



UNIVERSITÉ DE VERSAILLES SAINT-QUENTIN-EN-YVELINES  
& L'ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE VERSAILLES - STV  
ET L'INSTITUT LAVOISIER DE VERSAILLES - ILV  
PRESENTENT

L'AVIS DE SOUTENANCE de Monsieur Richard GADOU

Autorisé à présenter ses travaux en vue de l'obtention du Doctorat de l'Université de Versailles-Saint-Quentin-en-Yvelines en :

CHIMIE

«*Organocatalyseurs tensioactifs : Synthèse, propriétés et application en catalyse asymétrique en milieu aqueux*»

LE JEUDI 18 NOVEMBRE 2010 A 14H30

A

L'UNIVERSITE DE VERSAILLES SAINT-QUENTIN EN-YVELINES  
UFR DES SCIENCES- BATIMENT FERMAT  
AMPHITHEATRE F  
45 AVENUE DES ETATS-UNIS  
78035 VERSAILLES CEDEX

(Itinéraire et plan d'accès [www.uvsq.fr](http://www.uvsq.fr))

**Membres du jury :**

**Thierry BENVENU**, *Professeur des Universités, à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes/UMR CNRS 6226 - Rennes - Rapporteur*

**Marie-Christine SCHERRMANN**, *Professeur des Universités, à l'Université Paris Sud 11/ Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux - Orsay - Rapporteur*

**Chantal LARPENT**, *Professeur des Universités, à l'Université Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines/UFR des Sciences - Institut Lavoisier de Versailles (ILV) - Versailles - Directeur de thèse*

**Christine GRECK**, *Professeur des Universités, à l'Université Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines/UFR des Sciences - Institut Lavoisier de Versailles (ILV) - Versailles - Examineur*

**Véronique PEYRE**, *Maître de Conférences, à l'Université Pierre et Marie Curie/Laboratoire d'Electrochimie et Chimie Analytique - UMR 7575 - Paris - Examineur*

**Fabienne TESTARD**, *Chercheur, au CEA de Saclay - DSM/IRAMIS/SIS2M/LIONS - Gif/Yvette - Examineur*



**«Organocatalyseurs tensioactifs : Synthèse, propriétés et application en catalyse asymétrique en milieu aqueux»**

Présentée par : **Monsieur Richard GADOU**

**Résumé :**

L'objectif initial de ces travaux de thèse était de développer des nouveaux tensioactifs fonctionnalisés et de les caractériser puis de les utiliser en tant qu'organocatalyseurs dans des réactions d'aldolisation et d'addition de Michael dans l'eau.

Des dérivés amphiphiles de la Prolinamide et de l'aminométhylpyrrolidine ont été synthétisés en couplant une chaîne aliphatique hydrophobe ( $C_{12}$ ) ou un bloc tensioactif polyéthoxylé ( $C_{12}E_8$ ) au bloc catalytique pyrrolidinique. Ces molécules ont été caractérisées par leurs propriétés tensioactives (CMCs) et pour certaines d'entre elles par la structure de leurs agrégats par DNPA (ellipsoïdes à couronne polaire hydratée, cylindres).

Les organocatalyseurs tensioactifs ont été testés en aldolisation et en addition de Michael dans l'eau. Les différents screenings ont montré que ProAmide- $C_{12}$ , TFA est le catalyseur le plus efficace (rendement, stéréosélectivité) en réaction avec une cétone moyennement hydrophobe (cyclohexanone). ProAmide- $C_{12}E_8$  est le catalyseur le plus efficace avec une cétone hydrosoluble (acétone). Ces différences de réactivité sont dues aux différences de balance hydrophile/hydrophobe des 2 catalyseurs et à une localisation différente des sites réactionnels. Ces organocatalyseurs peuvent être recyclés selon un procédé éco-respectueux, sans utilisation de solvants organiques durant la réaction et les traitements.

Des études RMN<sup>1</sup>H de solubilisation des accepteurs en solutions micellaires mettent clairement en évidence des localisations différentes en présence de ProAmide- $C_{12}$ , TFA ou de ProAmide- $C_{12}E_8$ . Les aldéhydes aromatiques se solubilisent dans le cœur hydrophobe des micelles de ProAmide- $C_{12}$ , TFA et au niveau de la couronne polaire des micelles de ProAmide- $C_{12}E_8$ , ce qui peut refléter une localisation différente du site de la réaction catalytique d'aldolisation dans l'eau.

L'étude de la réactivité des intermédiaires énamines a également permis de montrer que pour les réactions d'aldolisation de l'acétone avec le catalyseur ProAmide- $C_{12}$ , TFA l'étape limitante est la réaction entre l'énamine et le substrat. Cette étude a également permis de confirmer que les réactions avec le catalyseur ProAmide- $C_{12}E_8$  sont localisées au niveau de la couronne hydratée proche de l'interface. L'absence d'échange isotopique dans l'eau lourde semble indiquer que les réactions d'aldolisation se font exclusivement par la voie énamine sans catalyse basique parallèle. Au contraire, les échanges isotopiques importants observés pour les réactions d'addition de Michael indiquent une catalyse basique parallèle ou des équilibres iminium-énamine ou iminium-produit final dans le cycle catalytique.



## **Abstract :**

The starting goal of this work was to develop new fonctionnalized surfactants, to characterize them and to use them as organocatalysts involved in chemical reactions (aldol reaction, Michael addition) in aqueous media.

Amphiphilic derivatives of Prolinamide and of aminomethylpyrrolidine have been synthesised coupling an aliphatic and hydrophobic chain ( $C_{12}$ ) or a surfactant polyethoxylated block ( $C_{12}E_8$ ) with the pyrrolidinic catalytic block. These molecules have been characterized by their surfactant properties and for some of them by their aggregates structure by SANS (ellipsoide with polar hydrated shell, cylinders).

These surfactant organocatalysts have been used in aldol reaction and Michael addition. Screenings show that ProAmide- $C_{12}$ , TFA is the most efficient catalyst (yield, stereoselectivity) with cyclohexanone. ProAmide- $C_{12}E_8$  is the most efficient catalyst with an hydrosoluble ketone (acetone). These different reactivities are due to HLB differencies between the 2 catalysts and by a different localization of the reactionnal medium. These organocatalysts can be recycled using an ecofriendly process, without using any organic solvents.

Finally, NMR1H studies of starting materials localization in micellar solutions show different localizations with ProAmide- $C_{12}$ , TFA (in hydrophobic core) or with ProAmide- $C_{12}E_8$  (in polar shell). Isotopic exchanges show the different equilibria which take place in reactionnal medium.