Nanoparticles by “Plug and Play” Self-Assembly

 Benjamin Pacaud, Loïc Leclercq,* Jean-François Dechézelles, and
 Véronique Nardello-Rataj^{✉[a]}

Abstract: Supramolecular hybrid functional nanoparticles (NPs) can be obtained via the colloidal tectonics approach provided that multiple interactive molecular tectons are used. Herein, the programmable synthesis of novel hybrid core–shell nanoparticles via the following sequential steps is reported: (i) complexation of 1-decanol by the β -cyclodextrin (β -CD), (ii) spontaneous self-assembly into CD NPs, (iii) adsorption of polyoxometalate anions, $PW_{12}O_{40}^{3-}$, on the polar neutral interface of the CD NPs. Such an approach paves the way for the design of novel and original materials and systems.

The fabrication of macroscopic supramolecular assemblies (MSAs) provides a promising methodology to obtain new functional materials.^[1] This approach involves building blocks with micrometric dimensions (e.g., hydrogels or rigid materials) rather than molecular-size blocks, classically used in supramolecular chemistry.^[2] However, colloidal scale, which ranges from a few nanometers to about one micron, makes it possible to link molecules to MSAs through the colloidal tectonics concept, leading to hierarchical construction of large colloidal structures from molecular building blocks.^[3] Such molecules have been called tectons, a term derived from the Greek word for “builder”, whereas colloidal tectonics refers to the iterative building processes leading to colloidal systems from tectonic subunits.^[3] The assembling process is based on molecular recognition operating at the level of the complementary tectons providing an infinite variety of reversible colloidal systems with predictable, versatile, and switchable properties. As one of the great challenges in chemistry today is the self-assembly of inorganic and organic compounds into well-defined hybrid architectures combining the properties of the building blocks,^[4,5] the colloidal engineering of nanoparticles (NPs) appears to be a very promising strategy to provide useful predictable and reversible systems for catalysis, pharmacy, medicine, etc.^[3] These systems can be easily obtained using solvophobic effects,

which operate as the self-assembly driving force between tectons.^[3] As a result, the choice of tectons is crucial to ensure the predictability of the resulting NPs.^[3]

Cyclodextrins (CDs) are archetypal host molecules composed of glucose residues, typically 6, 7, or 8, linked in a ring creating truncated cone shapes with hydrophobic cavities.^[6] Consequently, they are able to encapsulate various hydrophobic guests.^[6,7] For instance, it was reported that water/oil/CD ternary mixtures are able to produce organic colloidal NPs.^[8] In these systems, host–guest interactions between CDs and oil molecules (“hydrophilic” and “hydrophobic” tectons) lead to the formation of inclusion complexes (ICs) which spontaneously form CD NPs.^[9,10]

Polyoxometalates (POMs), composed of anionic metal oxyanions linked together by shared oxygen atoms, are widely used in catalysis or for the design of POM–organic composite materials.^[11] These hybrid assemblies are classically obtained by two approaches: (i) the electrostatic coupling between anionic POMs and organic cations, and (ii) the covalent grafting of organic moieties to POMs.^[12,13] However, Keggin anions, $PW_{12}O_{40}^{3-}$ (M = W or Mo), have a propensity to adsorb on electrically neutral surfaces due to their large, sticky, polarizable, and salting-in nature. For instance, Stoddart et al. reported the complementarity between the primary face of the native CDs (e.g., β - and γ -CD) and POMs leading to their partial inclusion.^[14] Similar observations were made by Bauduin and co-workers on the POMs adsorption at the micelle surface of non-ionic surfactants.^[15]

In this context, it is expected to build up hierarchically complex hybrid core–shell NPs as depicted in Figure 1. For this purpose, we have chosen $PW_{12}O_{40}^{3-}$ and 1-decanol, which form stable ICs with the native β -CDs,^[16] and which will favor a maximal adsorption of POMs at the NPs surface.

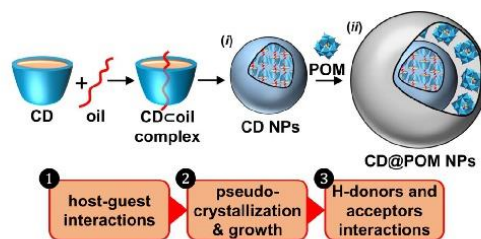




Figure 1. Proposed sequential synthesis with recognition events and iterations of hybrid architectures by self-assembly of complementary tectons (CD, oil and POM): (i) CD NPs obtained from CD \subset oil ICs, (ii) hybrid core–shell CD@POM NPs resulting from POMs adsorption on the polar neutral interface of CD NPs.

