



HAL
open science

Nouvelles méthodologies pour le clivage oxydant de doubles liaisons d'acides gras

Bénédicte Paquit

► **To cite this version:**

Bénédicte Paquit. Nouvelles méthodologies pour le clivage oxydant de doubles liaisons d'acides gras. Chimie organique. Université Claude Bernard - Lyon I, 2009. Français. NNT: 2009LYO10291 . tel-01157817

HAL Id: tel-01157817

<https://theses.hal.science/tel-01157817>

Submitted on 28 May 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE

Présentée devant

L'UNIVERSITE CLAUDE-BERNARD – LYON 1
ECOLE DOCTORALE DE CHIMIE

En vue de l'obtention du

DIPLOME DE DOCTORAT

Spécialité Chimie

(Arrêté du 7 Août 2006)

**NOUVELLES METHODOLOGIES POUR LE CLIVAGE
OXYDANT DE DOUBLES LIAISONS D'ACIDES GRAS**

Travaux présentés par

Melle PAQUIT Bénédicte

Laboratoire de Catalyse et Synthèse Organique

Directeur de thèse : Pr. Marc LEMAIRE
Co-encadrant : Dr. Alain FAVRE-REGUILLON

Soutenance à huis clos, le 17 Décembre 2009

Composition du jury :

Pr. Bruno ANDRIOLETTI	Université Lyon 1	Président du Jury
Pr. Alain ROUCOUX	ENSC Rennes	Rapporteur
Pr. Micheline DRAYE	Université de Savoie	Rapporteur
Dr. Yann RAOUL	ONIDOL - Paris	
Ing. Alain LEMOR	NOVANCE - Compiègne	
Dr. Alain FAVRE-REGUILLON	CNAM Paris	Co-encadrant
Pr. Marc LEMAIRE	Université Lyon 1	Directeur de thèse

RESUME

Au niveau industriel, l'accès aux acides azélaïque et pélargonique, composés à forte valeur ajoutée, est possible grâce à une réaction d'ozonolyse de l'acide oléique. Cependant, cette méthode présente certains désavantages sur le plan écologique. Le but de cette étude a donc été de développer une méthode alternative à ce procédé industriel, visant à limiter autant que possible les impacts écologiques, directs ou indirects, lors de la synthèse des acides azélaïque et pélargonique. Nous avons ainsi montré qu'un clivage en deux étapes peut être préférable à un clivage oxydant en une étape. Notre procédé propose ainsi, dans un premier temps, une dihydroxylation de la double liaison d'acides gras par une méthode connue, laquelle est suivie par un clivage oxydant en présence d'hypochlorite de sodium. Ce nouveau procédé mis au point au sein du laboratoire présente l'avantage de ne nécessiter l'emploi ni de métaux de transition, ni de solvant organique. Nous avons par la suite étudié l'hypochlorite de sodium afin de déterminer son rôle et son mode d'action dans la réaction de clivage de diols vicinaux.

TITLE

NEW METHODOLOGIES FOR THE OXIDATIVE CLIVAGE OF FATTY ACID'S DOUBLE BONDS

ABSTRACT

Industrial production of two high added value compounds called pelargonic acid and azelaic acid is made possible by the ozonolysis reaction of oleic acid. However, this method has numerous disadvantages in term of ecological impact. In this dissertation, we present an alternative to the current industrial process in order to lower direct or indirect negative environmental impacts when synthesizing azelaic and pelargonic acids. At first we demonstrate that a two-step oxidative cleavage may be preferable to a one-step cleavage. Then we present in details a novel synthesis method which starts with the dihydroxylation of the fatty acids double bond using a well known method, followed by the oxidative cleavage in presence of sodium hypochlorite. One notes that this original fabrication process developed in our laboratory does not require to use transition metals nor organic solvents. As a complement to this work, we have subsequently studied the sodium hypochlorite to determine its role and operating mode in the vicinal diols cleavage reaction.

DISCIPLINE

Chimie organique, Catalyse, Valorisation des agroressources

MOTS-CLES

Acides gras, Acide oléique, Clivage oxydant, Dihydroxylation, Hypochlorite de sodium

KEYWORDS

Fatty acids, Oleic acid, Oxidative cleavage, Dihydroxylation, Sodium hypochlorite

INTITULE ET ADRESSE DE L'U.F.R. OU DU LABORATOIRE:

Laboratoire de Catalyse et Synthèse Organique – ICBMS – UMR 5246
Bât CPE – 3^{ème} étage
43 boulevard du 11 Novembre 1918
69622 Villeurbanne Cedex

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université

Vice-président du Conseil Scientifique

Vice-président du Conseil d'Administration

Vice-président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire

Secrétaire Général

M. le Professeur L. Collet

M. le Professeur J-F. Mornex

M. le Professeur G. Annat

M. le Professeur D. Simon

M. G. Gay

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Faculté de Médecine Lyon Sud – Charles Mérieux

UFR d'Odontologie

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Institut des Sciences et Techniques de Réadaptation

Département de Formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine

Directeur : M. le Professeur J. Etienne

Directeur : M. le Professeur F-N. Gilly

Directeur : M. le Professeur D. Bourgeois

Directeur : M. le Professeur F. Locher

Directeur : M. le Professeur Y. Matillon

Directeur : M. le Professeur P. Farge

COMPOSANTES SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies

UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives

Observatoire de Lyon

Institut des Sciences et des Techniques de l'Ingénieur de Lyon

Institut Universitaire de Technologie A

Institut Universitaire de Technologie B

Institut de Science Financière et d'Assurance

Institut Universitaire de Formation des Maîtres

Directeur : M. Le Professeur F. Gieres

Directeur : M. C. Collignon

Directeur : M. B. Guiderdoni

Directeur : M. le Professeur J. Lieto

Directeur : M. le Professeur C. Coulet

Directeur : M. le Professeur R. Lamartine

Directeur : M. le Professeur J-C. Augros

Directeur : M R. Bernard

*Ils ont dit : « Tu es devenu fou à
cause de celui que tu aimes. ».
J'ai dit : « La saveur de la vie
n'est que pour les fous ».*

Yâfi'î, Raoudh al rayâhîn

Remerciements :

J'aimerais, dans un premier temps, remercier le Professeur Marc Lemaire pour son accueil au sein du laboratoire CASO, et ce, aussi bien pour mon stage de DEA que pour cette thèse qui s'achève. Merci pour votre patience, votre écoute et vos précieux conseils. Qu'importe ce que mon avenir professionnel me réserve, pouvoir évoluer en présence de personnes de votre envergure me satisferait déjà pleinement.

J'aimerais ensuite remercier le Docteur Alain Favre-Reguillon, AFR pour les intimes, de m'avoir accompagné tout au long de ces trois années de thèse. Merci d'avoir été là pour m'aider à porter ce sujet tout nouveau dans les thématiques du laboratoire et pour lequel, nous partions sans filet. Même si la communication n'a pas toujours été évidente entre nous, je te remercie de m'avoir supportée (dans tous les sens du terme!) durant ces trois ans. Merci aussi pour ton cynisme, ton sens de la répartie et ta bonne humeur. Même si, dorénavant, tu es parti du côté de l'ennemi (!), je te souhaite bonne chance pour la suite de ta carrière.

Je tiens à remercier également le Docteur Yann Raoul, principal interlocuteur de la société Novance, d'avoir été présent tout au long de ces trois années de thèse. Merci d'avoir su répondre à mes questions et à mes attentes et, surtout, merci de m'avoir permis de travailler sur ce projet aussi intéressant que surprenant.

Un grand merci au Professeur Bruno Andrioletti, ainsi qu'aux Professeurs Alain Roucoux et Micheline Draye. Merci d'avoir eu la patience et la gentillesse de juger mon travail.

J'adresse un merci tout particulier aux personnes actuellement au laboratoire et qui ont la joie et l'honneur de me supporter au quotidien !!

Merci à mes deux collègues de travail et de bureau, Stéphanie et Christelle, elles aussi nouvelles Docteur *es* Chimie, et avec qui j'ai passé la majeure partie de ces derniers mois de thèse entre « craquages » collectifs et gros moments de stress ou de doutes !! Bonne chance pour la suite à toute les deux et ne changez rien...

Un grand merci à Clément (je tairai ici son surnom), nouvelle recrue du laboratoire, qui prendra ma relève pour maintenir l'esprit du CASO vivant! Tu arriveras à survivre sans moi, ne t'inquiètes pas!! Ca sera juste un peu moins drôle!!! Et fais attention à ne pas trop

Remerciements :

prendre la grosse tête avec tes 3 publis par an parce qu'au final, on ne sait pas trop sur quoi tu travailles... hormis faire de la chimie aux barreaux aimantés!! Bonne route à toi et fais fi des critiques extérieures!!

Merci aussi à Emilie, ma « compagne » de route durant mes derniers mois de thèse. J'espère que la SNCF et les TCL ne seront pas trop en grève ces deux années à venir... mais je n'y crois pas trop à vrai dire!!! Bonne chance pour la suite et que la force de la Monensine soit avec toi!!!

Merci au marseillais, plus connu sous le nom de Stéphane, pour ces blagues venues d'ailleurs et qui nous faisaient souvent bien rire ... mais après coup. Et oui : Marseille et une très jolie ville mais ce n'est pas pour ça qu'il faut regarder *Plus Belle la Vie*!! Amuses toi bien avec Rhodia, Minakem, ou toute autre boîte de chimie avec laquelle tu as envie de travailler et bonne chance pour la suite.

Merci à la Chine, Lei et Yan pour leurs sourires et leur gentillesse. And a special thanks to Lei how allowed me to test many different kind of tea during our month of August of « no-holidays »!! Thanks a lot and good luck for everything.

Merci ensuite à Estelle Metay Marrec, ou Marrec Metay, ou Metay, ou Marrec... pour son franc parler et sa disponibilité. Bravo encore pour ton poste. Tu y es arrivée et je n'en ai jamais douté une seule seconde. Je te souhaite une longue et belle carrière dans la grande famille du CNRS.

Un grand merci à Marie-Christine, notre Mama espagnole du laboratoire. Je sais tu n'aimes pas qu'on t'appelle comme ça mais réussir à faire manger des légumes à Clément et lui faire faire du sport... si c'est pas des trucs de maman ça!!! Merci à toi pour ta joie de vivre et ta bonne humeur communicatives. Merci aussi de m'avoir écouté et épauler quand j'en ai eu besoin... et ça aussi c'est un truc de maman!!! Ne change rien, tu es juste exceptionnelle....

Merci à Hakimi pour avoir bataillé à mes côtés lors de ma dernière année. Le surnom de « Monsieur propre » t'était sûrement prédestiné puisque tu as eu la chance, comme moi, de faire mumuse avec de la Javel ! Bonne chance à toi pour la suite et bon courage.

Merci aussi à Etienne, notre petit stagiaire qui a ramené un peu de folie au sein du laboratoire, et je pense ne pas me tromper en disant que tout le monde en est bien content ! Ne change rien et tiens le coup pour tes cours du soir.

Remerciements :

Merci enfin aux différentes personnes dont j'ai croisé le chemin durant ces trois années de thèse (mais aussi durant mon DEA), avec comme casting sûrement incomplet et dans un ordre purement aléatoire : Annick (notre secrétaire adorée), Aurélie (quelle idée d'aller s'exiler à Rouen!!), Delphine (encore toutes mes félicitations pour le petit être à venir), Cédric (notre encyclopédie sur pattes!!), Leila (une Rémoise s'en va, une autre lui succède !!), Sophie (bonne chance à toi pour la suite de ta carrière), Charlène (merci d'avoir été là pour moi quand tout allait de travers), David Pento Da Suza, Sami, et Fanny (collègues, entre autre, de pauses devant CPE !), Philippe (notre Philou national qui nous manquera à tous je pense), Jean-Fred (Docteur le même jour que moi, ou moi le même jour que lui), Mam'selle Delphine, Hani, Krishna (take care little boy !), Benjamin, Wissam, Antoine (le labo est devenu bien calme quand tu es parti), Yi et Lili (la première version de « la Chine » !!), Bob l'éponge et Chuck Norris (vous m'avez fait rêver !!), Jürgen, Emilie, Momo, Mika, Cédric, Chabert, Lionel, Julien, Fatima, Joan, Jean, Jullien, Jeff, Marie, Loïc, Johakim, Guillaume, Aurélie, Nicolas, Claude, Marie-Claude, Caro et Christophe de la RMN, Nathalie et Christian de la Masse et j'en oublie certainement beaucoup...

J'aimerais aussi remercier le docteur Dumas de m'avoir accompagnée durant la quasi-totalité de cette thèse qui s'achève. Merci à vous pour votre écoute et vos conseils.

Je tiens également à remercier toute ma famille qui a toujours été là pour moi durant ses trois années et durant lesquelles je n'ai pas toujours été tendre avec eux. Merci à vous de m'avoir soutenue, supportée et encouragée même si, je le reconnais sans problème, ça n'a pas souvent été de tout repos. Maintenant vous pourrez dire qu'il y a deux docteurs dans la famille !!

Merci aussi à mon petit américain de neveu, Ethan, d'avoir fourni mon PC en fond d'écran durant ces trois ans. Grandi vite que je puisse ressortir la mallette de petit chimiste !!

J'adresse aussi un immense merci à ma poulette partie en Nouvelle Zélande pour sa thèse et qui, malgré la distance, a toujours été là pour moi. Tu m'as énormément manqué durant ces trois ans. J'espère que tout ira au mieux pour toi à présent et, surtout, j'espère te revoir très vite. Et n'oublie pas : que l'on habite à 100 ou à 13 000 km, tu seras toujours ma soeurette.

Remerciements :

Un immense merci aussi aux différentes personnes pour qui ses trois années ont sûrement été plus difficiles que pour moi : Mireille, Gérard, Aurélien, Florence, Léon, Torr, Pab, Ptit Dav, Caro, Quinou et Quinette, Stan, Anne, Nadine. Merci à vous d'avoir pris soin de mon homme lorsque je me suis perdue...

Enfin, j'aimerais remercier la personne qui compte le plus pour moi depuis maintenant plus de neuf ans et qui a tenu une place très importante dans mon cœur tout au long de cette thèse : Luc, mon amour. Je sais que tout a été très compliqué et douloureux pour toi pendant ces trois ans, mais si tu regardes bien on voit la lumière, là-bas, qui se rapproche...

Merci à tous

Liste des abréviations :

A / mA : ampère / milliampère

acac : acétyle acétonate

AcOEt : acétate d'éthyle

AcOH : acide acétique

Bu : butyle

cat. : catalytique

CCM : chromatographie sur couche mince

cm : centimètre

eq : équivalents

et al : et alii (« et les autres »)

EtOAc : ethyl acetate

g : grammes

GC : chromatographie gazeuse

h : heures

j : jours

kJ : kilojoules

L : litre

LC : chromatographie liquide

[M] : métal

Me : méthyle

Mes : mésyle

min : minutes

mL : millilitre

mmHg : millimètre de mercure

mol : mole

MS : spectrométrie de masse

pH : potentiel hydrogène

ppm : partie par million

PVP : polyvinylpyridine

Rdt : rendement

RMN : résonance magnétique nucléaire

SC : super critique

T_{amb} : température ambiante

t-Bu : *ter*-butyle

V : volt

μg : microgrammes

μm : micromètre

W : watt

%mol : % molaire

%w/v : % massique

°C : degré Celsius

TABLE DES MATIERES

TABLE DES MATIERES	11
---------------------------------	-----------

INTRODUCTION GENERALE.....	1
-----------------------------------	----------

CHAPITRE 1 : BIBLIOGRAPHIE.....	5
--	----------

1 – LES HUILES VEGETALES COMME SOURCE D’ACIDES GRAS.....	5
--	---

1.1 – SITUATIONS ECONOMIQUE ET REGLEMENTAIRE DES HUILES VEGETALES -----	5
1.2 – LES DIFFERENTES UTILISATIONS DES HUILES VEGETALES -----	6
1.3 – COMPOSITION EN ACIDES GRAS DES HUILES VEGETALES-----	11
1.4 – METHODE D’OBTENTION DES ACIDES GRAS ISSUS DES TRIGLYCERIDES -----	13
1.4.1 – Hydrolyse des triglycérides	13
1.4.2 – Transestérification ou alcoolise des triglycérides	14
1.4.3. – Autres méthodes de séparation des triglycérides	14
1.5 – LES ACIDES GRAS-----	15

2 – OBTENTION D’ACIDES CARBOXYLIQUES PAR OXYDATION D’ACIDES GRAS INSATURES : CLIVAGE OXYDANT EN UNE ETAPE.....	16
---	----

2.1 – OXYDATION DES ACIDES GRAS PAR OZONOLYSE -----	16
2.1.1 – Ozonolyse et procédé industriel.....	16
2.1.2 – Récentes études et tentatives d’amélioration de la réaction d’ozonolyse de l’acide oléique.....	19
2.2 – OXYDATIONS DES ACIDES GRAS EN PRESENCE DE PERMANGANATE DE POTASSIUM ----	20
2.2.1 – Clivage de double liaison en présence de permanganate de potassium.....	20
2.2.2 – Régénération du permanganate de potassium.....	22
2.3 – OXYDATION DES ACIDES GRAS EN PRESENCE DE RUTHENIUM -----	25
2.4 – OXYDATION DES ACIDES GRAS EN PRESENCE DE PEROXYDE D’HYDROGENE -----	28
2.5 – AUTRES PROCEDES POUR LE CLIVAGE OXYDANT DE L’ACIDE OLEÏQUE EN UNE ETAPE --	30
2.6 – CONCLUSION SUR LE CLIVAGE OXYDANT DE DOUBLE LIAISON D’ACIDES GRAS EN UNE ETAPE -----	31

