

Ecole doctorale : SMRE
Laboratoire : EA CMF
Discipline : Molécules et
matières condensées (Chimie)

NOM/PRENOM DU CANDIDAT : Clémentine MARTEAU
41137

N° d'ordre :

JURY :

Directeur de Thèse : Pr. Jean-Marie Aubry et Pr. Véronique Nardello-Rataj
Rapporteurs : Pr. Monique Gardès-Albert (Université Paris Descartes)
Pr. Olivier Dangles (Université d'Avignon et Pays de Vaucluse)
Membres : CR Eléna Giménez-Arnau (Université de Strasbourg)
Dr. Dominique Favier (International Flavors & Fragrances)

TITRE DE LA THESE :

Activité antioxydante des phénols : mécanismes, cinétiques, effets de solvants et synergies

RESUME :

De nombreux produits quotidiens (détergents, produits d'hygiène, cosmétiques, eaux de toilette...) contiennent des parfums dont certaines molécules sont sujettes à l'autoxydation au contact de l'air. Cette dégradation oxydante peut entraîner une perte des propriétés olfactives, l'apparition d'odeurs désagréables, le virage des couleurs et la formation de substances irritantes ou allergisantes. L'ajout d'antioxydants est donc nécessaire pour stabiliser les formules. Cependant, les antioxydants synthétiques tels que le BHA ou le BHT suscitent la méfiance des consommateurs et sont ou seront interdits par les futures directives européennes. Des solutions alternatives doivent donc être trouvées en cherchant parmi les antioxydants naturels les plus efficaces et les plus inoffensifs et en exploitant au mieux les synergies, souvent constatées mais rarement comprises, entre les antioxydants et les autres ingrédients de la formule. C'est dans ce contexte que ce travail de thèse a été réalisé avec un triple objectif : élucider les mécanismes de fonctionnement des antioxydants, seuls ou en association, comprendre les effets de matrices sur leur activité et, identifier et rationaliser les effets de synergie. La cible moléculaire était une fragrance aldéhydrique (décanal) connue pour être très sensible à l'oxygène et difficile à stabiliser. Quant aux antioxydants, le choix s'est porté sur les phénols (synthétiques, naturels ou « parfumés ») qui inhibent les processus d'oxydation radicalaire en chaîne en transférant un H[•] aux radicaux oxygénés intermédiaires.

La première partie était consacrée aux antioxydants phénoliques pris isolément. Nous avons calculé par DFT les énergies des liaisons ArO-H et avons vérifié qu'elles étaient corrélées aux constantes de vitesse apparentes k_{app} de la réaction entre les phénols et le radical dpph[•] sauf pour les phénols très encombrés. Ensuite, nous avons étudié les effets de matrice en mesurant k_{app} dans une large gamme de solvants et avons ainsi montré que la valeur du pK_a des phénols et la polarité du milieu avaient une profonde influence sur la vitesse de réaction et sur le mécanisme de transfert de H[•] (HAT vs SPLET). Une analyse chimique des produits d'oxydation des phénols a révélé que les radicaux ArO[•] formés après le transfert de H[•], évoluent selon leurs structures soit par dismutation soit par dimérisation. La mesure du pouvoir inhibiteur des phénols sur la vitesse d'autoxydation du décanal par O₂, a confirmé l'ordre d'efficacité des antioxydants établi auparavant par les approches théorique et cinétique. Enfin, l'étude de l'influence des substituants des phénols nous a amenés à greffer un motif propényle en position *ortho* de la fonction phénol pour aboutir à de nouveaux antioxydants efficaces. Dans une seconde partie, nous nous sommes intéressés aux interactions entre phénols et/ou additifs de la parfumerie. Nous avons trouvé que les énergies des liaisons ArO-H de l'antioxydant primaire (ex : α -tocophérol) et du co-antioxydant ainsi que leurs concentrations relatives sont les paramètres clés gouvernant l'apparition de synergies ou d'antagonismes. Un mécanisme général a pu être proposé pour expliquer les différents comportements. En effet, le radical issu de l'antioxydant primaire évolue différemment selon la labilité de l'hydrogène du co-antioxydant. Quand ce dernier est suffisamment réactif, il cède un H[•] en régénérant l'antioxydant primaire et une synergie apparaît. Parfois, le radical ArO[•] issu du co-antioxydant transfère un H[•] encore plus facilement que l'antioxydant et le co-antioxydant eux-mêmes et, dans ce cas, l'effet de synergie est beaucoup plus marqué. En revanche, certains co-antioxydants donnent des radicaux qui dégradent l'antioxydant primaire, ce qui explique l'effet antagoniste. Enfin, nous avons montré que les milieux polaires empêchent la régénération de certains antioxydants primaires et inhibent donc les synergies.

Mots clefs : Parfums, aldéhydes, antioxydants, phénols, solvants, synergie, BDE, dpph

Soutenance le 12/07/2013 à 10 Heures 30
A l'ENSCL, Amphi Loison