[a] B. Pacaud, Dr. L. Leclercq, Dr. J.-F. Dechézelles, Prof. Dr. V. Nardello-Rataj CNRS, Centrale Lille, ENSCL, Univ. Artois UMR 8181-UCCS-Unité de Catalyse et Chimie du Solide Univ. Lille, 59000 Lille (France)
 E-mail: loic.leclercq@univ-lille.fr
 veronique.rataj@univ-lille.fr

 Supporting information and the ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under:
 <https://doi.org/10.1002/chem.201804155>.

From a theoretical point of view, this new organic–inorganic hybrid system results from the following recognition events and iterations. Firstly, the host–guest interactions between the “hydrophilic” and “hydrophobic” tectons (CDs and 1-decanol molecules, respectively) occur at the water/1-decanol interface and lead to the formation of surface-active ICs. Secondly, the dehydration of ICs at the interface between the aqueous solution and the organic solvent allows their aggregation (i.e., nucleation to form clusters).^[3] The pseudo-crystallization progresses by increase of supersaturation caused by the interfacial accumulation of clusters, leading to the formation of NPs at room and constant temperature without cooling or heating sources.^[3,8] However, in contrast to well-optimized growth conditions, the interfacial rigidity increases with the NPs emergence, leading to slower CD and oil transfer rates across the liquid/solid/liquid, L/S/L, interface limiting their growth.^[3,8] Finally, the organic–inorganic hybrid structure is produced spontaneously in water by mixing POMs with CD NPs through H-donors and acceptors interactions.^[14,15] In this paper, we describe the synthesis and characterization of the hybrid core-shell CD@POM NPs, designed by colloidal tectonics concept, that may be suitable candidates to produce new hybrid materials.

First of all, the interaction between $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ and $\beta\text{-CD}$ was evaluated by ^1H NMR experiments in D_2O at 25°C (Figure 2). It is noteworthy that the complexation is fast on the NMR time scale and that the observed chemical shifts are the weighted average of the shifts for all the species present. As shown in Figure 2A, the chemical shifts of H_4 and H_6 protons of the $\beta\text{-CD}$ were shifted downfield, whereas H_5 was shifted upfield, in the presence of $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$. In addition, it could be seen that the H_1 , H_2 , and H_3 protons were not affected by the presence of $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$. As the extent of proton shift is in the order: $\text{H}_6 > \text{H}_4 > \text{H}_5$ (i.e., the protons close to the narrow rim), the complexation occurs via the primary face with a minor inclusion inside

the cavity.^[17] From ^1H NMR titration technique, calculations were also performed. The assumption of a single binding site is the simplest choice and more complex models are not justified at this time. It was also found that the values of association constant ($K_{1:1}$) obtained from the titration curves were not significantly affected by the proton choice (Figure 2B). The individual titration curves are well defined, and, in turn help to fix the value of $K_{1:1}$ around 450 M^{-1} at 25°C . It is noteworthy that all these data are fully supported by semi-empirical calculation as only the approach via the primary face allows negative binding energies (see Figure 2C). As generally reported for such a type of arrangements, the two components are held together through H-bonds.^[8a,17]

The organic NPs, based on $\beta\text{-CD}$ and 1-decanol, were prepared using the protocols developed in previous studies through the formation of a Pickering-like emulsion.^[8] Indeed, in the presence of $\beta\text{-CD}$ (10 wt.%) and after emulsification (11 500 rpm during 1 min at 25°C), the 1-decanol/water biphasic system (45/45 wt.%) provides a whitish and stable O/W emulsion. Centrifugation (5000 rpm for 30 min) allows a rapid and distinct separation of the three phases: water, 1-decanol, and white particles. By analogy with the similar structures reported in the literature, it is reasonable to assume that these particles contain 1-decanol/ $\beta\text{-CD}$ ICs arranged in a channel-type structure through the formation of H-bond network between the hydroxyl groups of CDs.^[3,8] Surprisingly, it is noteworthy that our NPs are non-spherical. However, the preparation of non-spherical NPs through Pickering emulsions is not easy because of the existence of interfacial tension favoring spherical morphology in overall length scales. In our case, this behavior is directly related to the pseudo-crystallization involved in their formation. In addition, the weak uniformity is related to the interfacial rigidity increase with the NPs emergence (see above). The ^1H NMR analysis of the dried powder reveals a 1-decanol: $\beta\text{-CD}$ molar ratio of 4. Moreover, no signifi-

