

CONFIDENTIEL

Ecole doctorale : SMRE
Laboratoire : EA CMF 44 78
Discipline : chimie

NOM/PRENOM DU CANDIDAT : Delphine BLONDE N° d'ordre : 41236

JURY :

Directeur de Thèse : Pr. Véronique NARDELLO-RATAJ
Pr. Jean-Marie Aubry

Rapporteurs :

Dr. Elena Giménez-Arnau
Pr. Pierre Lantéri

Membres :

Pr Stéphanie Delbaere
Dr. Craig Jones
Dr. Cécile Cren-Olivé

TITRE DE LA THESE :

ETUDE MECANISTIQUE DE LA GENERATION DE VOLATILS ISSUS DES DEGRADATIONS THERMIQUE ET CATALYTIQUE DES HYDROPEROXYDES DE SQUALENE ET DERIVES

RESUME :

La principale source de salissures grasses sur les textiles est le *sébum humain*. L'autooxydation des corps gras par l'oxygène de l'air s'accompagne généralement d'odeurs indésirables résultant d'un processus de dégradation radicalaire. Le sébum est un mélange complexe contenant 12% de *squalène*, un triterpène facilement oxydable du fait de la présence de six insaturations. Son oxydation par l'oxygène singulet, $^1\text{O}_2$ ($^1\Delta_g$), conduit à la formation d'hydroperoxydes dont la décomposition libère une odeur agréable, mélange de miel et de caramel. L'objectif de l'étude était donc de tirer profit de cette dégradation oxydante du squalène pour des applications en détergence en élucidant les mécanismes mis en jeu. Il s'agissait d'une part de détecter et d'identifier les produits d'oxydation primaires (hydroperoxydes) et secondaires (volatils) formés et d'autre part, d'étudier les paramètres (*température, catalyseurs métalliques, enzymes*) permettant d'exalter la production des volatils.

Le squalène a ainsi été oxydé par $^1\text{O}_2$, engendré *photochimiquement* et *chimiquement* par décomposition du peroxyde d'hydrogène catalysée par les ions molybdates. Malgré la complexité du milieu et la fragilité intrinsèque des hydroperoxydes formés, la mise au point d'une méthode analytique douce par *spectrométrie de masse* utilisant la technique d'ionisation par *électronébullition (ESI-Qq-TOF)* et le *lithium* comme *agent dopant*, a permis de détecter six familles d'hydroperoxydes, notés SQ(OOH)_n avec n = 1 à 6, résultant de la peroxydation successive des doubles liaisons du squalène. Il a ainsi été montré que les produits issus de la photooxydation sont de même nature que ceux issus de l'oxydation chimique et que les hydroperoxydes secondaires et tertiaires se forment en proportions équivalentes.

Dans un second temps, la dégradation thermique des hydroperoxydes de squalène en fonction de leur degré de peroxydation a été étudiée en recourant à la *spectrométrie de masse FT-ICR* utilisant un *analyseur B-trap*. Cette étude a permis de détecter et d'identifier 9 volatils, et de montrer que l'acétone est le composé majoritairement formé (23 et 80% selon le degré de peroxydation). La décomposition thermique des hydroperoxydes de squalène résulte d'un mécanisme en deux étapes : formation des radicaux alcoxydes RO[•] et peroxydes ROO[•] suivi des α et β -scissions produisant des *aldéhydes*, des *alcools* et des *cétones*.

Enfin, l'activité catalytique de deux complexes ferreux à base de ligands pentadentés, le Fe-MeN₄Py et Fe-bispidone, a été évaluée sur la dégradation des hexahydroperoxydes de squalène. Les mêmes volatils que ceux générés par voie thermique sont alors formés, catalysés par les agents de blanchiment, avec la même cinétique qu'à 80°C mais à température ambiante. L'utilisation des complexes ferreux ouvre donc des perspectives quant à l'exaltation de la dégradation des hydroperoxydes de squalène lors de la détergence.

Soutenance le 28/11/2013 à 14 Heures 30
Lieu Amphithéâtre Appert – Ecole Polytechnique de Lille