3 – OBTENTION D’ACIDES CARBOXYLIQUES PAR OXYDATION D’ACIDES GRAS INSATURES : CLIVAGE OXYDANT EN DEUX ETAPES DE DOUBLES LIAISONS D’ACIDES GRAS	32
---	----

3.1 – CLIVAGE EN DEUX ETAPES “ONE-POT”-----	32
3.2 – DIHYDROXYLATION DE DOUBLES LIAISONS -----	33
3.2.1 – Synthèse de diols vicinaux en présence de permanganate de potassium.....	33
3.2.2 – Dihydroxylation en présence de peroxyde d’hydrogène.....	34
3.2.3 – Autres modes de dihydroxylation des alcènes	36
3.3 – CLIVAGE DE DIOLS VICINAUX ET OBTENTION D’ACIDES CARBOXYLIQUES -----	39
3.3.1 – Clivage de diols en présence de cobalt	39
3.3.2 – Autres méthodes de coupure oxydante de diols issus des acides gras	40
3.4 – CONCLUSION SUR LE CLIVAGE OXYDANT DE DOUBLE LIAISON D’ACIDES GRAS EN DEUX ETAPES-----	41

4 – LA METATHESE : UNE VOIE D’ACCES ALTERNATIVE POUR LA SYNTHESE D’ACIDES CARBOXYLIQUES DE STRUCTURE SIMILAIRE.....	41
4.1 – AUTO-METATHESE D’ACIDE GRAS -----	42
4.2 – METATHESE CROISEE SUR L’OLEATE DE METHYLE-----	44
5 – CONCLUSIONS ET OBJECTIFS DES TRAVAUX DE THESE.....	44

CHAPITRE 2 : NOUVELLE METHODOLOGIE POUR LE CLIVAGE OXYDANT DE DOUBLES LIAISONS D’ACIDES GRAS 47

1 – CLIVAGE OXYDANT DE DOUBLES LIAISONS EN UNE ETAPE.....	47
1.1 – OXYDATION EN PRESENCE DU SYSTEME $RuCl_3 / NaIO_4$ -----	47
1.2 – OXYDATION EN PRESENCE DE PERMANGANATE DE POTASSIUM -----	49
1.2.1 – $KMnO_4$ stœchiométrique ou en excès.....	49
1.2.2 – $KMnO_4$ catalytique	51
1.3 – CONCLUSION -----	58
2 – CLIVAGE OXYDANT DE DOUBLES LIAISONS EN DEUX ETAPES.....	59
2.1 – DIHYDROXYLATION EN PRESENCE DE PEROXYDE D’HYDROGENE ET D’ACIDE FORMIQUE -----	60
2.1.1 – Résultats obtenus	60
2.1.2 – Avantages de cette méthode pour des acides gras de pureté industrielle.....	65
2.2 – CLIVAGE OXYDANT EN PRESENCE D’HYPOCHLORITE DE SODIUM -----	67
2.2.1 – Clivage de diols par le système $NiCl_2 / NaOCl$	67
2.2.2 – Clivage oxydant en présence de Javel seule	69
3 – RECUPERATION DES PRODUITS ISSUS DU CLIVAGE OXYDANT DE DOUBLES LIAISONS.....	76
3.1 – RECUPERATION PAR DISTILLATION SOUS PRESSION REDUITE -----	76
3.2 – RECUPERATION GRACE A DES RESINES ECHANGEUSES D’IONS-----	77
3.3 – CONCLUSION SUR LES DIFFERENTES TECHNIQUES DE RECUPERATION DES PRODUITS ISSUS DE LA COUPURE OXYDANTE DE DOUBLE LIAISON -----	80
4 – CONCLUSION SUR LE CLIVAGE OXYDANT DE DOUBLES LIAISONS.....	80

CHAPITRE 3 : ETUDE DE L’EAU DE JAVEL EN TANT QU’OXYDANT INDUSTRIEL 82

1 – SYNTHESE DE L’EAU DE JAVEL.....	82
1.1 – SYNTHESE DE L’EAU DE JAVEL AU NIVEAU INDUSTRIEL -----	82
1.2 – SYNTHESE DE L’EAU DE JAVEL A L’ECHELLE DU LABORATOIRE-----	83
2 – ETUDE DES METAUX EN SOLUTION DANS L’EAU DE JAVEL COMMERCIALE	86
2.1 – ETUDE DES METAUX CONTENUS DANS DIFFERENTES SOURCES D’EAUX DE JAVEL COMMERCIALES -----	86
2.2 – TENTATIVES DE SUPPRESSION DES IMPURETES METALLIQUES PRESENTES DANS L’EAU DE JAVEL COMMERCIALE -----	87
2.3 – EFFET DE L’AJOUT DE METAUX SUR LA REACTIVITE DES EAUX DE JAVEL SYNTHETISEES A L’ECHELLE DU LABORATOIRE-----	88
2.4 - CONCLUSION-----	94

CONCLUSION GENERALE..... 96

<u>PARTIE EXPERIMENTALE.....</u>	<u>100</u>
<u>ANNEXES.....</u>	<u>114</u>
<u>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</u>	<u>123</u>

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

Avec l'avancement de la réglementation REACH (Registration, Evaluation and Autorisation of CHemicals)¹ et la prise de conscience des industries en la nécessité de contrôler chacun des aspects de leurs productions (toxicité, énergie, traitement des effluents, ...), le recours à des énergies renouvelables ainsi qu'à des produits d'origine naturelle s'est fortement développé ces dernières années.

Les huiles végétales font partie de ces matières premières d'un nouveau genre. En effet, l'épuisement progressif des ressources fossiles, ainsi que le respect des accords de Kyoto sur l'effet de serre, constituent un contexte favorable au développement des agroressources pour des applications énergétiques ou chimiques, dans le cadre d'une stratégie de développement durable.

Les huiles végétales présentent de nombreux avantages, notamment le fait d'être biodégradables, facilement accessibles et de provenir de matières premières renouvelables. Leur utilisation en tant que biocarburants est sans conteste l'exemple le plus manifeste de l'intérêt d'un développement des agroressources. Dans cette optique, leur transformation chimique permet d'avoir accès à différents composés ou intermédiaires de synthèses trouvant leur intérêt dans des domaines d'application divers et variés. Le domaine scientifique définissant à la fois la production, le raffinage, les transformations physico-chimiques et les usages des produits dérivés des huiles végétales est appelé oléochimie.

Le concept d'oléochimie est basé sur la nature des matières premières utilisées et non sur les réactions mises en œuvre. Les produits d'origine oléochimiques peuvent avoir diverses applications aussi bien en tant que lubrifiants, additifs pour plastiques, savons, tensioactifs, ou encore bases de peinture et vernis.²⁻⁷

Les huiles végétales sont constituées de triglycérides qui, après saponification, donnent accès à des acides gras. Les acides gras se distinguent les uns des autres en fonction du nombre d'atomes de carbone dont ils sont constitués et de la nature des liaisons qui les relient. Ils sont alors répertoriés selon trois grandes familles d'acides gras : les saturés (sans

double liaison), les mono-insaturés (avec une double liaison) et les poly-insaturés (avec un nombre de double liaison égal ou supérieur à deux). Un des acides gras le plus abondant dans les huiles végétales est l'acide oléique. Cet acide gras mono-insaturé possède une chaîne carbonée à 18 atomes de carbone et une double liaison de configuration *trans* en C9. Le clivage oxydant de cette double liaison permet l'obtention, d'une part, de l'acide pélargonique (mono-acide utilisé en tant que lubrifiant ou qu'herbicide) et, d'autre part, de l'acide azélaïque (di-acide à forte valeur ajoutée dans l'industrie cosmétique).

Actuellement, la synthèse de ces deux acides au niveau industriel est réalisée à l'aide d'une réaction d'ozonolyse développée par la société Cognis Oleochemicals, anciennement Henkel. Bien que réalisée sur de gros tonnages, cette réaction présente certains inconvénients, comme l'utilisation de gaz toxique ainsi qu'un fort risque d'explosion lié à la formation d'ozonides instables. Le développement d'une nouvelle méthodologie de clivage oxydant de l'acide oléique apparaît alors essentiel.

Les travaux réalisés au cours de cette thèse et financés par la société ONIDOL (Organisation Nationale Interprofessionnelle des Oléagineux) ont eu pour but de développer une voie alternative à l'ozonolyse pour le clivage de doubles liaisons d'acides gras. Un des objectifs de cette étude a été de respecter au maximum les Douze Principes de la Chimie Verte développés par Anastas et Warner en 1998 (Annexe 1).

Dans un premier chapitre bibliographique, une étude des huiles végétales et de la réglementation en vigueur, ainsi qu'une présentation des différents acides gras d'origine végétale seront développées.

Nous nous intéresserons ensuite aux différentes méthodes d'oxydation des acides gras décrites dans la littérature. Dans un premier temps, nous discuterons de la possibilité d'un clivage en une étape lors d'une réaction d'ozonolyse, ou lors de réactions mettant en jeu des métaux de transition. Nous terminerons ce premier chapitre par l'étude d'un clivage en deux étapes. En effet, une dihydroxylation de la double liaison suivi du clivage du diol vicinal ainsi synthétisé est une voie d'accès envisageable aux acides carboxyliques désirés.

Le chapitre II présentera, tout d'abord, les résultats obtenus lors des essais de clivage en une étape en présence de métaux de transition en quantité variable. Les résultats obtenus nous ont conduit à envisager le clivage de double liaison d'acides gras en deux étapes. Après une première étape de dihydroxylation avec une méthode connue et largement décrite dans la

littérature, une nouvelle voie pour le clivage de diols vicinaux à été développée. Cette voie d'accès innovante aux acides carboxyliques présente de nombreux avantages comme, notamment, le fait de ne nécessiter ni solvant organique, ni métaux de transition.

Enfin dans une dernière partie, une étude de l'hypochlorite de sodium en tant qu'oxydant industriel sera proposée. La synthèse, au niveau industriel et à l'échelle du laboratoire de ce produit de consommation courante, sera décrite. Une attention particulière sera portée sur la nature et la quantité des impuretés métalliques présentes dans l'eau de Javel afin de déterminer le rôle de chacun dans le mécanisme de clivage oxydant des diols vicinaux.

Chapitre 1 : Bibliographie

1 – LES HUILES VEGETALES COMME SOURCE D’ACIDES GRAS. Erreur ! Signet non défini.

1.1 – SITUATIONS ECONOMIQUE ET REGLEMENTAIRE DES HUILES VEGETALES ----- ERREUR !
SIGNET NON DEFINI.

1.2 – LES DIFFERENTES UTILISATIONS DES HUILES VEGETALES ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.

1.3 – COMPOSITION EN ACIDES GRAS DES HUILES VEGETALES- ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.

1.4 – METHODE D’OBTENTION DES ACIDES GRAS ISSUS DES TRIGLYCERIDES ERREUR ! SIGNET
NON DEFINI.

1.4.1 – Hydrolyse des triglycérides Erreur ! Signet non défini.

1.4.2 – Transestérification ou alcoololyse des triglycérides .. Erreur ! Signet non défini.

1.4.3. – Autres méthodes de séparation des triglycérides ... Erreur ! Signet non défini.

1.5 – LES ACIDES GRAS----- ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.

2 – OBTENTION D’ACIDES CARBOXYLIQUES PAR OXYDATION D’ACIDES GRAS INSATURES : CLIVAGE OXYDANT EN UNE ETAPE..... Erreur ! Signet non défini.

2.1 – OXYDATION DES ACIDES GRAS PAR OZONOLYSE ----- ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.

2.1.1 – Ozonolyse et procédé industriel..... Erreur ! Signet non défini.

2.1.2 – Récents études et tentatives d’amélioration de la réaction d’ozonolyse de
l’acide oléique..... Erreur ! Signet non défini.

2.2 – OXYDATIONS DES ACIDES GRAS EN PRESENCE DE PERMANGANATE DE POTASSIUM
----- ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.

2.2.1 – Clivage de double liaison en présence de permanganate de potassium. Erreur !
Signet non défini.

2.2.2 – Régénération du permanganate de potassium..... Erreur ! Signet non défini.

2.3 – OXYDATION DES ACIDES GRAS EN PRESENCE DE RUTHENIUM ----- ERREUR ! SIGNET NON
DEFINI.

2.4 – OXYDATION DES ACIDES GRAS EN PRESENCE DE PEROXYDE D’HYDROGENE ---- ERREUR !
SIGNET NON DEFINI.

2.5 – AUTRES PROCEDES POUR LE CLIVAGE OXYDANT DE L’ACIDE OLEÏQUE EN UNE ETAPE
----- ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.

2.6 – CONCLUSION SUR LE CLIVAGE OXYDANT DE DOUBLE LIAISON D’ACIDES GRAS EN UNE
ETAPE----- ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.

3 – OBTENTION D’ACIDES CARBOXYLIQUES PAR OXYDATION D’ACIDES GRAS INSATURES : CLIVAGE OXYDANT EN DEUX ETAPES DE DOUBLES LIAISONS D’ACIDES GRAS..... Erreur ! Signet non défini.

3.1 – CLIVAGE EN DEUX ETAPES “ONE-POT”----- ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.

3.2 – DIHYDROXYLATION DE DOUBLES LIAISONS ----- ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.

3.2.1 – Synthèse de diols vicinaux en présence de permanganate de potassiumErreur !
Signet non défini.

3.2.2 – Dihydroxylation en présence de peroxyde d’hydrogène.... Erreur ! Signet non
défini.

3.2.3 – Autres modes de dihydroxylation des alcènes..... Erreur ! Signet non défini.

3.3 – CLIVAGE DE DIOLS VICINAUX ET OBTENTION D’ACIDES CARBOXYLIQUES ----- ERREUR !
SIGNET NON DEFINI.

3.3.1 – Clivage de diols en présence de cobalt Erreur ! Signet non défini.

3.3.2 – Autres méthodes de coupure oxydante de diols issus des acides gras ... Erreur !
Signet non défini.

<u>3.4 – CONCLUSION SUR LE CLIVAGE OXYDANT DE DOUBLE LIAISON D’ACIDES GRAS EN DEUX ETAPES</u> -----	ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.
<u>4 – LA METATHESE : UNE VOIE D’ACCES ALTERNATIVE POUR LA SYNTHESE D’ACIDES CARBOXYLIQUES DE STRUCTURE SIMILAIRE</u>	Erreur ! Signet non défini.
<u>4.1 – AUTO-METATHESE D’ACIDE GRAS</u> -----	ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.
<u>4.2 – METATHESE CROISEE SUR L’OLEATE DE METHYLE</u> -----	ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.
<u>5 – CONCLUSIONS ET OBJECTIFS DES TRAVAUX DE THESE</u>	Erreur ! Signet non défini.

CHAPITRE 1 : BIBLIOGRAPHIE

1 – LES HUILES VEGETALES COMME SOURCE D'ACIDES GRAS

Le concept de développement durable prend de plus en plus d'importance dans l'industrie chimique et cela inclu aussi bien les aspects sociaux, environnementaux qu'économiques.

De ce fait, les huiles végétales sont considérées comme étant parmi les ressources en matières premières les plus prometteuses grâce à leur disponibilité, leur biodégradabilité et leurs multiples applications potentielles. Ces huiles, soumises à différentes réglementations et utilisées parfois en l'état, sont sources de divers acides gras qui, eux mêmes, présentent un grand intérêt pour l'industrie chimique.

1.1 – Situations économique et réglementaire des huiles végétales

La biomasse est définie comme étant « la fraction biodégradable des produits, déchets et résidus provenant de l'agriculture, y compris les substances végétales et animales, de la sylviculture et des industries connexes ainsi que la fraction biodégradable des déchets industriels et ménagers ». Dans un souci de développement durable et de limitation des émissions de gaz à effet de serre, l'utilisation de cette biomasse comme alternative aux ressources fossiles ne cesse de s'accroître. La fabrication de biocarburant à partir d'huiles végétales en est un bon exemple.

Depuis 1986, la production mondiale en huiles végétales a plus que doublée jusqu'à atteindre près de 130 millions de tonnes en 2007, toutes huiles confondues. L'Union Européenne est le plus gros producteur mondial d'huiles végétales avec 19,7 millions de tonnes en 2007, suivi de près par l'Indonésie et la Chine.⁸

Parmi les différentes variétés d'huiles végétales existantes, l'huile de soja et l'huile de palme sont les plus produites au niveau mondial avec près de 80 millions de tonnes par an.

Viennent ensuite les huiles de colza et de tournesol, l'huile d'olive arrivant en dernière position avec 3 millions de tonnes par an (Figure 1).

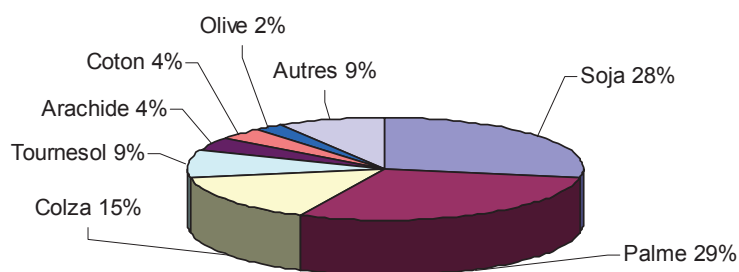


Figure 1 – Production mondiale d'huiles végétales en 2007⁸

La réforme de la PAC (Politique Agricole Commune) de 1992 a permis aux producteurs d'oléagineux de cultiver à des fins non alimentaires leurs terres habituellement mises en jachères ou « gelées », et ce, en échange d'indemnités compensatoires. Cette réforme a alors engendré une forte augmentation des surfaces de cultures des oléagineux destinés à l'industrie ou à l'énergie. Entre 2007 et 2008, la surface totale en colza et tournesol cultivée à des fins non alimentaires s'élevait à environ 1,85 millions d'hectares en Europe dont plus de 800 000 en France.⁸

La production en huile de colza ne cesse d'augmenter en Europe et atteint près de 7 millions de tonnes en 2007, l'Allemagne étant le plus gros producteur, devant la France. Malgré cela, la France est le premier producteur d'huile de colza non alimentaire en Europe et sa production en huiles végétales non alimentaires représente environ 20% de l'ensemble des huiles produites.⁸

1.2 – Les différentes utilisations des huiles végétales

Les dernières avancées faites dans le domaine de l'oléochimie ont montré que l'utilisation des huiles végétales a permis le développement de produits compétitifs et efficaces ayant l'avantage de ne nuire ni à l'homme, ni à l'environnement.