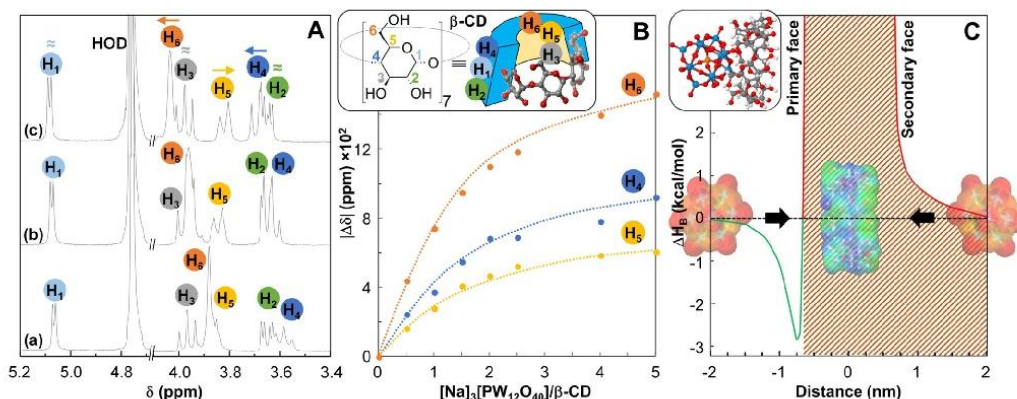


Figure 2. (A) Partial ^1H NMR spectra in D_2O at 25°C : (a) 2.5 mM $\beta\text{-CD}$; (b) 2.5 mM $\beta\text{-CD}$ and 2.5 mM $[\text{Na}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$; (c) 2.5 mM $\beta\text{-CD}$ and 12.5 mM $[\text{Na}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$. (B) NMR titration profile of H_4 , H_5 , and H_6 in D_2O at 25°C for addition of $[\text{Na}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$. The dotted line was calculated from 1:1 IC model ($K(\text{H}_6) = 507$, $K(\text{H}_5) = 409$ and $K(\text{H}_4) = 414 \pm 10\text{ M}^{-1}$). The inset represents the structure of $\beta\text{-CD}$ with protons attribution. (C) Binding energy (ΔH_b) as a function of distance of $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ from the $\beta\text{-CD}$ center calculated using PM6-COSMO semi-empirical method (MOPAC2016TM). The inset represents the most stable structure obtained for 1:1 $\beta\text{-CD}:\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ IC obtained from PM6-COSMO.

cant difference in the composition of the NPs was observed after a more thorough drying or storage for 100 days at room temperature. As this molar ratio is clearly higher than the data of Sanemasa et al., obtained with the vapor-circulation method (β -CD/1-decanol = 0.78),^[18] we suppose that the excess of alcohol molecules participates directly in the formation of the NPs. Indeed, during the growth, the interfacial rigidity gradually increases with the NPs emergence, leading to slower transfer rate of 1-decanol molecules, which allows their incorporation as interstitial molecules. Similar incorporation of interstitial water molecules inside the structure can also be invoked. For imaging the structural morphology of the precipitated fraction, a drop of an aqueous dispersion of particles was deposited on a grid and dried before observation by TEM (Figure 3 and Figures S1–S4 in the Supporting Information). As shown

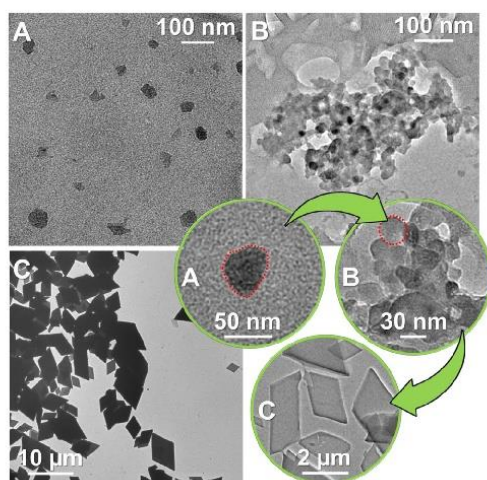


Figure 3. Typical TEM images of the β -CD/1-decanol NPs: 0.05 wt% (A), 0.5 wt% (B), and 0.75 wt% (C).

on the TEM images, NPs with rough edges ($\varnothing_m \approx 40 \pm 2$ nm, see the Supporting Information, Figure S5) were observed at 0.05 wt.%, whereas micrometric crystalline structures were shown at 0.75 wt.% in dried state. Moreover, the TEM images reveal an aggregation of the NPs around 0.5 wt.% in which some small crystals were observed. Therefore, we can suppose that the following transitions occur: NPs \rightarrow aggregated NPs \rightarrow crystals.

