

CONFIDENTIEL

Ecole Doctorale : SMRE

Laboratoire de Chimie  
Moléculaire et Formulation

Discipline : Molécules et  
Matière Condensée

NOM/PRENOM DU CANDIDAT : FRESSANCOURT-COLLINET Marion N° d'ordre : 40500

JURY :

Directeur de Thèse : Jean-Marie Aubry, Professeur, Université Lille 1 Sciences et Technologies

Co-Directeur : Véronique Rataj, Professeur, Université Lille 1 Sciences et Technologies

Rapporteurs : Isabelle Rico-Lattes, Directeur de Recherche CNRS, Université Toulouse 3  
Dirk De Vos, Professeur, Université Catholique Leuven Belgique

Membres : Edmond Payen, Professeur, Université Lille 1 Sciences et Technologies  
Paul Alsters, Chercheur, Société DSM Innovative Synthesis BV Geleen Pays-Bas

Invité : Jean-Marie Brégeault, Professeur Honoraire, Université Paris 6

TITRE DE LA THESE :

**Ammonium quaternaires amphiphiles à contre-ion catalytique :  
Physicochimie et application à l'oxydation en microémulsion**

RESUME :

Le concept de microémulsion oxydante associé à celui de tensioactifs catalytiques équilibrés, appelés « *catasurfs* », a été développé pour répondre au problème de miscibilité rencontré lors de l'oxydation catalysée de substrats organiques par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Les *catasurfs* sont des tensioactifs cationiques, typiquement des ammonium quaternaires amphiphiles, à contre-ion catalytique, tels que MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> et WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Ils ont été conçus pour l'élaboration, à température ambiante, de systèmes de microémulsion triphasiques équilibrés pour lesquels la localisation des produits en phase organique et du catalyseur en phase microémulsion facilitent le traitement du milieu réactionnel. De plus, ce type de milieu peut être appliqué à la conception de procédés en continu avec la phase microémulsion jouant le rôle de microréacteur et les phases aqueuses et organiques ceux de réservoirs en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et en substrat respectivement. Ces systèmes présentent des avantages majeurs par rapport à la catalyse par transfert de phase : une cosolubilisation maximale des espèces antagonistes avec une interface eau/solvant importante ( $\approx 10^5 \text{ m}^2 \cdot \text{L}^{-1}$ ), et des tensions interfaciales ultra-basses entraînant une séparation rapide des trois phases. D'un point de vue pratique, la conception des systèmes triphasiques optimaux, appelés Winsor III, nécessite l'ajustement des paramètres structuraux du tensioactif (nombre et longueur des chaînes hydrophobes, nature du contre-ion) et des paramètres de formulation (nature du solvant, concentration en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Ainsi, l'étude des propriétés physicochimiques des *catasurfs*, comparés à d'autres ammonium quaternaires possédant divers contre-ion non catalytiques (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, etc), en systèmes binaires (eau/*catasurf*) et ternaires (eau/solvant/*catasurf*) a permis de comprendre le comportement des *catasurfs* et d'identifier les leviers permettant l'élaboration des systèmes de microémulsion triphasiques équilibrés. La connaissance des différents systèmes nous a ensuite conduits à développer des milieux réactionnels pour l'oxydation de sulfures, l'époxydation et le clivage oxydant d'alcènes. Il a ainsi été démontré que les systèmes de microémulsion oxydante triphasiques à base de *catasurfs* sont des milieux réactionnels particulièrement performants pour l'oxydation des alcènes et des sulfures par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Soutenance le lundi 21 février 2011 à 14 Heures  
Bâtiment des Thèses