En effet, après modification, les huiles végétales peuvent être utilisées dans des domaines divers et variés : ^{3-6, 9}

- biocarburants,
- biolubrifiants,
- tensioactifs,
- peintures,
- solvants,
- polymères,
- intermédiaires chimiques,
- pharmacie, médical, cosmétiques, parfums.

Les biocarburants issus d'huiles végétales, ou biodiesels, sont principalement fabriqués à partir d'huile de colza et sont utilisés comme alternative aux carburants d'origine pétrolière. Sur les 9,4 millions de tonnes de biodiesel consommées par an, 6 sont issus de l'huile de colza.⁷ Celui-ci est obtenu après méthanolyse des triglycérides.^{10, 11} Depuis 1993, ce procédé, connu sous le nom de procédé Esterfip, est développé au niveau industriel par l'Institut Français du Pétrole. Une tonne d'huile végétale brute permet ainsi la production d'une tonne de biodiesel et de 100 kilogrammes de glycérine végétale, cette dernière étant valorisable comme matière première dans de nombreuses applications industrielles.¹²⁻¹⁵ A l'heure actuelle, les intérêts écologiques et économiques de ces carburants d'origine végétale sont diversement discutés (coûts de production, traitements des terres agricoles, pesticides, pollution, ...¹⁶⁻¹⁹). Néanmoins, le coût du pétrole, en perpétuelle évolution, justifie l'intérêt porté aux biodiesels.

Les biolubrifiants à base d'huiles végétales offrent une alternative intéressante aux lubrifiants d'origine pétrolière. Obtenus après modifications des triglycérides et des acides gras, ils sont biodégradables, non toxiques et renouvelables (Figure 2). Ils permettent une usure réduite des parties mécaniques en contact et une économie d'énergie.^{20, 21} Dans certaines zones (lacs, forêts, parcs naturels ...), l'utilisation de lubrifiants d'origine pétrochimique est interdite, les biolubrifiants présentent alors tous leurs intérêts du fait de leur éco-compatibilité. Une huile végétale est détruite à 95 % en 21 jours sous l'action de l'eau et des micro-organismes présents dans la nature ce qui limite, voire supprime, les problèmes de pollution des nappes phréatiques et de l'écosystème.^{20, 21} De plus, ces biolubrifiants apparaissent souvent comme étant plus efficaces que les lubrifiants minéraux habituellement utilisés : meilleure stabilité à haute température et réduction des frottements. Ces biolubrifiants restent cependant, et pour l'instant, relativement onéreux comparés aux

lubrifiants minéraux (50 à 250 % plus chers) ce qui en limite, pour l'instant, le développement.

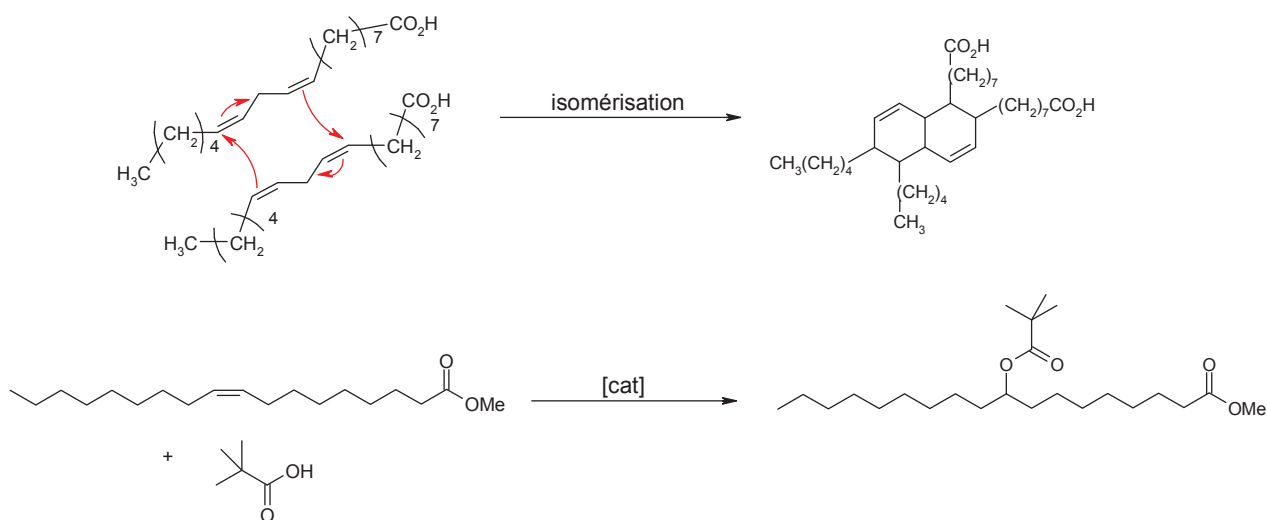


Figure 2 – Exemples de lubrifiants obtenus à partir d'acides gras d'origine végétale²¹

Les tensioactifs d'origine végétale entrent dans la composition de produits cosmétiques (crèmes, rouge à lèvres, ...), de produits d'entretiens (détergents, savons, lessives, ...) et sont aussi utilisés dans divers secteurs industriels et agricoles (métallurgie, produits phytosanitaires, textiles, ...).^{5, 22} Les tensioactifs obtenus à partir d'hydrocarbures insaturés, tels que l'éthylène, le propylène ou le benzène, dominent le marché, alors que les tensioactifs d'origine végétale ne représentent que 20 % du marché Européen et Mondial.⁵ A l'heure actuelle, les alkylbenzènes sulfonates sont les plus utilisés (50 % de la production totale en tensioactifs), suivi de près par les tensioactifs issus d'alcool gras (40 %).⁵

Le colza érucique, le tournesol oléique et, dans une moindre mesure, le colza oléique sont les huiles les plus utilisées dans la synthèse d'agrotensioactifs. L'acide érucique (C22 :1), par exemple, est utilisé pour la fabrication de tensioactifs aux propriétés antimousses sous forme de savon et ce, à hauteur de 10 à 15 000 tonnes par an en Europe. D'autres huiles végétales présentent aussi un intérêt dans le développement de tensioactifs d'origine végétale mais sont encore assez peu utilisées. C'est le cas des huiles de ricin (cosmétiques, cuirs, encres, ...), de lin (peintures et vernis), de palmiste (riche en acides laurique et myristique).⁵

Les tensioactifs d'origine végétale, ou agrotensioactifs, sont obtenus soit à partir d'alcools gras issus de l'hydrogénation des acides gras, soit à partir des acides gras eux-mêmes. Ces derniers sont alors couplés avec des molécules hydrophiles d'origine naturelle ou non (sulfonate, sucre, glycérol, oxyde d'éthylène ou de propylène, ...) (Figure 3).

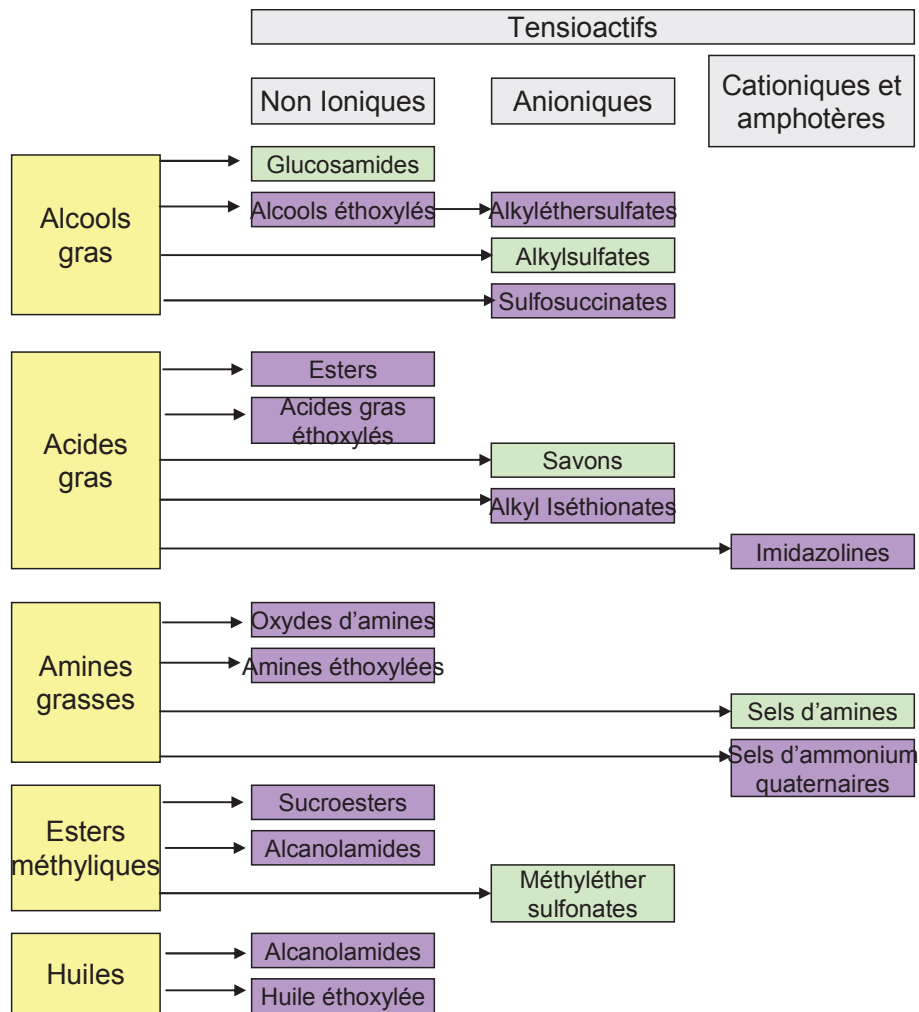


Figure 3 – Synthèse de tensioactifs à partir des différents intermédiaires de l'oléochimie⁵
 (■ : Tensioactifs mixtes, ■ : Tensioactifs entièrement d'origine végétale)

L'utilisation des huiles végétales dans la fabrication de polymère est très développée au niveau industriel. C'est le cas notamment du Rilsan[®], polyamide 11 synthétisé à partir de l'huile de ricin par la société Arkema (Figure 4).²³ Le Rilsan[®] est utilisé dans de nombreux matériaux : prothèses articulaires, seringues hypodermiques, réhabilitation des canalisations de gaz, serpentins pour circuits de freinage à air comprimé des poids lourds, ... Ce polyamide

technique français, développé au milieu du 20^{ème} siècle, est aujourd'hui utilisé dans le monde entier.²³

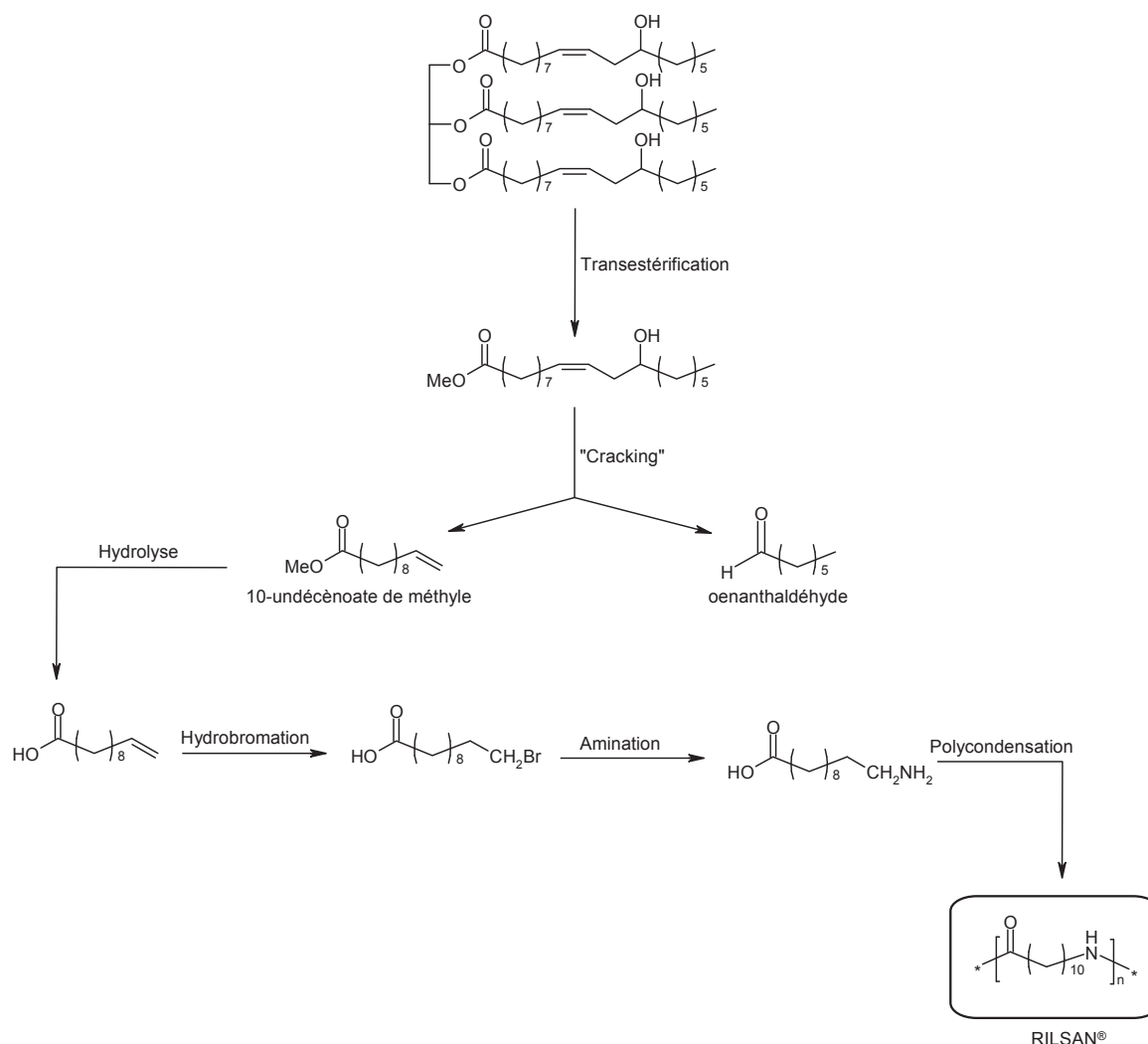


Figure 4 – Synthèse du Rilsan® à partir d'huile de ricin

D'autres polymères sont synthétisés directement à partir du triglycéride sans en changer sa structure de base. Les huiles de soja et de lin, par exemple, ont été étudiées dans l'Université du Delaware lors du programme ACRES (Affordable Composites from Renewable Sources – Composites accessibles issus de matières premières renouvelables).²⁴⁻²⁶ Les triglycérides sont modifiés afin d'obtenir des polymères aux caractéristiques et applications diverses. L'huile de lin est l'huile végétale la plus saturée (environ 57 % en linoléique), ce qui implique une grande variété quant à la substitution des doubles liaisons.

L'huile de lin a été largement employée comme matière première pour la synthèse de Linoléum[®], revêtement de sol inventé par l'écossais Frederick Walton en 1860, mais peut aussi entrer dans la composition de matériaux thermodurcissables. En fonction de la nature de l'huile de départ et des réactions subies, le polymère synthétisé à partir de triglycérides d'origine végétale présentera des propriétés physico-chimiques particulières (Figure 5).

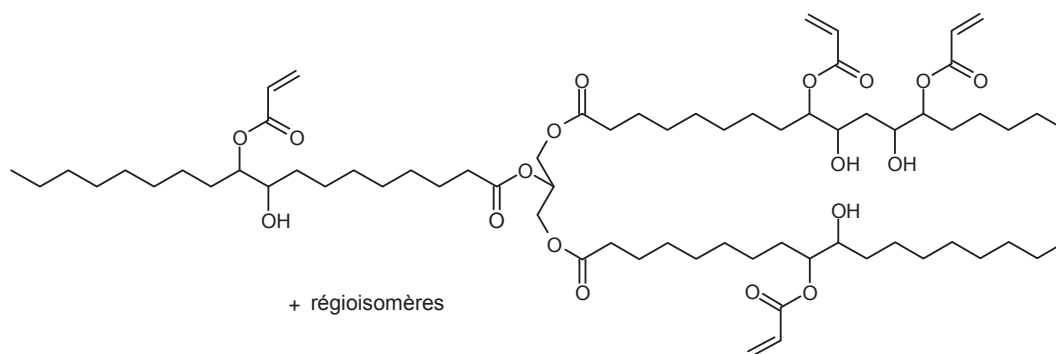


Figure 5 – Exemple de triglycéride modifié et utilisé dans la fabrication de matériaux composites⁶

Les huiles végétales sont une ressource importante en matières premières renouvelables. Leurs applications sont nombreuses et les avantages de ces « bio-produits » le sont tout autant : non toxiques, biodégradables, peu coûteux, propriétés d'usage souvent supérieures à celles des produits d'origine pétrolière, ...