In order to get a better insight into the NPs \rightarrow crystals transition in aqueous solution, the scattered intensity, I_s , was recorded at 90° as a function of β -CD/1-decanol NPs concentration (Figure 4). Based on the TEM images and, as I_s is related to the concentration and the size of scattering NPs in the suspension, the two inflection points, detected at 0.2 and 0.5 wt.% of NPs, can be attributed to the following transitions: individual NPs \rightarrow aggregated NPs \rightarrow crystals. These transitions are allowed due to the quasi-crystalline arrangement of the ICs inside the NPs.^[9]

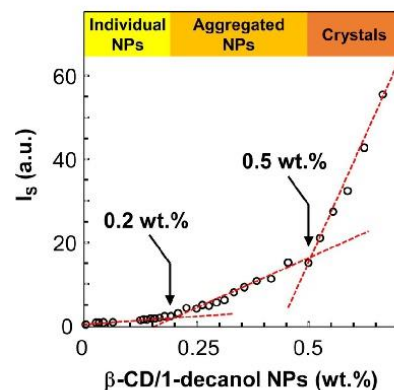


Figure 4. Scattered intensity, I_s as a function of β -CD/1-decanol NPs concentration in aqueous solution (25°C , detection angle: 90°).

Next, conductivity experiments were carried out on aqueous solutions of $[\text{Na}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]]$ in the presence of β -CD/1-decanol crystals (8.8 wt.%). It is noteworthy that β -CD/1-decanol in crystalline phase have been used to maximize the interaction (i.e., the adsorption) of POMs on the surface. These results were compared to control experiments performed with $[\text{Na}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]]$ alone or in the presence of β -CD (8.8 wt.%), see Figure 5). As expected, the conductivity of $[\text{Na}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]]$ aqueous systems, with or without β -CD, increases linearly with the total salt concentration. However, the slope of conductivity versus $[\text{Na}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]]$ concentration decreases as β -CD is added, the reason being that as the $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ ions are complexed by β -CD, they become less effective as charge carriers on account of the decreased diffusion coefficient of the IC compared to the uncomplexed $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$.

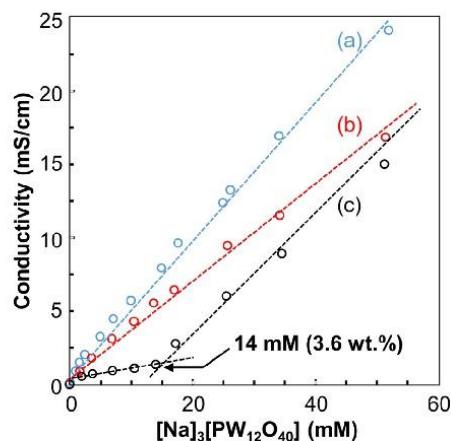


Figure 5. Conductivity of aqueous $[\text{Na}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]]$ solutions: (a) alone, (b) in the presence of β -CD (8.8 wt%), and (c) in the presence of β -CD/1-decanol crystals (8.8 wt%).

The conductivity curve is clearly affected by the presence of β -CD/1-decanol crystals. Indeed, at very low $[\text{Na}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]]$ concentrations, the conductivity values are essentially constant. This is related to the adsorption of $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ units at the crystal's surface, which hinders any mobility and causes a stagnation in the number of charge carriers in solution. As $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ binding to the crystal surface seems to be very strong, a substantial fraction of $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ are closely bound to the surface so that the effective charge that is carried is much reduced. However, this behavior is limited to a maximum concentration (i.e., 14 mM) from which the surface is saturated by $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$. Above this concentration, the conductivity increases linearly with a slope close to the one of $[\text{Na}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]]$ alone due to an increase in the number of charge carriers (i.e., the free concentration of $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ increases linearly with $[\text{Na}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]]$ concentration). The overall result is a jump-like change in the slope of conductivity as a function of $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ concentration. Consequently, the measurement of the conductivity can be used to determine the optimum concentration for surface coverage of β -CD/1-decanol crystals by $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$. Here, the maximum coverage is attained at 14 mM (3.6 wt%) $[\text{Na}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]]$ as indicated in Figure 5. The adsorption process can be followed directly using ζ -potential measurement. As expected, the β -CD/1-decanol crystals exhibit neutral ζ -potentials without electrolytes. In contrast, in the presence of $[\text{Na}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]]$ (0.025 wt%), the β -CD/1-decanol crystals (8.8 wt%) became mildly charged surfaces (≈ -8 mV) due to the adsorption of POMs at the surface of crystals. This behavior is limited to a maximum coverage attained at approximately 14 mM (3.6 wt%) from which the ζ -potential reaches a limiting value that does not change appreciably even though the $[\text{Na}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]]$ concentration in the aqueous phase is further increased (around -10 mV).

