

AVIS DE SOUTENANCE DE THESE

Madame Jingke HOU est autorisée à présenter ses travaux en vue de l'obtention du diplôme national de DOCTORAT délivré par l'école CENTRALE MARSEILLE

Le 16 décembre 2022, à 10H00

Lieu : Salle des thèses, Campus Universitaire de Saint-Jérôme, 52 Av. Escadrille
Normandie Niémen, 13013, Marseille.

Titre : **Multicatalyse énantiosélective compartimentée par membrane polydiméthylsiloxane**

École doctorale : **ED 250 SCIENCES CHIMIQUES**

Spécialité : **Sciences Chimiques**

Rapporteurs

Madame Emmanuelle SCHULZ, Directrice de recherche, Université Paris-Saclay, France.
Monsieur Stéphane BELLEMIN-LAPONNAZ, Directeur de recherche, Université de Strasbourg, France.

Membres du Jury

Madame Emmanuelle SCHULZ, Directrice de recherche, Université Paris-Saclay, France.
Monsieur Stéphane BELLEMIN-LAPONNAZ, Directeur de recherche, Université de Strasbourg, France.
Monsieur Cyril BRESSY, Professeur des universités, Aix-Marseille Université, France.
Monsieur Thomas-Xavier METRO, Chargé de recherche, Université de Montpellier, France.
Monsieur Damien HERAULT, Maître de conférences, Ecole Centrale de Marseille, France.
Madame Pierrette GUICHARDON, Professeure des universités, Ecole Centrale de Marseille, France.

Résumé (FR)

Les travaux de cette thèse ont porté sur la production d'énantiomères optiquement enrichis avec une consommation complète du substrat racémiques grâce à un nouveau système compartimenté de double réaction comportant une membrane polydiméthylsiloxane (PDMS) à perméabilité sélective.

D'abord, la perméabilité de la membrane PDMS a été étudiée montrant une sélectivité de transfert des espèces en fonction de leur polarité. Par la suite, les réactions opposées d'estérification et de transestérification isolées par une membrane PDMS ont été réalisées pour produire des alcools énantioenrichis séparés à partir d'alcool racémique. Cependant, nous n'avons pas réussi à mettre en œuvre ce système en raison de l'incompatibilité du PDMS avec les conditions de transestérification. Deuxièmement, le dédoublement cinétique parallèle compartimentée combinant deux systèmes catalytiques d'énantiosélectivité opposées isolés par une membrane PDMS a été réalisée pour produire les deux produits

énantio-enrichis image l'un de l'autre isolé dans chacun des compartiments à partir d'un substrat racémique. Ce concept a été établi avec succès avec le dédoublement cinétique hydrolytique de Jacobsen de l'époxyde terminal. Chacun des diols énantioenrichis peut être ainsi obtenu jusqu'à 100% de conversion à partir d'époxyde racémique. Troisièmement, le processus de résolution cinétique dynamique compartimenté combinant une résolution cinétique et une réaction de racémisation isolée par membrane PDMS a été réalisé pour produire un seul produit énantioenrichi à partir d'un substrat racémique. Ce processus énantioconvergent permet d'obtenir un seul ester allylique énantioenrichi jusqu'à 100% de conversion à partir d'alcool secondaire allylique racémique contournant les inconvénients de l'incompatibilité.

Mots clés : séparation d'énantiomère, dédoublement cinétique, réactions compartimentées, PDMS, membrane, multicatalyse

Abstract (EN)

The goal of this thesis was focused on the production of optically enriched enantiomers with complete consumption of racemic starting materials through newly designed double reactions system compartmentalized by a polydimethylsiloxane (PDMS) membrane with selective permeability. Firstly, the permeability of the PDMS membrane was studied showing a transfer selectivity of species depending on their polarity. Subsequently, the esterification and transesterification opposite reactions isolated by a PDMS membrane were performed to produce separated enantioenriched alcohols starting from racemic alcohols. However, we failed to set up such system due to the incompatibility of PDMS with the conditions of transesterification. Secondly, the compartmentalized parallel kinetic resolution combining two catalytic systems with opposite enantioselectivity isolated by a PDMS membrane was performed to produce both enantioenriched enantiomers, mirror image each other, isolated in each compartment starting from a racemic substrate. This concept was successfully established using the Jacobsen's hydrolytic kinetic resolution of terminal epoxide. Each enantioenriched diol can be obtained up to 100% conversion from racemic epoxides. Thirdly, the compartmentalized dynamic kinetic resolution process combining a kinetic resolution and a racemization reaction isolated by PDMS membrane was performed to produce one single enantioenriched product starting from a racemic substrate. This enantioconvergent process allows to obtain an enantioenriched allylic ester up to 100% conversion from racemic allylic secondary alcohol circumventing the drawbacks of the incompatibility of the two catalytic system.

Keywords: enantiomers separation, kinetic resolution, compartmentalized reactions, PDMS, membrane, multicatalysis