1.3 – Composition en acides gras des huiles végétales

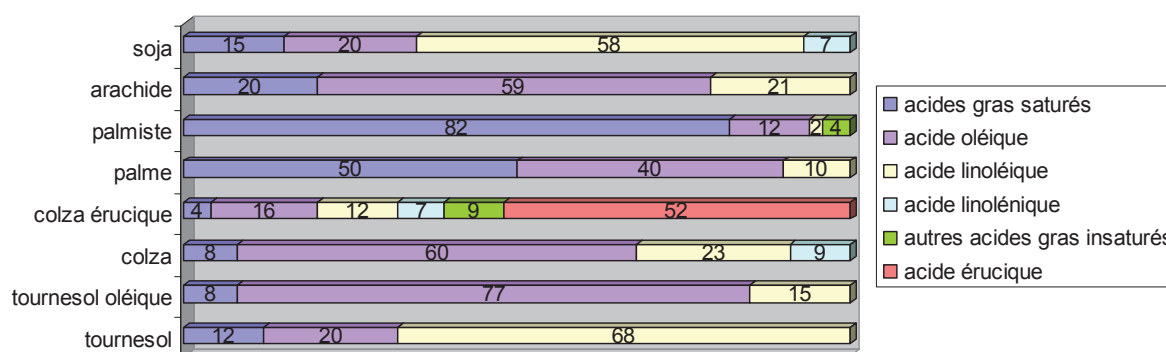
Les huiles végétales sont obtenues, après différents traitements, à partir de la substance dure et ligneuse des graines ou du noyau de la plante à l'exception des huiles d'olive et de palme où l'huile est contenue dans la partie charnue du fruit.⁵

Les graines riches en huile, après avoir été lavées et décortiquées, subissent une trituration (opération de broyage par friction, combinant un mouvement de frottement et une forte pression). Elles suivent ensuite différents traitements de laminage, cuisson, pression et extraction afin de récupérer l'huile brute. Industriellement l'extraction des huiles est le plus

souvent réalisée à l'aide d'hexane qui est un solvant particulièrement efficace pour dissoudre des huiles végétales souvent visqueuses.⁵

Les huiles végétales, ainsi obtenues, contiennent 98 % de triglycérides, les 2 % restant étant des acides gras libres, des triglycérides partiels, des phosphatides, des cérides et des composants insaponifiables. Ces derniers composés résultent d'une destruction partielle des cellules oléifères lors de l'étape d'extraction.⁵

Chaque huile végétale a sa propre composition en acides gras. En effet, leur composition dépend de la nature de la plante oléagineuse et de son environnement (climat, nature de la terre, ensoleillement, ...). Un même acide gras peut se retrouver dans différentes huiles végétales mais en proportions diverses. C'est le cas des acides oléique et linoléique qui sont les deux acides gras les plus abondants (à eux deux, ils représentent plus de 60% de la disponibilité mondiale en acide gras) (Graphique 1).



Graphique 1 - Répartition des acides gras dans différentes variétés d'huiles végétales.

La détermination de la composition en acides gras des huiles végétales ne peut se faire qu'après décomposition des triglycérides en glycérol (ou glycérine) et en acides gras. Cette décomposition peut être effectuée de différentes façons, comme indiqué ci-après.

1.4 – Méthode d'obtention des acides gras issus des triglycérides

Les acides gras peuvent être obtenus de trois façons différentes : par hydrolyse (saponification), par transestérification, ou par réaction avec des enzymes.²⁷

1.4.1 – Hydrolyse des triglycérides

L'hydrolyse d'un triglycéride donne accès à trois acides gras, identiques ou non, et à un triol, le glycérol. Cette réaction peut être catalysée par un acide, une base ou une enzyme mais peut aussi être non-catalytique, en présence uniquement d'eau, à température et pression appropriées.

Classiquement, l'hydrolyse (ou saponification) est effectuée en présence d'une solution de soude (NaOH) ou de potasse (KOH) concentrée et à chaud (90-100°C). Les acides gras sont alors obtenus par acidification du milieu réactionnel (Figure 6).²⁸

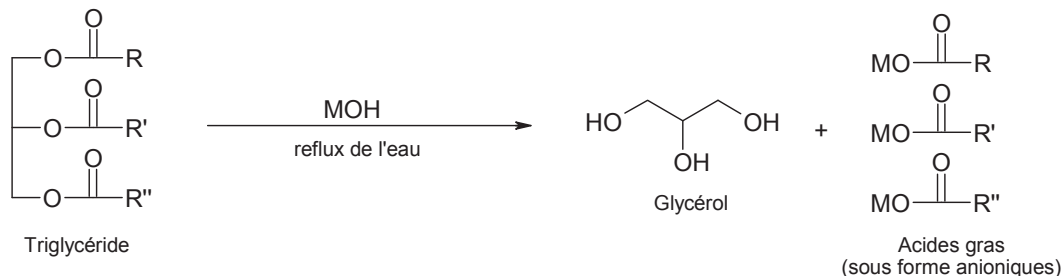


Figure 6 – Saponification d'un triglycéride (M = Na⁺ ou K⁺)

Au niveau industriel, les acides gras sont synthétisés par réaction de l'eau sur les triglycérides. Cette méthode nécessite cependant des conditions réactionnelles particulières puisque la réaction est effectuée à 250°C et sous une pression de 20 à 60 bars. Le glycérol formé est extrait en continu du milieu réactionnel grâce à un contre-courant en eau, ce qui permet, en fin de réaction, de récupérer uniquement les acides gras issus de l'hydrolyse des triglycérides.²⁹

1.4.2 – Transestérification ou alcoolise des triglycérides

La transestérification des huiles végétales est la méthode la plus utilisée dans le monde industriel puisque les esters d'acides gras ont une application directe (notamment pour les biocarburants).^{30,31}

La transestérification repose sur le même principe que l'hydrolyse à la seule différence que l'eau est remplacée par un alcool. Cette réaction est appelée transestérification car le triester d'acides gras est transformé de sorte à obtenir trois esters d'acides gras. Tout comme l'hydrolyse, cette réaction de transestérification peut être catalysée par un acide, une base ou une enzyme.^{27, 32} Ainsi, de la soude, du carbonate de potassium ou des bases organiques, comme la 4-(diméthylamino)pyridine, peuvent être utilisés en tant que catalyseur, tout comme certains acides de Lewis (TiCl₄, Bu₂SnO, ...).

Dans la plupart des cas, l'alcool utilisé pour la transestérification des acides gras est le méthanol, on parle alors de méthanolise. Le choix de ce solvant est justifié par les caractéristiques physico-chimiques des esters méthyliques d'acides gras ainsi obtenus (viscosité, point flash, ...).¹⁰ De plus, l'utilisation des acides gras, au niveau industriel, se fait majoritairement sous leur forme ester méthylique.

1.4.3. – Autres méthodes de séparation des triglycérides

Les acides gras peuvent être obtenus par réaction des triglycérides avec des lipases.²⁷ Les lipases sont des enzymes capables d'hydrolyser *in vivo* les triglycérides. Nombre de ces lipases sont d'origine bactérienne et ont été isolées et adsorbées sur supports solides afin d'effectuer des réactions en milieu hétérogène.

Il y a deux différences notables entre les réactions catalysées chimiquement ou par les lipases. La première est que, en présence de lipases, les réactions sont effectuées à plus basse température et engendrent moins de réactions secondaires, ce qui permet de limiter la formation de sous-produits. Deuxièmement, les réactions catalysées par des lipases sont plus sélectives et sont fonction de la position de l'acide gras sur le glycérol ou de la position et/ou du nombre de double liaison.^{33, 34} Cette sélectivité offre la possibilité de contrôler la réaction, chose difficile avec un catalyseur chimique.

1.5 – Les acides gras

Plus de 1000 acides gras différents sont connus à ce jour mais seule une vingtaine se trouve dans les huiles animales et végétales dans des quantités importantes (Tableau 1). La majorité des acides gras d'origine végétale comporte des chaînes de 16 à 22 atomes de carbone, avec une préférence pour les chaînes en C₁₈.

Tableau 1 - Principaux acides gras identifiés dans les huiles et les graisses

Nomenclature	Appellations communes	Appellations scientifiques	Sources
C4:0	Butyrique	Butanoïque	Beurre
C6:0	Caproïque	Hexanoïque	Beurre
C8:0	Caprylique	Octanoïque	Noix de coco
C10:0	Caprique	Décanoïque	Noix de coco
C12:0	Laurique	Dodécanoïque	Noix de coco
C14:0	Myristique	Tétradécanoïque	Palme
C16:0	Palmitique	Hexadécanoïque	Palme
C16:1	Palmitoléique	Hexadéc-9-énoïque	Graisses animales
C18:0	Stéarique	Octadécanoïque	Graisses animales
C18:1	Oléique	Octadéc-9-énoïque	Olive, colza, tournesol
C18:1	Pétrosélinique	Octadéc-6-énoïque	Graines de persil et de coriandre
C18:2	Linoléique	Octadéca-9,12-diénoïque	Huile de maïs
C18:3	α -Linoléique	Octadéca-9,12,15-triénoïque	Huile et graine de lin
C18:3	γ -Linoléique	Octadéca-6,9,12-triénoïque	Bourrache
C20:0	Arachidique	Eicosanoïque	Arachide, poisson
C20:1	Gadoléique	11-Eicosanoïque	Poisson
C20:3	Dihomo- γ -Linoléique	Eicosa-9,12,15-triénoïque	-
C20:3	-	Eicosa-5,8,11-triénoïque	-
C20:4	Arachidonique	Eicosa-5,8,11,14-tétraénoïque	Graisse de foie
C20:5	-	Eicosa-5,8,11,14,17-pentaénoïque	Poisson
C22:0	Béhénique	Docosanoïque	Colza
C22:1	Erucique	Doco-13-sénoïque	Colza
C24:0	Lignocérique	Tétracosanoïque	Huile d'arachide
C24:1	Nervonique	15-Tétracosénoïque	Cerveau

Au-delà de 16 atomes de carbone, la majorité des acides gras comportent une ou plusieurs doubles liaisons. De par leur structure, ces différents acides gras offrent de nombreuses possibilités d'utilisation dans le monde de la chimie, comme décrit précédemment.

Dans le cas de l'acide oléique, le clivage oxydant de cet acide gras permet de synthétiser les acides azélaïque et pélargonique, composés à fortes valeurs ajoutées. Ces acides carboxyliques d'origine végétale peuvent être obtenus par clivage en une ou deux étapes de l'acide oléique.

2 – OBTENTION D'ACIDES CARBOXYLIQUES PAR OXYDATION D'ACIDES GRAS INSATURES : CLIVAGE OXYDANT EN UNE ETAPE

Les acides carboxyliques issus de l'oxydation des acides gras sont accessibles de diverses façons. Un clivage oxydant en une étape semble cependant être la voie la plus intéressante. En effet, une telle méthode représente un gain de temps certain et, de ce fait, une diminution de coût de production.

2.1 – Oxydation des acides gras par ozonolyse

2.1.1 – Ozonolyse et procédé industriel

L'ozone et la réaction d'ozonolyse ont été découverts au milieu du XIX^{ème} siècle par Christian Friedrich Schönbein³⁵, mais ce n'est qu'au début des années 1900 que Carl Dietrich Harries introduisit réellement cette réaction dans le monde de la chimie organique.³⁶ A l'époque, l'ozonolyse avait pour principal but de détecter la présence de double liaison dans des composés organiques. Il fallu attendre le milieu du XX^{ème} siècle pour que Rudolf Criegee décrive le mécanisme de cette réaction.³⁷

Les premières expériences d'oxydation de double liaison par l'ozone indiquent l'utilisation d'eau en fin de réaction, à chaud, afin de décomposer l'ozonide obtenu en fin de

réaction. Cette méthode n'étant pas sélective, un mélange d'alcool, de cétone, d'aldéhyde et d'acide carboxylique est alors observé.³⁸⁻⁴⁰ Diverses améliorations ont ensuite été apportées afin d'avoir une meilleure sélectivité quant à la nature des produits issus d'un tel clivage. Un clivage dans des conditions réductrices⁴¹ (tel qu'en présence de triphénylphosphine⁴², de thiourée⁴³, de sulfate de diméthyle⁴⁴ ou de zinc³⁶) donnera accès à des alcools et des composés carbonylés alors que des conditions oxydantes (en présence de peroxyde d'hydrogène par exemple⁴⁵) permettront l'obtention d'acides carboxyliques.

Dans le cas de l'acide oléique, les produits de coupure souhaités sont les acides mono- et di-carboxyliques, et ce, du fait de leur grand intérêt en tant que tels ou en tant qu'intermédiaires de synthèse (Figure 7).

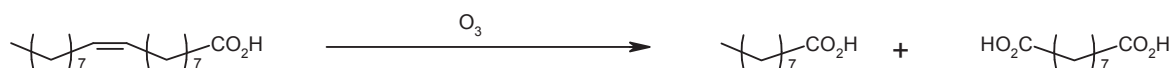


Figure 7 – Réaction d'ozonolyse de l'acide oléique

Harries fut un des premiers à s'intéresser à l'ozonolyse de l'acide oléique (1) mais il n'observait alors qu'un mélange de nonanal (2), d'acide pèlargonique (3), d'acide azélaïque (4) et d'acide azélaïque semi-aldéhyde (5) (Figure 8).⁴⁶

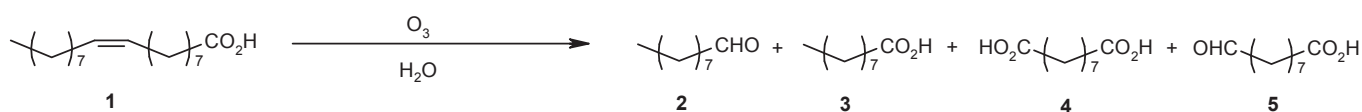
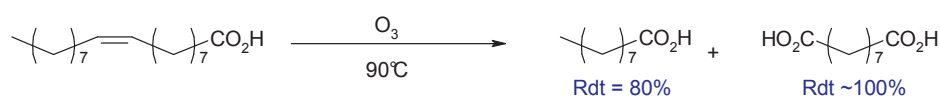


Figure 8 – Résultats obtenus et décrits par C.D. Harries pour l'ozonolyse de l'acide oléique⁴⁶

En 1932, Alfred Rieche brevète une méthode d'obtention de ces acides carboxyliques dont la nouveauté résidait dans la température de réaction.⁴⁷ Les rendements obtenus pour l'ozonolyse de différents acides gras à 90°C sont quasi-quantitatifs (Figure 9).

Figure 9 –Ozonolyse de l'acide oléique selon Rieche⁴⁷

C.G. Gœbel *et al* améliorent ce procédé 30 ans plus tard en diminuant la température de réaction jusqu'à atteindre les 25 à 45°C.⁴⁸ Un second intérêt apporté par leur découverte est l'utilisation de l'acide pélargonique en tant que solvant de réaction, permettant de fluidifier le milieu réactionnel. Les rendements en produits de clivage sont alors comparables à ceux obtenus par Rieche.

D'autres études sur l'ajout de solvant pour la réaction d'ozonolyse de l'acide oléique ont été effectuées par Maggiolo, Ackman et Marshall.⁴⁹⁻⁵¹

Actuellement, la production à l'échelle industrielle des acides azélaïque et pélargonique se fait grâce à cette réaction d'ozonolyse. La société Cognis, anciennement Henkel, est actuellement un des plus gros producteurs de l'acide azélaïque à partir de l'ozonolyse de l'acide oléique⁵². Ce procédé est cependant assez contraignant et demande un contrôle poussé de différents paramètres (Figure 10). La température dans la zone de contact entre l'ozone et l'acide oléique (4) doit être comprise entre 25 et 45°C. Dans les réacteurs (18, 19 et 20), la température est maintenue à 100°C ce qui nécessite un système d'évacuation des gaz. Une première distillation sous vide en sortie de réacteur permet de séparer l'acide pélargonique des autres composés volatils. Une partie de l'acide pélargonique est ainsi réintroduite dans la zone de contact (4) afin de fluidifier le milieu réactionnel. L'acide azélaïque est isolé du mélange de composés volatils par extraction à l'aide d'eau à 95°C. Après évaporation et récupération de l'acide azélaïque pur, l'eau est réutilisée pour d'autres étapes d'extraction de l'acide azélaïque. Dans le brevet de 1957, le procédé est décrit sur une quantité d'environ 500 kilogrammes d'acide oléique. En fin de réaction, 260 kilogrammes d'acide azélaïque (78 % par rapport à la théorie) et 200 kilogrammes d'acide pélargonique (71 % par rapport à la théorie) sont ainsi obtenus.

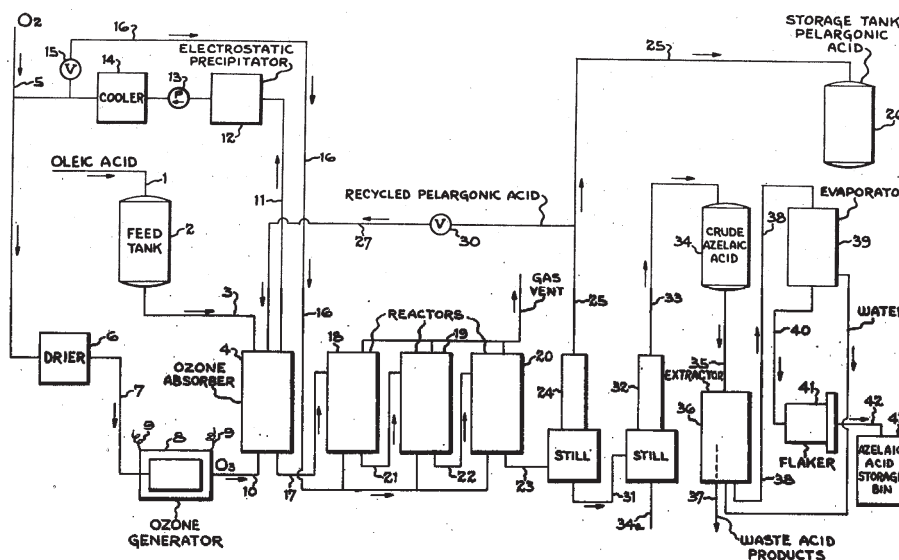


Figure 10 – Schéma de l'installation industrielle pour l'ozonolyse de l'acide oléique⁴⁸

Plus d'un siècle après la première réaction d'ozonolyse effectuée sur l'acide oléique, cette réaction reste le procédé de choix pour obtenir les acides azélaïque et pèlargonique.