TEM experiments were performed to investigate the packing and ordering of the β -CD/1-decanol NPs (0.05 wt%) in the presence of $[\text{Na}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]]$ (0.025 wt%) (Figure 6). The NPs, observed in the various samples, were more spherical with POMs than without (compare Figures 3 A, 6A, and Figures S6–S8). The median diameter of NPs was increased ($\bar{\varnothing}_m \approx 63 \pm 3$ nm, Figure S9). The size increase can be related to the adsorption of POM units on the polar neutral interface of β -CD/1-decanol NPs leading to hybrid core-shell assemblies (CD@POM NPs). In order to investigate the localization of $[\text{Na}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]]$, high resolution scanning transmission electron microscope high-angle annular dark-field (HR-STEM-HAADF, Figures S10–S15) imaging has been performed. This technique was used to highlight the heavy elements, like tungsten, in clear contrast.^[19] Surprisingly, tungsten (i.e., $[\text{Na}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]]$) is present everywhere on the carbon grid (see Figure S16). However, the HR-STEM-HAADF reveals the presence of significant amounts of tungsten around the β -CD/1-decanol NPs, which is clear evidence of $[\text{Na}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]]$ adsorption on the polar neutral interface of CD/1-decanol NPs to form hybrid core-shell CD@POM NPs. In addition, the TEM reveals the presence of tungsten-rich nanofibers 15–25 nm in width and 7.5 μm in length (Figures 6A, B, and C). The aspect ratio, defined as length-width ratio, was around 375. As the CD@POM NPs are in equilibrium with the

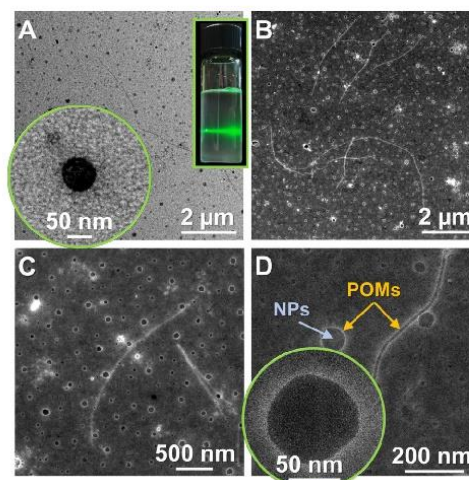


Figure 6. Typical TEM (A) and HR-STEM-HAADF images (B, C, and D) of the structures observed when β -CD/1-decanol NPs (0.05 wt%) are mixed with $[\text{Na}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]]$ (0.025 wt%). The inset represents the laser light scattering by an aqueous solution of β -CD/1-decanol NPs with $[\text{Na}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]]$.

nanofibers and, as their widths are clearly inferior to that of the β -CD/1-decanol NPs (around 40 nm, see above), we suppose that during the formation of CD@POM NPs some CDs have been released in the aqueous solution, leading to the formation of polypseudorotaxanes^[14] that self-assemble, forming fibers in which crystalline-type interactions play a relevant role.^[20] This assumption is supported by the ^1H NMR analysis of the CD@POM NPs, which reveals a 1-decanol: β -CD molar ratio of 1.8 instead of 4 for the β -CD/1-decanol NPs (see above). In the literature, the closest systems are those developed by Stoddart et al.^[14] and Cadot and co-workers.^[21] Both systems use the complementarity between CDs and POMs to produce supramolecular hybrid materials in crystalline phase. However, these materials are dissociated and only pre-associations are observed in water (i.e., a mixture of CD/POM ICs). In contrast, we report for the first time well-defined self-assembled hybrid colloidal NPs. Finally, increasing the temperature leads to disruption of the CD@POM NPs (i.e., the scattered intensity decreases with temperature, see Figure S17). Moreover, their “re-constitution” by simple cooling is forbidden, proving that a sequential synthesis is necessary (Figure 1).

In summary, hybrid self-assembled colloidal systems can be designed from three molecular building blocks (1-decanol, β -CD, and POM) using the colloidal tectonics approach. Considering the strong propensity of POMs to have antiviral, antibacterial, antitumoral, and catalytic activities, it can be assumed that the hybrid materials, based on POMs, which can be easily loaded onto the surface of organic matrixes to form core-shell NPs, are good candidates to obtain efficient carriers. For instance, in the context of pharmaceutical formulations, POMs are not frequently applied due to their insufficient stability at