2.1.2 – Récentes études et tentatives d'amélioration de la réaction d'ozonolyse de l'acide oléique

Dernièrement, quelques méthodes ont été décrites afin d'étudier, voire d'améliorer, l'ozonolyse des acide gras et plus particulièrement de l'acide oléique.

L'ozonolyse de l'acide oléique adsorbé sur nanoparticules de polystyrène ou sous forme d'aérosol a été étudiée par Katrib, Ziemann, Nash, Hung et McNeill.⁵³⁻⁵⁸ Dans ces conditions, les acides azélaïque et pèlargonique sont obtenus minoritairement (1 à 4 %), le composé majoritaire étant l'acide 9-oxononoïque (20 à 35 %) (Figure 11).

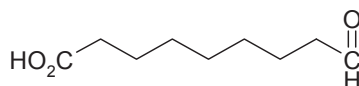


Figure 11 – Acide 9-oxononoïque

L'ozonolyse de l'acide oléique reste une méthode très étudiée dans le monde de la chimie organique mais les améliorations apportées semblent encore assez faibles à l'heure actuelle pour espérer surpasser la technique industrielle développée par la société Henkel.

A l'échelle du laboratoire, d'autres méthodes ont été envisagées et étudiées. C'est le cas notamment des oxydations en présence de métaux de transition comme, par exemple, le permanganate de potassium.

2.2 – Oxydations des acides gras en présence de permanganate de potassium

2.2.1 – Clivage de double liaison en présence de permanganate de potassium

L'utilisation du permanganate de potassium (KMnO_4) en tant qu'oxydant en chimie organique est connue depuis de nombreuses années.⁵⁹ Ce métal de transition, utilisé le plus souvent en solution aqueuse, a été employé à diverses reprises dans des réactions de clivage oxydant.⁶⁰⁻⁶² Mais c'est à partir des années 1950 qu'il intervient dans la synthèse des acides azélaïque et pélargonique issus de l'acide oléique.

La stœchiométrie de la réaction démontre que 2,6 (soit 8/3) équivalents de KMnO_4 permettent d'obtenir les produits de clivage de l'acide oléique, à savoir les acides azélaïque et pélargonique (Figure 12).^{61, 63}



Figure 12 – Stœchiométrie de la réaction de clivage de l'acide oléique en présence de KMnO_4 ^{61, 63}

L'utilisation d'une grande quantité de permanganate de potassium implique une formation de dioxyde de manganèse toute aussi importante. Le coût engendré par le retraitement d'une telle quantité d'effluent a mis en avant la nécessité de diminuer la quantité de permanganate de potassium utilisée. Afin résoudre ce problème, l'emploi d'un co-oxydant paraît intéressant.

R.U. Lemieux et E. von Rudloff furent les premiers à étudier l'action du permanganate de potassium sur l'acide oléique en présence d'un co-oxydant : le periodate de sodium (Figure 13).^{64, 65} L'étude de l'influence du pH sur la vitesse de réaction a montré qu'un pH compris entre 8 et 10 était le plus favorable.

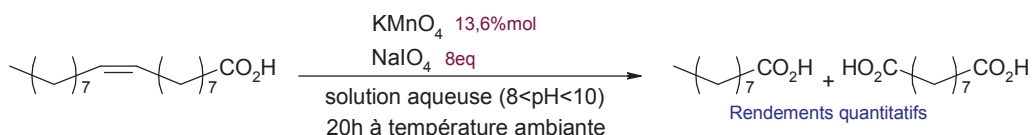


Figure 13 – Oxydation de l'acide oléique selon la méthode de Lemieux et von Rudloff

L'oxydation, en présence de permanganate de potassium, de l'acide oléique en acides azélaïque et pélargonique a aussi été étudiée dans des systèmes hétérogènes.

N. Garti et E. Avni se sont intéressés à l'oxydation de l'acide oléique en présence de permanganate de potassium et sous forme d'émulsion.^{66, 67} La quantité de permanganate de potassium mise en jeu reste cependant élevée puisque 6 équivalents de KMnO_4 par rapport à l'acide oléique ont été nécessaires pour mener à bien le clivage de la double liaison (Tableau 2).

J. Tercio s'est intéressé, quant à lui, à un autre système hétérogène pour le clivage oxydant de l'acide oléique : il s'agit du système solide/liquide. Le permanganate de potassium est alors supporté sur silice à hauteur de 16 moles par mole d'oléate de méthyle (Tableau 2).⁶⁸

Tableau 2 – Résultats obtenus par Garti et Avni et Tercio pour le clivage d'acide gras en présence de permanganate de potassium en système hétérogène

$$\begin{array}{c}
 \text{KMnO}_4
 \end{array}
 \xrightarrow{\hspace{10em}}$$

Auteurs	R	Temps de réaction	KMnO_4	$\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{O}_2$	$\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{O}_2$
Garti et Avni ^{66, 67}	H	30 min	6 eq	-	87 % ^a
Tercio ⁶⁸	Me	-	16 eq	79 % sous forme de mélange ^b	

^a Pureté LC

^b Rendement GC après estérification

Dernièrement, D.L. Sparks a comparé l'influence de la présence de fluide supercritique dans l'oxydation de l'acide oléique par le permanganate de potassium.⁶³ L'utilisation de CO₂ supercritique améliore la conversion mais les rendements en acides azélaïque et pélargonique restent faible (Tableau 3).

Tableau 3 – Résultats obtenus pour le clivage de l'acide oléique en présence de permanganate de potassium avec ou sans CO₂ supercritique⁶³

$$\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{O}_2 \xrightarrow[12\text{h à température ambiante}]{\text{KMnO}_4 \text{ 16eq}} \text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2 + \text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2$$

Conditions	Conversion	Rendements GC sous forme ester	
		$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2$	$\text{HO}_2\text{C}-\text{C}_7\text{H}_{13}-\text{CO}_2\text{H}$
sans SC-CO ₂	51 %	11 %	10 %
avec SC-CO ₂	95 %	22 %	16 %

L'utilisation de permanganate de potassium pour le clivage oxydant de l'acide oléique, bien que concluante, présente certains inconvénients. Un très large excès de cet oxydant est souvent nécessaire afin de mener à bien cette réaction de clivage ce qui implique la formation d'une quantité importante de MnO₂. La formation de ce dioxyde de manganèse en fin de réaction est le principal inconvénient de ce procédé.

La régénération du KMnO₄ à partir du dioxyde de manganèse paraît alors nécessaire afin de palier à ce problème d'effluents.

2.2.2 – Régénération du permanganate de potassium

Le développement d'un procédé visant à régénérer le permanganate de potassium à permis de conférer à ce métal de transition une image d'oxydant « vert » aux multiples applications industrielles (synthèse de Flumazénil[®] et de Sulbactam[®] par exemple) (Figure 14).⁶⁹

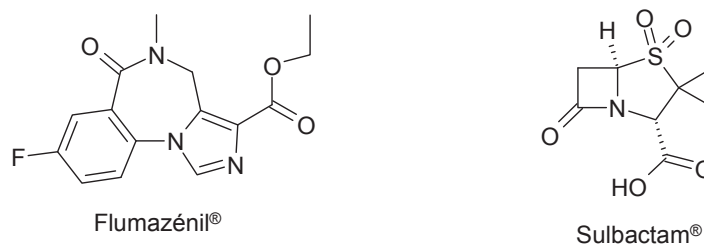


Figure 14 – Structure du Flumazénil® et du Sulbactam® synthétisés industriellement en présence de permanganate de potassium

Le permanganate de potassium est synthétisé et régénéré à partir du dioxyde de manganèse en deux étapes successives : une fusion alcaline et une oxydation électrochimique.⁷⁰

Le procédé de fusion peut être effectué de deux façons : un procédé de « grillage » ou un procédé en phase liquide. Dans les deux cas, le dioxyde de manganèse est oxydé en manganate VI de potassium (K_2MnO_4) après formation de manganate V de potassium (K_3MnO_4) comme décrit dans l'équation réactionnelle suivante (Figure 15) :

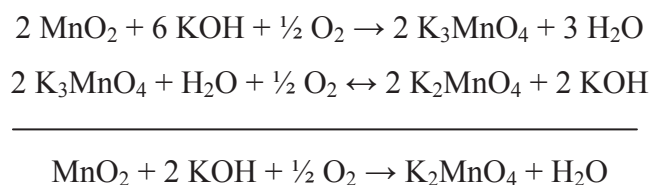


Figure 15 – Equation bilan du procédé de fusion du dioxyde de manganèse

Le procédé de « grillage » est une réaction en phase solide où le rapport molaire entre MnO_2 et KOH est compris entre 1/2 et 1/3. Dans un premier temps, le dioxyde de manganèse, sous forme de poudre fine, est mélangé avec de l'hydroxyde de potassium à 50 % et est traité avec de l'air ou de l'oxygène à une température comprise entre 300 et 400°C. Le mélange réactionnel KOH / MnO_2 est pulvérisé dans un four tournant chaud. La plupart de l'eau s'évapore très rapidement et la potasse concentrée réagit en quelques minutes avec le MnO_2 et l'oxygène pour former le manganate V de potassium. Le K_3MnO_4 bleu-vert ainsi obtenu est étalé afin d'augmenter sa surface de contact puis est engagé dans la seconde oxydation. Pour

cela, le manganate V de potassium est mis en contact avec de l'air fortement chargé en eau et à 190-210°C. Plusieurs heures sont requises afin d'obtenir une conversion complète en K_2MnO_4 noir-vert.

Dans le procédé en phase liquide, le dioxyde de manganèse est ajouté à un excès d'hydroxyde de potassium fondu à 200-350°C. Le milieu réactionnel est agité vigoureusement et de l'air ou de l'oxygène est introduit dans cette masse fondue. Le dioxyde de manganèse est converti en une seule étape en manganate VI de potassium. Le K_2MnO_4 cristallise dans la masse fondue, de laquelle il peut être séparé et purifié selon différentes méthodes (décantation, filtration, centrifugation,...).

Le manganate VI de potassium ainsi obtenu est ensuite engagé dans un procédé d'oxydation électrochimique afin de synthétiser le permanganate de potassium selon l'équation bilan suivante (Figure 16) :

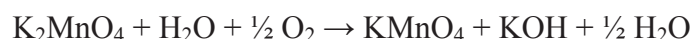


Figure 16 – Equation bilan de la réaction d'oxydation électrochimique du manganate VI de potassium

Le manganate brut obtenu après la fusion du MnO_2 est tout d'abord lavé avec une solution diluée de KOH. La solution de lavage est ensuite filtrée afin d'éliminer les composés insolubles.

Un contrôle efficace des paramètres est la clef de la réussite de l'électrolyse, ce qui inclut la concentration en manganate, en KOH et la température (qui est habituellement de 60°C)

La cellule d'électrolyse utilise généralement un voltage compris entre 2,3 et 3,8 V et une densité de courant aux anodes de 50 à 1500 A/m². Les rendements obtenus dépendent de la conception de la cellule et du mode opératoire et sont généralement de l'ordre de 40 à 90 %. L'anode est faite préférentiellement de nickel ou de Monel (alliage de nickel et de cuivre), tandis que la cathode est faite de fer.

Dans le procédé développé par la société Carus Chemical⁷¹, différentes électrodes bipolaires sont combinées formant ainsi une sorte de filtre permettant une bonne circulation dans la cellule électrolytique. Les anodes sont composées de Monel alors que les cathodes

sont composées de particules d'acier. La surface de contact est plus faible au niveau de la cathode qu'au niveau de l'anode favorisant l'oxydation anodique du manganate et minimise les réactions cathodiques indésirables. Le permanganate de potassium est ensuite recristallisé hors de la cellule électrolytique.

Des procédés similaires ont été décrits dans la littérature sans apporter de réelles améliorations.^{72, 73} Seule la nature de la cellule électrochimique y est étudiée et l'utilisation de membrane échangeuse d'ions envisagée.⁷⁴

L'utilisation de permanganate de potassium pour le clivage oxydant de double liaison d'acide gras reste néanmoins contraignante (utilisation d'oxydant en large excès, coût du retraitement des effluents, ...). L'emploi d'autres métaux de transition, si possible en quantité catalytique, paraît être une bonne alternative. Parmi les différents métaux de transition généralement utilisés dans des réactions d'oxydation, le ruthénium semble intéressant.

2.3 – Oxydation des acides gras en présence de ruthénium

Le système catalytique au ruthénium (2.2 %mol RuCl_3 , 4.1 eq NaIO_4 , avec $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}/\text{CCl}_4$: 3/2/2 comme système de solvants) développé par Sharpless⁷⁵ pour l'oxydation des alcènes apparaît comme étant très efficace. L'étude du cycle catalytique de la réaction justifie l'emploi de 4 équivalents de periodate de sodium pour mener à bien le clivage de la double liaison (Figure 17).

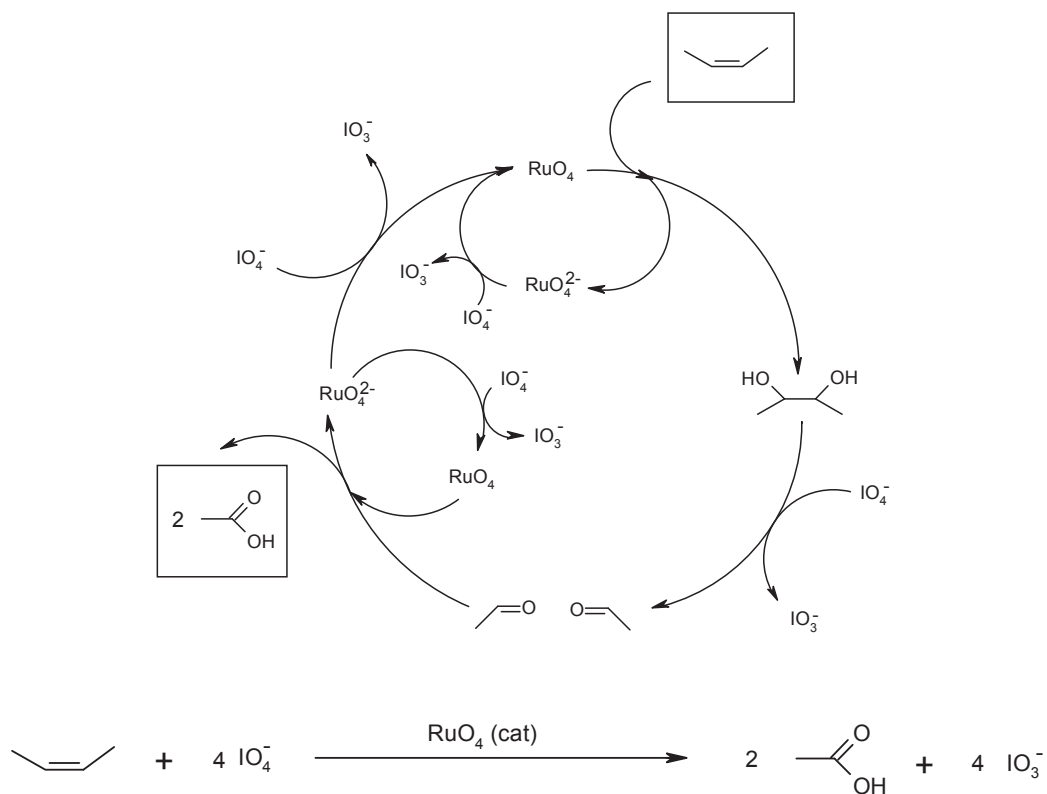


Figure 17 – Cycle catalytique de la réaction de clivage oxydant d'alcène en présence de RuO₄ et de NaIO₄ et équation bilan de la réaction⁷⁶

Les rendements obtenus pour les alcènes sont élevés et le iodate obtenu en fin de réaction peut être converti en périodate électrochimiquement⁷⁷ ou *in situ* en présence de co-oxydant (NaOCl / NaOH⁷⁸, Oxone, O₃ / NaOH⁷⁹...). Le principal problème de cette méthode est l'utilisation du tétrachlorure de carbone, connu pour être un solvant très toxique.

F. Zimmermann a ainsi étudié cette réaction sur l'acide oléique en remplaçant le CCl₄ par de l'acétate d'éthyle, s'abrogeant ainsi de la toxicité du système de solvants (Figure 18).⁸⁰

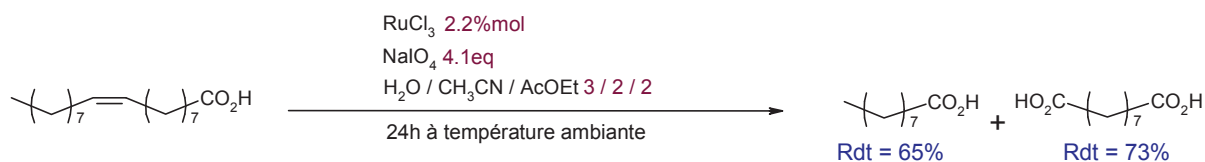


Figure 18 – Clivage oxydant de l'acide oléique en présence de RuCl₃/NaIO₄⁸⁰

U.-S.T. Bäumer et H.J. Schäfer ont développé différentes méthodes permettant de cliver de l'oléate de méthyle par oxydations anodiques en présence de ruthénium (Tableau 4).^{76, 81}

Tableau 4 – Résultats obtenus par Bäumer et Schäfer pour le clivage de l'oléate de méthyle



Méthode	Ultrasons/Courant	NaIO ₄	Système de solvants	Température	Rendements isolés sous forme ester	
					$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$	$\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{Me}$
1	150 W	4,1 eq	H ₂ O/CH ₃ CN/AcOH	10°C	74 %	72 %
2	0,033 A.cm ⁻²	0,9 eq	H ₂ O ₂ /CH ₃ CN/CCl ₄	30°C	60 %	78 %
3	0,045 mA.cm ⁻²	1,3 eq	H ₂ O/CH ₃ CN/AcOH	25°C	63 %	66 %
4	0,045 mA.cm ⁻²	1,65 eq	H ₂ O/CH ₃ CN/H ₂ SO ₄	2°C	65 %	57 %

Dernièrement, S. Warwel et M. Rüschen. Klaas ont effectué un rapide état des lieux des différents clivages oxydants connus sur l'acide oléique en présence d'un catalyseur au ruthénium et d'un co-oxydant (Tableau 5).⁸²

Tableau 5 – Clivage de l'acide oléique ou d'un dérivé en présence de catalyseur au ruthénium et de co-oxydant



Produit de départ	Catalyseur	Co-oxydant	Rdt (mol%) en azélaïque ^a
oléate de sodium	RuO ₂	NaOCl	94
oléate de méthyle	RuO ₂	NaOCl	84
oléate de méthyle	Ru(acac) ₃	NaIO ₄	81
oléate de méthyle	Ru(acac) ₃	CH ₃ CO ₃ H ^b	50
acide oléique	RuCl ₃	CH ₃ CO ₃ H ^c	77

^a Dans tous les cas les rendements en acide pelargonique sont comparable à ceux de l'acide azélaïque

^b Acide peracétique tamponné à 38 %

^c Acide peracétique concentré à 55 % et distillé

Le ruthénium apparaît donc comme un bon catalyseur pour le clivage oxydant de l'acide oléique lorsqu'il est associé avec un co-oxydant tel que le periodate de sodium ou l'hypochlorite de sodium. Néanmoins, son coût reste élevé et son recyclage difficile.

2.4 – Oxydation des acides gras en présence de peroxyde d'hydrogène

Grâce à son faible coût et au fait que le sous-produit formé est de l'eau, le peroxyde d'hydrogène est un donneur d'oxygène unique de choix. De nombreuses études ont montré l'intérêt d'utiliser le peroxyde d'hydrogène dans la réaction de clivage de double liaison. Ainsi, S. Warwel et M. Rüschen gen. Klaas ont répertorié différentes méthodes de clivages oxydants de l'acide oléique en présence de peroxyde d'hydrogène et de catalyseur métallique (Tableau 6).⁸²

Tableau 6 – Résultats obtenus pour le clivage de l'oléate de méthyle en présence de H₂O₂ et de catalyseur⁸²

Catalyseur	Rdt (mol%) en azélate de monométhyle	Rdt (mol%) en acide pélargonique
^a Re ₂ O ₇	52	55
^b H ₂ WO ₄	48	46
^c WO ₄ ²⁻ / PO ₄ ³⁻ / PTC	69	65

^a Re₂O₇, H₂O₂ (85%), acide acétique anhydre / 1,4-dioxane; 90°C, 16 h ; Re₂O₇ / C=C / H₂O₂ = 1 / 100 / 500 ;

^b H₂WO₄, H₂O₂ (60%), acide acétique anhydre / 1,4-dioxane; 90°C, 65 h ; H₂WO₄ / C=C / H₂O₂ = 1 / 100 / 500 ;

^c Catalyseur de Venturello Q₃(PO₄[W(O)(O₂)₂]₄) avec QCl = (C₈H₁₇)₃(CH₃)NCl ; H₂O₂ (60%), 90°C, 65 h, 1,2-dichloroéthane ; catalyseur / C=C / H₂O₂ = 1 / 32 / 170

C. Venturello a décrit un procédé efficace pour l'oxydation d'alcènes en acides carboxyliques en présence de peroxyde d'hydrogène à 40% w/v, de tungstène et de catalyseur par transfert de phase, le tout, dans un système biphasique et en l'absence de solvant organique^{83,84}. Un procédé identique avait été étudié par M. Foa quelques années auparavant et les résultats obtenus alors étaient relativement similaires (Tableau 7).⁸⁵

Tableau 7 – Résultats obtenus pour le clivage oxydant de l'acide oléique en présence de peroxyde d'hydrogène et de tungstène

Auteurs	H ₂ O ₂	[W]	Température	Temps		
Venturello ⁸³	5,5 eq	1,2 %mol	85°C	5 h	82 % ^a	79 % ^a
Foa ⁸⁵	5,8 eq	1,2 % mol	100°C	6 h	86 % ^b	76 % ^b

^a Rendements GC après estérification

^b Rendements isolés après distillation sous forme ester

Dans les années 90, Alexander Johnstone a reporté dans un brevet, le clivage oxydant de plusieurs alcènes en présence de peroxyde d'hydrogène, d'un système de catalyseurs à base de ruthénium et de molybdène, et d'un agent de transfert de phase (Figure 19).⁸⁶

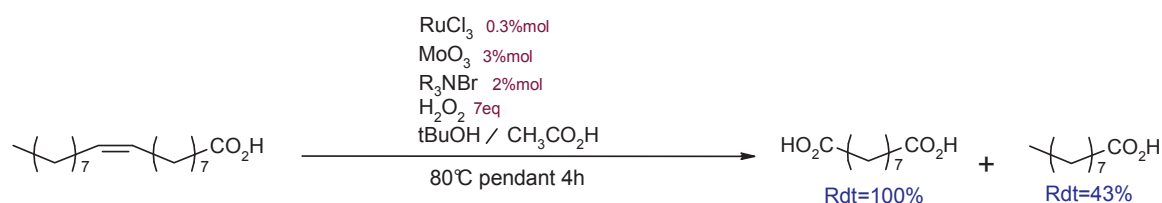


Figure 19 – Clivage oxydant de l'acide oléique en présence de peroxyde d'hydrogène et de différents métaux de transition

En 1998, S.E. Turnwald s'est intéressé à l'oxydation de l'acide oléique en présence de peroxyde d'hydrogène et catalysée par un polyoxométal au molybdène (Figure 20, Figure 21).⁸⁷

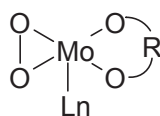


Figure 20 – Espèce polyoxométallique

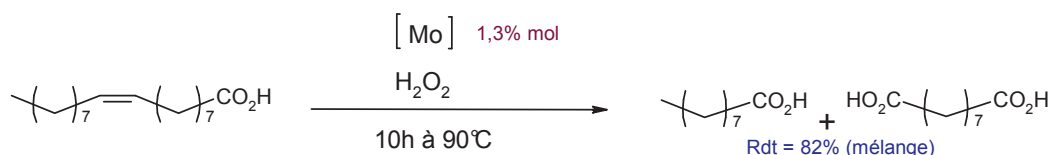


Figure 21 – Oxydation de l'acide oléique en présence de peroxyde d'hydrogène et de molybdène

Le clivage oxydant de l'acide oléique en présence de peroxyde d'hydrogène est une méthode efficace mais l'ajout de catalyseur métallique pour mener à bien cette réaction est néanmoins nécessaire.

2.5 – Autres procédés pour le clivage oxydant de l'acide oléique en une étape

D'autres méthodes ont été étudiées afin de cliver la double liaison de l'acide oléique en une étape.

T.M. Patrick s'est penché sur l'oxydation des acides en phase liquide et en présence d'air et d'un mélange de catalyseurs à base de plomb, de cobalt et de magnésium (Figure 22).⁸⁸

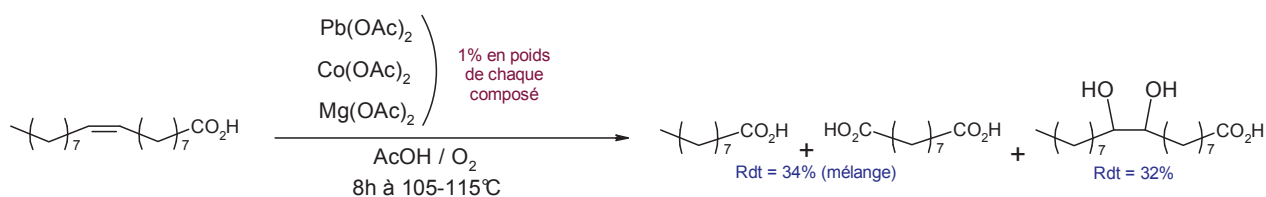


Figure 22 – Clivage oxydant en selon la méthode de Patrick⁸⁸

J.D. Fitzpatrick s'est intéressé, quant à lui, à l'oxydation de double liaison en présence d'acide chromique, d'acide sulfurique et de sulfate de chrome (Figure 23).⁸⁹

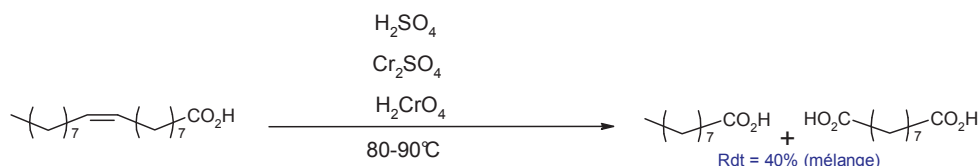


Figure 23 – Clivage de l'acide oléique en présence d'un mélange d'acides sulfurique et chromique et de sulfate de chrome

2.6 – Conclusion sur le clivage oxydant de double liaison d'acides gras en une étape

Les différentes méthodes de clivage oxydant, en une étape, de l'acide oléique décrites dans la littérature présentent chacune leurs avantages et leurs inconvénients. Les conversions observées ainsi que les rendements en produits de coupure sont très variables. L'utilisation de métaux, parfois en quantité stœchiométrique (KMnO_4), entraîne de nombreux problèmes liés aux traitements des effluents (coût, destruction, ...).

Le procédé industriel actuel, l'ozonolyse, bien que très efficace et exploité depuis de nombreuses années, reste malgré tout un procédé à risque (instabilité des ozonides). Les méthodes étudiées comme alternative à cette réaction ne sont pas, à l'heure actuelle, compétitives et un développement industriel de ces méthodes n'est pas envisageable.

Une autre voie de synthèse des acides carboxyliques issus du clivage des acides gras peut être dans le développement d'une synthèse en deux étapes passant, dans un premier temps, par une dihydroxylation de la double liaison, puis par le clivage oxydant du diol vicinal ainsi obtenu.

3.2 – Dihydroxylation de doubles liaisons

3.2.1 – Synthèse de diols vicinaux en présence de permanganate de potassium

En 1925, G.M. Robinson indique, de façon succincte, la dihydroxylation de l'acide oléique en présence d'une solution diluée de permanganate de potassium (Figure 24).⁹⁵

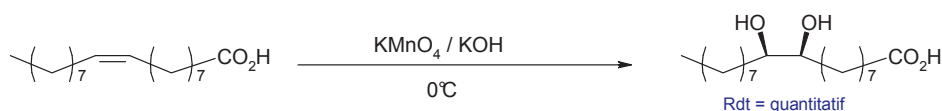


Figure 24 – Dihydroxylation de l'acide oléique en présence de permanganate de potassium dilué et à froid

Cette même année, A. Lapworth a déterminé différentes conditions nécessaires pour mener à bien la dihydroxylation de l'acide oléique en présence de permanganate de potassium :⁹⁶

- la température de réaction doit être comprise entre 0 et 10°C,
- la concentration en acide oléique (sous forme de sel) ne doit pas excéder 1 %,
- la concentration de la solution de permanganate de potassium additionnée ne doit pas excéder 1 %,
- un temps de réaction de 5 minutes est suffisant pour convertir totalement l'acide oléique,
- un excès d'hydroxydes alcalins (KOH ou NaOH) est nécessaire afin d'éviter la formation d'hydroxy-cétone.

En respectant ces conditions, l'acide 9,10-dihydroxystéarique est obtenu pur avec un rendement de 96 %.

La même procédure a été étudiée par J.E. Coleman à la seule différence qu'il n'utilise qu'un équivalent d'hydroxyde de potassium par rapport à la quantité d'acide oléique (Figure 25).⁹⁷

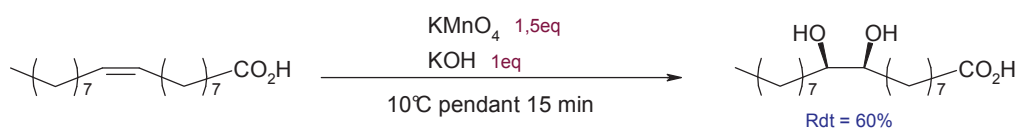


Figure 25 – Dihydroxylation de l'acide oléique en présence de permanganate de potassium

3.2.2 – Dihydroxylation en présence de peroxyde d'hydrogène

La dihydroxylation de double liaison en présence de peroxyde d'hydrogène est une méthode qui a été largement décrite sur les acides gras. Dans certain cas, un catalyseur métallique est utilisé afin de mener à bien cette réaction.

N.A. Milas a ainsi étudié l'association entre peroxyde d'hydrogène et tétr oxyde d'osmium afin d'obtenir l'acide 9,10-dihydroxystéarique (Figure 26).⁹⁸

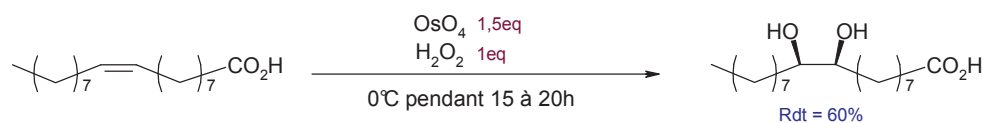


Figure 26 – Dihydroxylation de l'acide oléique en présence de peroxyde d'hydrogène et de tétr oxyde d'osmium

Y. Usui s'est intéressé, quant à lui, à la dihydroxylation d'alcènes, dont l'acide oléique, en présence de peroxyde d'hydrogène et de Nafion (acide sulfonique supporté sur une résine) en tant que catalyseur (Figure 27).⁹⁹

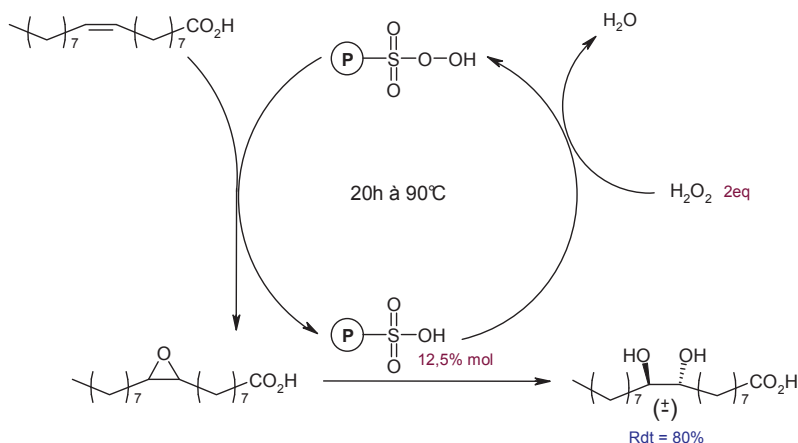


Figure 27 – Cycle catalytique supposé pour la réaction de dihydroxylation de l’acide oléique en présence de H₂O₂ et d’acide sulfonique supporté⁹⁹

En 1987, Nakazawa s’est intéressé à la dihydroxylation d’acides gras en présence de peroxyde d’hydrogène et d’acides minéraux et carboxyliques, notamment les acides sulfurique et acétique (Figure 28).¹⁰⁰

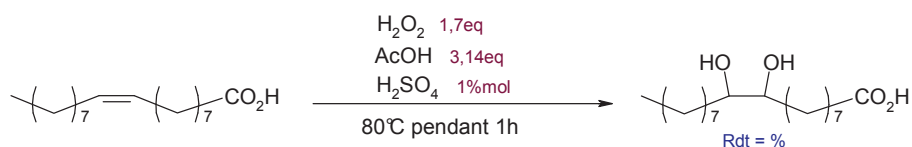


Figure 28 – Dihydroxylation de l’acide oléique selon la méthode de Nakazawa

Dos Santos et Ahmad se sont intéressés, quant à eux, à la dihydroxylation de l’acide oléique, de différentes puretés, en présence de peroxyde d’hydrogène, d’acide formique et d’acide sulfurique (Tableau 9).^{101, 102}

Tableau 9 – Dihydroxylation de l'acide oléique en présence de peroxyde d'hydrogène, d'acide formique et d'acide sulfurique

Auteurs	H ₂ O ₂	HCO ₂ H	H ₂ SO ₄	Conditions	
Dos Santos ¹⁰¹	1,2 eq	33 eq	0,85 eq	4 h à 80°C	82 %
Ahmad ¹⁰²	2,3 eq	1 eq	2 %mol	5 h à 80-90°C	60-65 %

L'ajout d'acide sulfurique au système peroxyde d'hydrogène / acide formique ne s'avère pourtant pas être nécessaire pour mener à bien la dihydroxylation de l'acide oléique.