physiological pH and to their lack of selectivity (acute cytotoxicity).^[22] Therefore, to render POMs more stable and less toxic to the surrounding non-targeted cells, their binding to NPs could offer high protection in a physiological environment and allow their delivery at the target site.^[23] In this purpose, our core-shell NPs ($\varnothing_n \approx 63 \pm 3$ nm) are very promising as the size of NP-delivery systems is typically between 5 and 200 nm. With this size range, NPs are able to target a specific organ with effective excretion from the kidneys and the reticuloendothelial system.^[24] Moreover, as these core-shell NPs are able to stabilize Pickering emulsions, stable and highly efficient catalytic systems can be easily obtained. In this background, our group has recently reported catalytic Pickering emulsions based on CD NPs for the oxidation of alkenes, organosulfurs, and alcohols using $[\text{Na}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]]$.^[8a] These reaction media were classified as Pickering assisted catalysis (PAC),^[25] as the catalyst was supposed to lie in the aqueous phase contrary to the Pickering catalytic systems based on self-assembled POM catalytic NPs,^[26,27] which allow a "Pickering interfacial catalysis" (PIC).^[25] However, in similar conditions, the PAC system exhibits a greater efficacy than the PIC one (e.g., we reported TOF₀ of 236 and 35 h⁻¹ for the epoxidation of cyclohexene with PAC and PIC systems, respectively), which, in addition, requires an acidic co-catalyst (i.e., H_2PO_4^-).^[8a,26] Based on the results highlighted here, the strong propensity of POMs to adsorb on NP surfaces explains the very high catalytic activities observed for the PAC system, whereas for the PIC system, the POM is embedded inside the NPs and therefore difficult to access. Accordingly, the PAC system, based on CDs, is actually a PIC one. This "Plug and Play" approach opens interesting and unprecedented perspectives and foreshadows the advent of predictable organic-inorganic hybrid self-assembled materials. The current results should stimulate further studies into these catalytic and biological effects. Work is underway to apply these hybrid materials as well as to extend these systems to other tectons (POMs and/or CDs).

Acknowledgements

Chevreul Institute (FR 2638), Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche, Région Hauts-de-France and Fonds Européen de Développement Régional (FEDER) are acknowledged for supporting and partially funding this work. We are most grateful to Ahmed Addad (Centre Commun de Microscopie, Université de Lille).

Conflict of interest

The authors declare no conflict of interest.

Keywords: colloidal tectonics · cyclodextrins · hybrid supramolecular structures · nanoparticles · polyoxometalates

[1] a) G. M. Whitesides, B. Grzybowski, *Science* **2002**, *295*, 2418; b) A. Harada, R. Kobayashi, Y. Takashima, A. Hashidzume, H. Yamaguchi, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 34.

- [2] a) G. Ju, M. Cheng, F. Guo, Q. Zhang, F. Shi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 8963; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 9101; b) M. Cheng, Q. Zhang, F. Shi, *Chin. J. Polym. Sci.* **2018**, *36*, 306; c) G. Ju, F. Guo, Q. Zhang, A. J. C. Kuehne, S. Cui, M. Cheng, F. Shi, *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1702444; d) M. Nakahata, Y. Takashima, A. Harada, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3617; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 3691; e) M. Cheng, F. Shi, J. Li, Z. Lin, C. Jiang, M. Xiao, L. Zhang, W. Yang, T. Nishi, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 3009; f) M. Cheng, H. Gao, Y. Zhang, W. Tremel, J.-F. Chen, F. Shi, W. Knoll, *Langmuir* **2011**, *27*, 6559.
- [3] L. Leclercq, *Front. Chem.* **2018**, *6*, 168.
- [4] a) J.-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 89; *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 91; b) G. M. Whitesides, M. Boncheva, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, *99*, 4769; c) S. R. Seidel, P. J. Stang, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 972.
- [5] a) H. Cölfen, S. Mann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2350; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2452; b) J. R. Nitschke, *Nature* **2009**, *462*, 736; c) J. D. Brodin, J. R. Carr, P. A. Sontz, F. A. Tezcan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2014**, *111*, 2897; d) E. Mattia, S. Otto, *Nat. Nanotechnol.* **2015**, *10*, 111–119.
- [6] J. Szejtli, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1743.
- [7] L. Leclercq, *Beilstein J. Org. Chem.* **2016**, *12*, 2644.
- [8] a) L. Leclercq, R. Company, A. Mühlbauer, A. Mouret, J.-M. Aubry, V. Nardello-Rataj, *ChemSusChem* **2013**, *6*, 1533; b) L. Leclercq, V. Nardello-Rataj, *Eur. J. Pharm. Sci.* **2016**, *82*, 126.
- [9] K. Hashizaki, T. Kageyama, M. Inoue, H. Taguchi, H. Ueda, Y. Saito, *Chem. Pharm. Bull.* **2007**, *55*, 1620.
- [10] M. Inoue, K. Hashizaki, H. Taguchi, Y. Saito, *Chem. Pharm. Bull.* **2008**, *56*, 668.
- [11] J. T. Rhule, C. L. Hill, D. A. Judd, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 327.
- [12] A. Proust, B. Matt, R. Villanneau, G. Guillemot, P. Gouzerh, G. Izzet, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7605.
- [13] D. L. Long, R. Tsunashima, L. Cronin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1736; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1780.
- [14] Y. Wu, R. Shi, Y.-L. Wu, J. M. Holcroft, Z. Liu, M. Frascioni, M. R. Wasielewski, H. Li, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4111.
- [15] B. Naskar, O. Diat, V. Nardello-Rataj, P. Bauduin, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 20985.
- [16] Y. Matsui, K. Mochida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1979**, *52*, 2808.
- [17] B. Zhang, W. Guan, F. Yin, J. Wang, B. Li, L. Wu, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 1388.
- [18] I. Sanemasa, J.-S. Wu, K. Toda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, *70*, 371–375.
- [19] S. J. Pennycook, D. E. Jesson, A. J. McGibbon, P. D. Nellist, *J. Electron Microsc. Rev.* **1996**, *45*, 36.
- [20] S. Tan, K. Ladewig, Q. Fu, A. Blencowe, G. G. Qiao, *Macromol. Rapid Commun.* **2014**, *35*, 1166.
- [21] M. A. Moussawi, N. Leclerc-Laronze, S. Floquet, P. A. Abramov, M. N. Sokolov, S. Cordier, A. Ponchel, E. Monflier, H. Bricout, D. Landy, M. Haouas, J. Marrot, E. Cadot, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 12793.
- [22] D. Menon, R. T. Thomas, S. Narayanan, S. Maya, R. Jayakumar, F. Hussain, V.-K. Lakshmanan, S. Nair, *Carbohydr. Polym.* **2011**, *84*, 887.
- [23] H. Saeed Shah, S. A. Joshi, A. Haider, U. Kortz, N. ur-Rehmana, J. Iqbal, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 93234.
- [24] a) E. Markovskiy, H. Baabur-Cohen, A. Eldar-Boock, L. Omer, G. Tiram, S. Ferber, P. Ofek, D. Polyak, A. Scomparin, R. Satchi-Fainaro, *J. Controlled Release* **2012**, *161*, 446; b) S. M. Moghimi, A. C. Hunter, J. C. Murray, *Pharmacol. Rev.* **2001**, *53*, 283.
- [25] M. Pera-Titus, L. Leclercq, J.-M. Clacens, F. De Campo, V. Nardello-Rataj, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 2006; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 2028.
- [26] L. Leclercq, A. Mouret, A. Proust, V. Schmitt, P. Bauduin, J.-M. Aubry, V. Nardello-Rataj, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 14352.
- [27] L. Leclercq, A. Mouret, S. Renaudineau, V. Schmitt, A. Proust, V. Nardello-Rataj, *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119*, 6326.