En effet, les méthodes étudiées indépendamment par D. Swern et S. Mithran ne requièrent que l'utilisation de peroxyde d'hydrogène et d'acide formique (Tableau 10).¹⁰³⁻¹⁰⁵

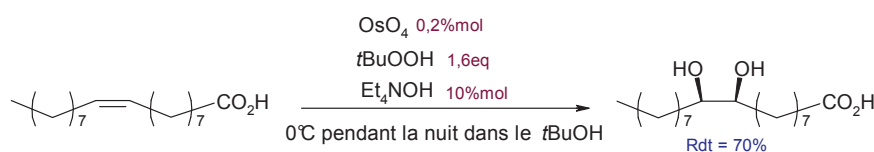
Tableau 10 – Dihydroxylation en présence de peroxyde d'hydrogène et d'acide formique

Auteurs	H ₂ O ₂	HCO ₂ H	Conditions	
Swern ^{103, 105}	1,1 eq	22,5 eq	3 h à 40°C	79 %
Mithran ¹⁰⁴	8 eq	3,8 eq	8 h à 40°C puis 16 h à T _{amb}	80 %

3.2.3 – Autres modes de dihydroxylation des alcènes

D'autres réactions ont été étudiées afin de synthétiser l'acide 9,10-dihydroxystéarique à partir de l'acide oléique.

Ainsi, K.B. Sharpless s'est intéressé à la dihydroxylation d'oléfines en présence de peroxyde (*t*BuOOH) et de tetroxyde d'osmium en milieu basique (Figure 29).¹⁰⁶

**Figure 29 – Dihydroxylation en présence de tetroxyde d'osmium et d'hydroperoxyde de *t*-butyle**

M. Plate, quant à lui, a étudié la synthèse de dihydroxystéarates de méthyle énantiomériquement purs (Figure 31).¹⁰⁷ L'obtention de diols vicinaux de configuration *thréo* (S,S ou R,R) est assurée par la présence de ligand AD-mix- α ou β (Figure 30) et de méthylsulfonamide.

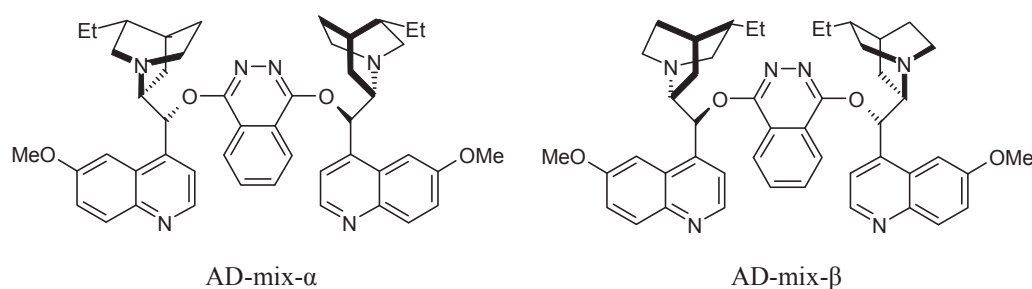


Figure 30 – Structure des ligands AD-mix- α et AD-mix- β

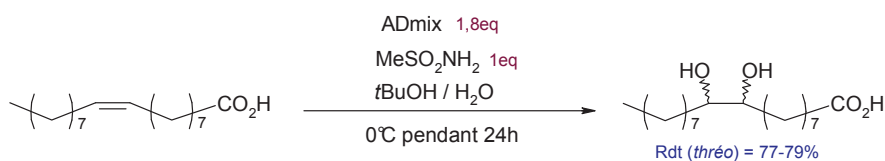


Figure 31 – Synthèse des diastéréoisomères *thréo* de l'acide 9,10-dihydroxystéarique

La synthèse de l'acide 9,10-dihydroxystéarique en présence de trifluoroacétate d'ammonium et d'acide peroxytrifluoroacétique a été étudiée par W.D. Emmons (Figure 32).¹⁰⁸

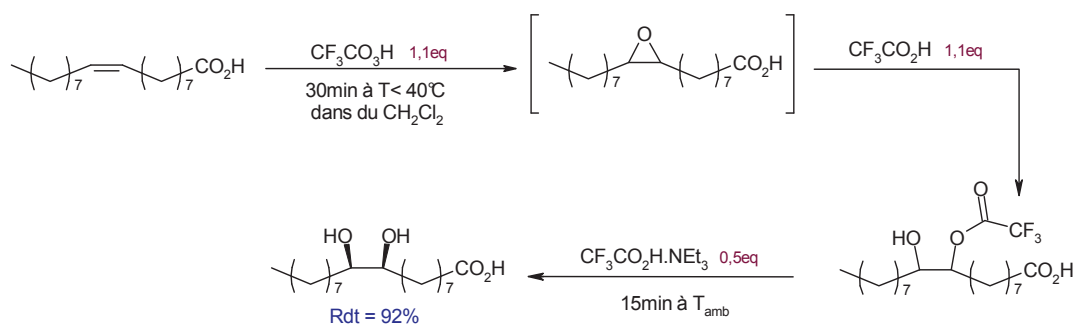


Figure 32 – Dihydroxylation de double liaison en présence d'acide peroxytrifluoroacétique

Dans les années 50, F.D. Gunstone s'est intéressé à la dihydroxylation d'acides gras par la réaction dite « réaction de Prévost » et a ainsi obtenu l'acide *thréo*-9,10-dihydroxystéarique avec un rendement de 89 % (Figure 33).¹⁰⁹

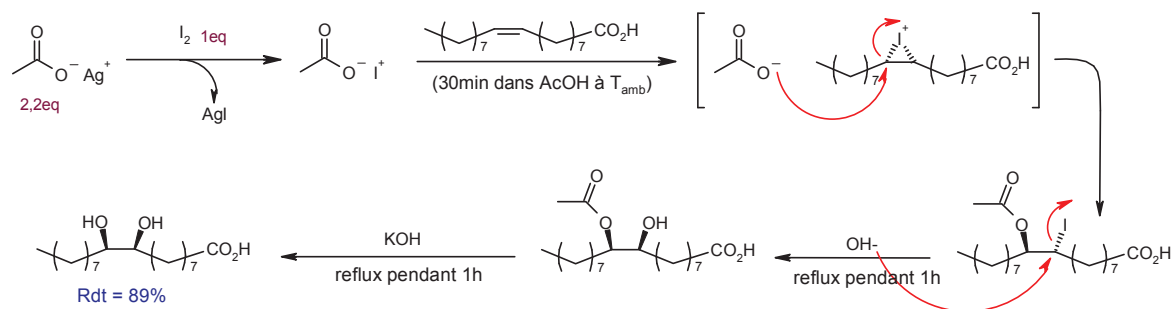


Figure 33 – Dihydroxylation de l'acide oléique par la réaction de Prévost en vue de l'obtention de l'acide *thréo*-9,10-dihydroxystéarique

L'utilisation d'enzymes afin de dihydroxyler un acide gras paraît aussi être une bonne voie de synthèse. Ainsi, T. Watabe a étudié la dihydroxylation de l'acide oléique en présence de microsomes du foie, de NADPH (Nicotinamide Adénine Dinucléotide Phosphate réduite) et d'oxygène permettant ainsi d'obtenir les différents diastéréoisomères (Figure 34).¹¹⁰

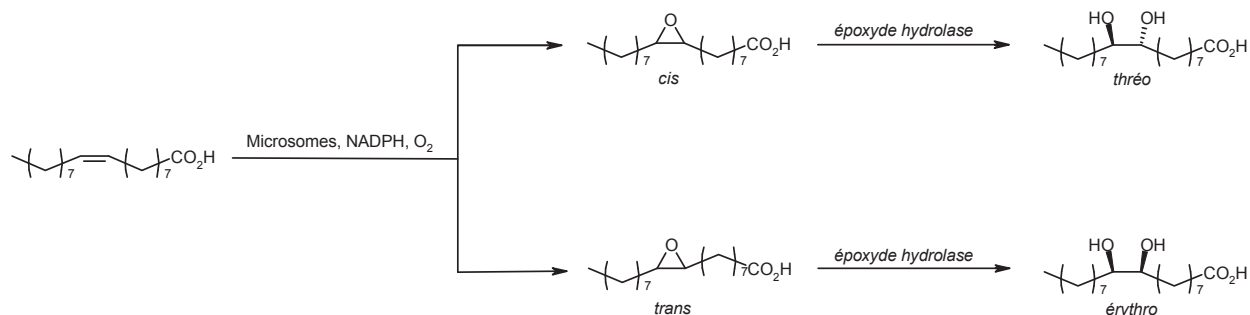


Figure 34 – Dihydroxylation de l'acide oléique en présence de microsomes du foie

Toutes ces différentes méthodes permettent de synthétiser l'acide 9,10-dihydroxystéarique avec des configurations variables. Ce diol est un intermédiaire de synthèse dans la réaction de clivage oxydant en deux étapes de l'acide oléique, mais peut aussi avoir une utilité en tant que tel (lubrifiant, ...).

Ce diol, enfin synthétisé, peut alors être engagé dans une réaction de clivage afin d'obtenir les acides azélaïque et pélargonique. Différentes voies d'accès sont envisageables afin d'accéder à ces acides carboxyliques.

3.3 – Clivage de diols vicinaux et obtention d'acides carboxyliques

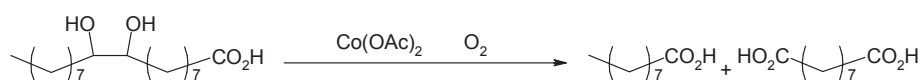
Bien que de nombreuses méthodes soient décrites dans la littérature pour le clivage oxydant de diols vicinaux (KMnO_4 ¹¹¹, ruthénium¹¹², nickel¹¹³, peroxyde d'hydrogène¹¹⁴⁻¹¹⁸, ...), assez peu relatent le clivage de l'acide 9,10-dihydroxystéarique ou de ses dérivés. L'utilisation de cobalt apparaît comme étant la méthode la plus utilisée afin de synthétiser les acides azélaïque et pélargonique à partir de ce diol.

3.3.1 – Clivage de diols en présence de cobalt

Le clivage de diols vicinaux d'acides gras en présence de cobalt a été diversement étudié dans la littérature. Celui-ci est alors combiné avec d'autres métaux de transition, de l'oxygène ou du peroxyde d'hydrogène.

Nakazawa et Schreyer se sont intéressés à la synthèse des acides azélaïque et pélargonique par oxydation de l'acide 9,10-dihydroxystéarique en présence, entre autres, d'acétate de cobalt et d'oxygène (Tableau 11).^{100, 119}

Tableau 11 – Clivage de l'acide 9,10-dihydroxystéarique en présence d'acétate de cobalt



Auteurs	Co(OAc) ₂	Autre	Conditions opératoires	$\text{HO}_2\text{C-CH}_2\text{-CO}_2\text{H}$	$\text{HO}_2\text{C-CH}_2\text{-CO}_2\text{H}$
Nakazawa ¹⁰⁰	5 %mol	Mg(OAc) ₂ (2,5 %mol)	30min à 100°C	68 % ^a	81 % ^a
Schreyer ¹¹⁹	0,16 %mol	Acide acétique	50°C	86 % ^b	82 % ^b

^a Rendements GC après estérification^b Rendements isolés après distillation

3.3.2 – Autres méthodes de coupure oxydante de diols issus des acides gras

Comme décrit précédemment, le permanganate de potassium permet de cliver un acide gras en une étape ou d'obtenir le diol de celui-ci. Ainsi, il paraît logique d'envisager le clivage de l'acide 9,10-dihydroxystéarique en présence de KMnO₄.

En 1901, H.R. Le Sueur s'est intéressé à l'oxydation de l'acide 9,10-dihydroxystéarique en présence de permanganate de potassium (Figure 35).¹²⁰

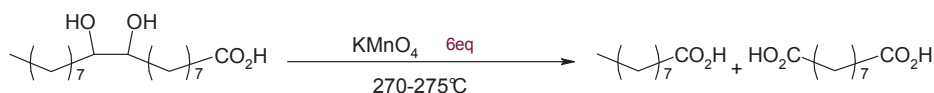


Figure 35 – Clivage oxydant de l'acide 9,10-dihydroxystéarique en présence de permanganate de potassium (aucune donnée quant aux rendements)

Cette méthode implique cependant l'utilisation d'un très large excès en permanganate de potassium et donc une production de déchets (MnO₂) importante.

A.T. Hermann a étudié, quant à lui, l'association de deux oxydants (le ruthénium et le peroxyde d'hydrogène) afin de synthétiser l'azélate de monométhyle et l'acide pélargonique à partir du 9,10-dihydroxystéarate de méthyle (Figure 36).¹²¹

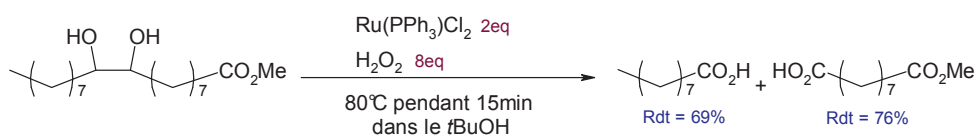


Figure 36 – Clivage du 9,10-dihydroxystéarate de méthyle en présence de ruthénium et de peroxyde d’hydrogène

3.4 – Conclusion sur le clivage oxydant de double liaison d’acides gras en deux étapes

Le clivage oxydant de double liaison d’acides gras en deux étapes peut être effectué « one pot » ou en deux étapes distinctes : une dihydroxylation puis la coupure du diol vicinal obtenu. Différents procédés de dihydroxylation nécessitent l’utilisation de métaux comme le permanganate de potassium ou le tétraoxyde d’osmium, mais ces composés sont encore, à l’heure actuelle, difficilement exploitables au niveau industriel. Dans la majorité des cas, la dihydroxylation de l’acide oléique est effectuée en présence de peroxyde d’hydrogène, celui-ci étant associé, ou non, à des métaux ou à des acides forts. Concernant le clivage de diols vicinaux, le procédé le plus étudié nécessite l’utilisation de cobalt, en quantité catalytique, associé à un flux d’oxygène. Ce procédé donne de très bons résultats mais, là encore, l’utilisation de métaux peut s’avérer problématique.

Une autre voie d’accès à des acides carboxyliques de structure semblable existe et est actuellement diversement étudiée dans le monde de la chimie : il s’agit de la métathèse.

4 – LA METATHESE : UNE VOIE D’ACCES ALTERNATIVE POUR LA SYNTHESE D’ACIDES CARBOXYLIQUES DE STRUCTURE SIMILAIRE

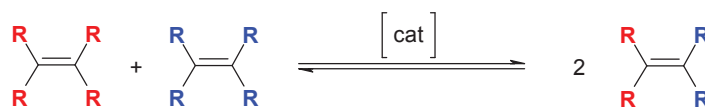


Figure 37 - Représentation simplifiée de la réaction de métathèse des alcènes

La métathèse des oléfines est une réaction catalytique de transformations d'oléfines qui consiste à échanger les groupements alkylidènes des oléfines de départ. Le mécanisme de cette réaction a été découvert par Chauvin dans les années 1960 et différents travaux ont été menés par Schrock et Grubbs sur les catalyseurs de cette réaction dans les années 1990. En 2005, les travaux de ces trois chercheurs ont été récompensés par un prix Nobel de Chimie.

Cette réaction de métathèse est actuellement appliquée au niveau industriel dans le domaine de la pétrochimie. Appliquée aux acides gras, la métathèse peut être envisagée de deux façons différentes :

- l'auto-métathèse (l'acide gras réagit sur lui-même),
- la métathèse croisée de l'acide gras (l'acide réagit avec un autre alcène)

4.1 – Auto-métathèse d'acide gras

L'auto-métathèse de l'oléate de méthyle conduit à la formation du 9-octadécanedioate de diméthyle et 9-octadécène comme indiqué dans la Figure 38 ci-dessous.

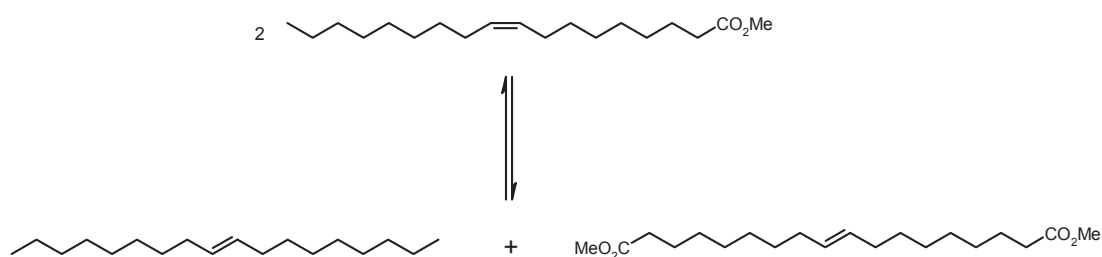


Figure 38 – Auto-métathèse de l'oléate de méthyle

Les catalyseurs généralement utilisés pour ce type de réaction sont des catalyseurs au ruthénium dont la plupart sont des catalyseurs de Grubbs.¹²²⁻¹²⁵ Le catalyseur au ruthénium ayant donné les meilleurs résultats pour l'auto-métathèse de l'oléate de méthyle est le catalyseur de Grubbs deuxième génération développé par Dinger et Mol¹²⁴ : le $(\text{IMesH}_2)(\text{PCy}_3)(\text{Cl})_2\text{Ru}=\text{CHPh}$ (Figure 39).

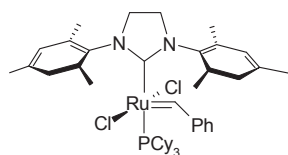


Figure 39 – Catalyseur de deuxième génération donnant les meilleurs résultats pour l'auto-métathèse de l'oléate de méthyle¹²⁴

Ce catalyseur permet d'obtenir un TON (Turn Over Number) de 440 000 sur l'auto-métathèse de l'oléate de méthyle (Figure 40).