Manuscript received: August 15, 2018

Revised manuscript received: September 25, 2018

Accepted manuscript online: September 28, 2018

Version of record online: October 31, 2018

Résumé

Les préoccupations environnementales constituent aujourd'hui des enjeux majeurs et l'industrie chimique se doit d'adopter une démarche éco-responsable. Les transformations chimiques doivent mettre en œuvre des procédés catalytiques et des milieux réactionnels sans danger pour l'Homme et l'Environnement, tout en optimisant les performances, la récupération des produits, le recyclage du système, sans oublier le coût. Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés à la génération catalytique d'oxygène singulet par les polyoxométallates. En effet, l'oxygène singulet, $^1\text{O}_2$, est une forme excitée de l'oxygène fondamental, mais c'est également un oxydant puissant et sélectif, qui peut être produit par décomposition catalytique du peroxyde d'hydrogène, H_2O_2 , permettant d'accéder à de nombreux intermédiaires oxygénés d'intérêt pour la chimie fine. Le criblage d'une série de polyoxométallates (POMs) a permis, grâce à la détection spécifique de la luminescence infrarouge de $^1\text{O}_2$ à 1270 nm, de mettre en évidence pour la première fois, de façon formelle, la formation de l'espèce excitée par décomposition de H_2O_2 catalysée par des POMs. Plus particulièrement, les polyoxoniobates et le POM « sandwich » $[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]^{14-}$ se sont révélés très performants et ont fait l'objet d'une étude approfondie afin d'identifier et d'optimiser les paramètres clés ($[\text{H}_2\text{O}_2]$, pH, T) de ces nouveaux systèmes oxydants. A titre d'exemple, le système $\text{H}_2\text{O}_2/[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ produit $^1\text{O}_2$ avec un rendement de 65 % en milieu légèrement acide (pH = 5-7) tandis que $[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]^{14-}$ est le troisième catalyseur identifié après deux décennies permettant de générer $^1\text{O}_2$ avec un rendement quantitatif. A l'instar des autres systèmes quantitatifs à base de Mo(VI) et W(VI), c'est un catalyseur homogène, actif de pH = 7 à 10, cinétiquement plus lent que les systèmes existants, mais avec l'avantage que l'espèce la plus peroxydée est l'espèce active. Dans un second temps, afin de pouvoir appliquer ces systèmes à l'oxydation de substrats hydrophobes, des sels d'alkylammonium des POMs, *e.g.* $[\text{C}_{16}]_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$ et $[\text{C}_{14}]_{14}[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$, ont été préparés, leur conférant ainsi des propriétés amphiphiles permettant d'envisager une catalyse interfaciale. Ainsi, nous avons montré que suivant la nature du solvant, en présence d'eau, des systèmes de microémulsions et d'émulsions de Pickering peuvent être obtenus. Leur intérêt en catalyse d'oxydation a été démontré, illustrant ainsi un nouvel exemple de « Catalyse Interfaciale de Pickering » (concept PIC) en émulsion. De surcroît, nous reportons également, pour la première fois, un nouveau « surfactif catalytique équilibré » à base de POMs (concept BCS) conduisant à des systèmes de microémulsion triphasique. Enfin, dans une dernière partie, nous avons reconsidéré les émulsions de Pickering catalytiques à base de cyclodextrines (CDs), développées précédemment au laboratoire, et nous avons ainsi démontré que de nouveaux systèmes colloïdaux auto-assemblés hybrides peuvent être conçus à partir de trois blocs de construction moléculaire (1-décanol, β -CD et POM) selon une synthèse séquentielle : *i*) complexation du 1-décanol par la β -CD, *ii*) auto-assemblage spontané en nanoparticules (NPs) β -CD/1-décanol et *iii*) adsorption du POM, $[\text{Na}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$, sur l'interface polaire électriquement neutre des NPs β -CD/1-décanol. Ces systèmes ont été décrits comme des nanoparticules cœur-écorce constituées de complexes d'inclusion CD/huile recouvertes d'une enveloppe de POMs (CD@POM).

Mots clés : Catalyse interfaciale de Pickering, Emulsion, Nanoparticules amphiphiles catalytiques, Oxydation, Oxygène singulet, Polyoxoniobate.

Abstract

Environmental concerns are nowadays major issues and the chemical industry must adopt an eco-responsible approach. Chemical transformations must implement catalytic processes and reaction media that are safe for humans and the environment, while optimizing performance, products recovery, system recycling, and of course cost. In this context, we focused on the catalytic generation of singlet oxygen by polyoxometalates. Indeed, singlet oxygen, $^1\text{O}_2$, is an excited form of fundamental oxygen, but it is also a powerful and selective oxidant, which can be produced by catalytic decomposition of hydrogen peroxide, H_2O_2 , allowing access to many oxygenated intermediates of interest for fine chemistry. The screening of a series of polyoxometalates (POMs), through the specific detection of infrared luminescence of $^1\text{O}_2$ at 1270 nm, allowed us to evidence, unambiguously, for the first time the formation of the excited species from the decomposition of H_2O_2 catalyzed by POMs. More specifically, polyoxoniobates and the « sandwich » type POM $[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]^{14-}$ have been proved to be more active, and have been the subject of extensive studies to determine the key parameters ($[\text{H}_2\text{O}_2]$, pH, T) of these new oxidizing systems. For example, the $\text{H}_2\text{O}_2/[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ system produces $^1\text{O}_2$ with 65% yield in a slightly acidic medium (pH = 5-7) while $[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]^{14-}$ is the third identified catalyst after two decades to generate $^1\text{O}_2$ with quantitative yield. Like other quantitative systems based on Mo (VI) and W (VI), it is a homogeneous catalyst, active at pH = 7 to 10, kinetically slower than existing systems, but with the advantage that the most peroxidized species is the active species. In a second step, in order to be able to apply these systems to the oxidation of hydrophobic substrates, alkylammonium salts of POMs, *e.g.* $[\text{C}_{16}]_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$ and $[\text{C}_{14}]_{14}[\text{Zn}_2\text{Bi}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$, have been prepared in order to confer amphiphilic properties to the catalysts making it possible to envisage an interfacial catalysis. Thus, we have shown that depending on the nature of the solvent, in the presence of water, microemulsion systems and Pickering emulsions can be obtained. Their interest in oxidation catalysis has been demonstrated, illustrating a new example of « Pickering Interfacial Catalysis » (PIC concept) in emulsion. In addition, we also report, for the first time, a new « Balanced Catalytic Surfactant » based on POMs (BCS concept) leading to triphasic microemulsion systems. Finally, in a last part, we have reconsidered catalytic Pickering emulsions based on cyclodextrins (CDs), developed previously in the laboratory, and we have thus demonstrated that new hybrid self-assembled colloidal systems can be designed from three blocks of molecular construction (1-decanol, β -CD and POM) according to a sequential synthesis: *i*) complexation of 1-decanol by β -CD, *ii*) spontaneous self-assembly in β -CD/1-decanol nanoparticles (NPs) and *iii*) adsorption of the POM, $[\text{Na}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$, on the polar neutral interface of β -CD/1-decanol NPs. These systems have been described as core-shell nanoparticles consisting of CD/oil inclusion complexes coated with POMs (CD@POM).

Keywords: Amphiphilic catalytic nanoparticles, Emulsion, Oxidation, Pickering interfacial catalysis, Polyoxoniobate, Singlet oxygen.