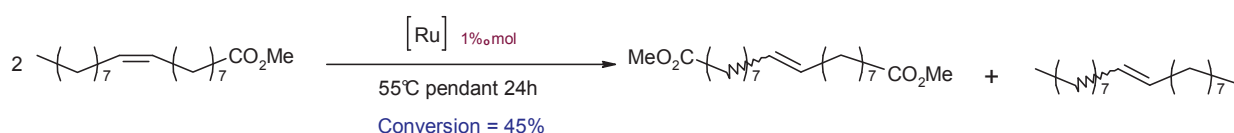


Figure 40 – Auto-métathèse de l'oléate de méthyle

Les diesters obtenus par auto-métathèse de l'oléate de méthyle permettent d'avoir accès à de nouveaux biocarburants aux propriétés intéressantes : viscosité, pouvoir lubrifiant.¹²⁶ Ils peuvent aussi être utilisés comme matière première pour la synthèse d'acide azélaïque, composé à la forte valeur ajoutée (Figure 41).



Figure 41 – Synthèse de l'acide azélaïque à partir du diester issu de l'auto-métathèse de l'oléate de méthyle

4.2 – Métathèse croisée sur l'oléate de méthyle

La métathèse croisée appliquée à l'oléate de méthyle donne accès à différents composés, dont, là encore, l'acide azélaïque (Figure 42).

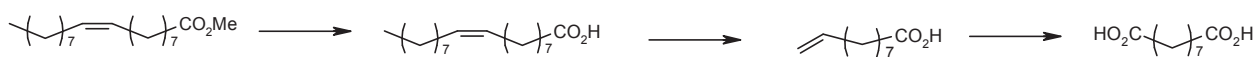


Figure 42 – Synthèse de l'acide azélaïque *via* une métathèse croisée

D'autres composés, comme des polymères et des précurseurs d'acides aminés utilisés dans la synthèse de polyamide, peuvent être obtenus à partir de la métathèse croisée d'acides gras (Figure 43).^{127, 128}

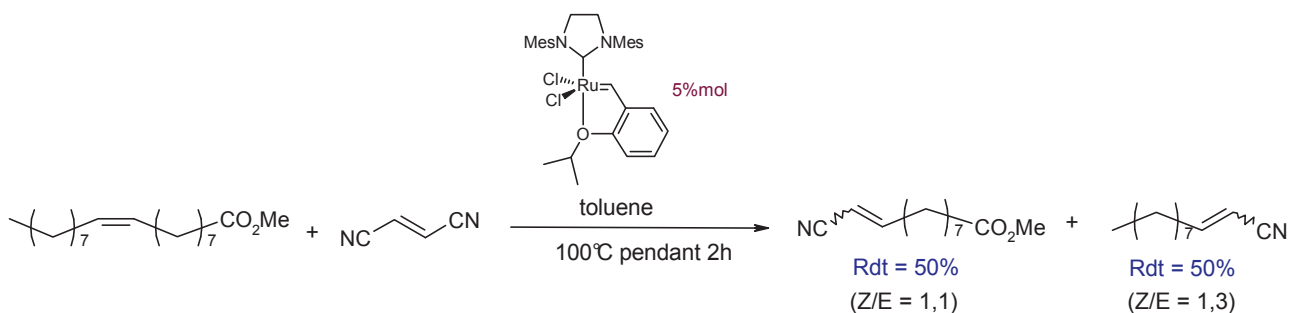


Figure 43 - Métathèse croisée de l'oléate de méthyle avec le fumaronitrile

5 – CONCLUSIONS ET OBJECTIFS DES TRAVAUX DE THESE

Nous avons pu noter, par cette étude bibliographique, que les voies d'accès aux acides azélaïque et pélargonique à partir de l'acide oléique sont multiples : synthèse en une étape, en deux étapes ou par métathèse. Chacune de ces méthodes présente des avantages et des inconvénients.

Le procédé industriel actuel, exploité par la société Cognis, est l'ozonolyse de l'acide oléique. Ce procédé n'est pas sans présenter certains inconvénients, autant au niveau écologique que sécuritaire. En effet, la toxicité de l'ozone ainsi que la dangerosité du procédé, due à l'instabilité des ozonides, sont les principaux points négatifs de l'ozonolyse de l'acide oléique à l'échelle industrielle.

L'objectif de ces travaux de thèse a ainsi été de développer une nouvelle méthodologie pour le clivage oxydant d'acides gras, et, plus particulièrement, de l'acide oléique. Cette nouvelle voie d'accès aux acides azélaïque et pélargonique se devait de répondre aux critères suivants :

- pas ou peu de solvant(s) organique(s),
- pas ou peu de métaux de transition,
- réactions à température ambiante ou à des températures n'excédant pas les 40-50°C,
- réactions à pression atmosphérique.

Dans cette optique, nous avons, dans un premier temps, étudié différentes méthodes de clivage oxydant en une étape à partir de l'acide oléique ou de certains de ses dérivés. Par la suite, nous nous sommes intéressés à la synthèse en deux étapes des acides carboxyliques issus du clivage de doubles liaisons. Pour cela, une première étape de dihydroxylation est effectuée avec une méthode déjà décrite dans la littérature sur de tels composés, à savoir la dihydroxylation en présence de peroxyde d'hydrogène et d'acide formique. Le clivage des diols vicinaux ainsi obtenus a ensuite été étudié. Pour finir, suite aux résultats obtenus pour le clivage de diols vicinaux, une étude a été réalisée sur l'oxydant utilisé pour mener à bien cette oxydation.

Chapitre 2 : Nouvelles méthodologies
pour le clivage oxydant
de doubles liaisons d'acides gras :

1 – CLIVAGE OXYDANT DE DOUBLES LIAISONS EN UNE ETAPE **Erreur ! Signet non défini.**

1.1 – OXYDATION EN PRESENCE DU SYSTEME $\text{RuCl}_3 / \text{NaIO}_4$ - **ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.**

1.2 – OXYDATION EN PRESENCE DE PERMANGANATE DE POTASSIUM --- **ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.**

1.2.1 – KMnO_4 stœchiométrique ou en excès..... **Erreur ! Signet non défini.**

1.2.2 – KMnO_4 catalytique **Erreur ! Signet non défini.**

1.3 – CONCLUSION ----- **ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.**

2 – CLIVAGE OXYDANT DE DOUBLES LIAISONS EN DEUX ETAPES..... **Erreur ! Signet non défini.**

2.1 – DIHYDROXYLATION EN PRESENCE DE PEROXYDE D'HYDROGENE ET D'ACIDE FORMIQUE
----- **ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.**

2.1.1 – Résultats obtenus **Erreur ! Signet non défini.**

2.1.2 – Avantages de cette méthode pour des acides gras de pureté industrielle
..... **Erreur ! Signet non défini.**

2.2 – CLIVAGE OXYDANT EN PRESENCE D'HYPOCHLORITE DE SODIUM - **ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.**

2.2.1 – Clivage de diols par le système $\text{NiCl}_2 / \text{NaOCl}$ **Erreur ! Signet non défini.**

2.2.2 – Clivage oxydant en présence de Javel seule **Erreur ! Signet non défini.**

3 – RECUPERATION DES PRODUITS ISSUS DU CLIVAGE OXYDANT DE DOUBLES LIAISONS..... **Erreur ! Signet non défini.**

3.1 – RECUPERATION PAR DISTILLATION SOUS PRESSION REDUITE ----- **ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.**

3.2 – RECUPERATION GRACE A DES RESINES ECHANGEUSES D'IONS----- **ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.**

3.3 – CONCLUSION SUR LES DIFFERENTES TECHNIQUES DE RECUPERATION DES PRODUITS ISSUS DE LA COUPURE OXYDANTE DE DOUBLE LIAISON----- **ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.**

4 – CONCLUSION SUR LE CLIVAGE OXYDANT DE DOUBLES LIAISONS **Erreur ! Signet non défini.**

CHAPITRE 2 : NOUVELLE METHODOLOGIE POUR LE CLIVAGE OXYDANT DE DOUBLES LIAISONS D'ACIDES GRAS

1 – CLIVAGE OXYDANT DE DOUBLES LIAISONS EN UNE ETAPE

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés au clivage oxydant de doubles liaisons en une étape en présence de différents métaux de transition : le ruthénium et le manganèse, ce dernier sous forme de permanganate de potassium.

1.1 – Oxydation en présence du système $RuCl_3 / NaIO_4$

Au début des années 1980, K.B. Sharpless a étudié le clivage d'alcènes en acides carboxyliques, et ce, en présence de ruthénium en quantité catalytique et de periodate de sodium, le tout dans un système de solvants composé d'un mélange $H_2O/CH_3CN/CCl_4$.⁷⁵ Le ruthénium, à savoir du $RuCl_3$, est oxydé en présence d'eau en RuO_4 . Lors de la réaction de clivage, le ruthénium est réduit et l'espèce formée, insoluble dans l'eau et les solvants chlorés, précipite. Le rôle de l'acétonitrile dans cette réaction est alors de maintenir le ruthénium en solution. Le $RuCl_3$ peut ainsi être utilisé en quantité catalytique (2,2 % molaire) et en présence de 4,1 équivalents de periodate de sodium, quantité minimum et nécessaire pour mener à bien le clivage oxydant de double liaison, comme indiquée précédemment (Figure 17, page 26).

Ce procédé d'oxydation d'alcènes développé par Sharpless a été appliqué à l'oléate de méthyle et à l'acide oléique.^{76, 80, 129} Les conditions opératoires types utilisées par ces derniers sont les suivantes :

- 2,2 % molaire de $RuCl_3$
- 4,1 équivalents de $NaIO_4$

- système de solvants : H₂O/CH₃CN/AcOEt (3/2/2)^{80, 129} ou H₂O/CH₃CN/AcOH (3/2/2).⁷⁶

En se basant sur ces conditions opératoires, nous avons étudié le clivage de l'acide oléique et de ses dérivés en utilisant un mélange H₂O/CH₃CN/AcOEt (3/2/2) comme système de solvants. Avec cette méthode, dans la littérature, après 2 heures de réaction, une conversion totale de l'acide oléique est observée et les acides azélaïque et pélargonique sont obtenus avec des rendements de 73 et 69 % (après purification sous forme d'esters méthyliques)⁸⁰.

Pour cela, le periodate et le ruthénium sont, dans un premier temps, mis en solution dans le système de solvants H₂O/CH₃CN/AcOEt (3/2/2), le mélange est alors saturé en periodate de sodium. Une fois le ruthénium totalement dissout, l'acide oléique (ou un dérivé) est additionné au milieu réactionnel et ce dernier est agité à température ambiante pendant 24 heures. L'avancement de la réaction de clivage de l'acide oléique à 99 % ou de son ester méthylique à 75 % a été observé par chromatographie gazeuse de la phase organique avec une colonne DB-FFAP de chez Agilent Technologies (Tableau 12).

Tableau 12 - Résultats obtenus sur l'acide oléique avec le système RuCl₃ / NaIO₄

$$\text{CH}_2(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{R} \xrightarrow[\text{CH}_3\text{CN} / \text{H}_2\text{O} / \text{EtOAc}]{\text{RuCl}_3 \text{ 2,2\%mol} \quad \text{NaIO}_4 \text{ 4,1eq}} \text{CH}_2(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H} + \text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{R}$$

Entrée	R	Temps	Conversion	Rendements GC	
				$\text{CH}_2(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$	$\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{R}$
1	H	2 h	45 %	25 %	1 %
2	H	24 h	100 %	82 %	47 %
3	Me	24 h	100 %	78 %	76 %

Les rendements obtenus sur l'acide azélaïque sont relativement faibles du fait de sa grande solubilité dans l'eau (2,4 g.L⁻¹). Les analyses étant effectuées directement sur le mélange réactionnel biphasique, seule une partie de ce diacide est présente et analysée dans la phase organique. L'acide pélargonique étant peu soluble dans l'eau, le rendement obtenu sur ce dernier est un bon indicateur quant à l'avancement de la réaction.

Dans les mêmes conditions opératoires que Zimmermann (entrée 1, Tableau 12), nous n'avons observé qu'une faible conversion de l'acide oléique (45 %). En revanche, après 24

heures de réaction, nous avons pu constater une conversion totale de l'acide oléique ainsi qu'un rendement en acide pélargonique légèrement supérieur à celui constaté par Zimmermann (entrée 2, Tableau 12). Cette réaction, appliquée à l'oléate de méthyle à 75 %, donne des rendements GC en acide pélargonique et azélate de monométhyle de l'ordre de 80 % (entrée 3, Tableau 12).

Cette réaction avait tout d'abord été effectuée dans le but de vérifier la reproductibilité du protocole décrit par Zimmermann. La réaction s'est avérée être plus lente (24 heures au lieu de 2 heures dans l'exemple de Zimmermann) mais les résultats obtenus nous ont encouragés à étudier d'autres systèmes oxydants catalysés au ruthénium.

Dans le système $\text{RuCl}_3/\text{NaIO}_4$ développé par Sharpless, la quantité de NaIO_4 utilisée est conséquente (4,1 équivalents) ce qui limite son emploi au niveau industriel. En effet, le periodate de sodium est un composé relativement coûteux et son utilisation nécessite de retraiter les déchets engendrés et de réoxyder le NaIO_3 formé afin de régénérer et de réemployer le NaIO_4 initialement introduit lors de la réaction de clivage.

Une étude des potentiels standards d'oxydo-réduction des oxydants envisagés pour la régénération *in situ* du periodate de sodium (Oxone[®], NaOCl , NaClO_4) nous a conduit à écarter l'idée d'une utilisation catalytique du NaIO_4 . En effet, le potentiel standard d'oxydo-réduction du periodate est, dans chacun des cas, supérieur aux potentiels des autres espèces oxydantes (1,6V pour $\text{IO}_4^-/\text{IO}_3^-$ contre 1,44V pour $\text{HSO}_5^-/\text{HSO}_4^-$, 0,90V pour ClO^-/Cl^- , et 0,17V pour $\text{ClO}_4^-/\text{ClO}_3^-$). Nous avons ainsi décidé de nous tourner vers l'utilisation d'un autre système oxydant, mettant en jeu le permanganate de potassium en tant qu'oxydant, pour le clivage de double liaison d'acides gras.

1.2 – Oxydation en présence de permanganate de potassium

1.2.1 – KMnO_4 stœchiométrique ou en excès

Bien que cette réaction ait déjà été décrite dans la littérature, nous nous sommes tout d'abord intéressés à sa stœchiométrie qui est de 2,6 moles de KMnO_4 par mole d'alcène.⁶¹ Le bilan réactionnel ainsi que les équations de dismutation des manganates V et VI (Figure 44) permettent de confirmer cette stœchiométrie.

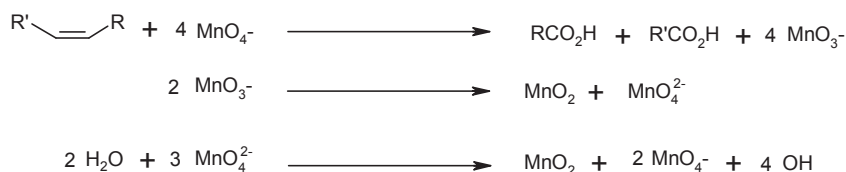
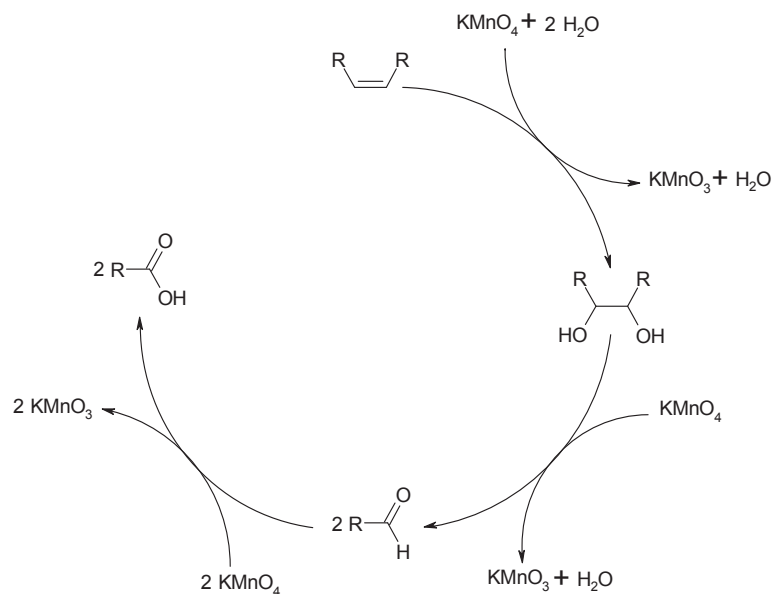


Figure 44 – Mécanisme réactionnel supposé et bilan de la réaction de clivage oxydant de double liaison en présence de permanganate de potassium

Pour le clivage oxydant en présence de permanganate de potassium en quantité stœchiométrique ou légèrement supérieure à la stœchiométrique, nous nous sommes appuyés sur les travaux de H. J. Gais.¹³⁰ Cette méthode nécessite l'utilisation de 3,15 équivalents de KMnO_4 par rapport à l'alcène. La réaction est effectuée à froid (0°C) pendant 4 heures dans une solution de permanganate à $1,75 \text{ mol.L}^{-1}$. Les produits de la réaction sont obtenus après acidification et extraction du milieu réactionnel.

Comme décrit précédemment, l'avancement et le résultat de la réaction sont observés et analysés par chromatographie gazeuse (colonne DB-FFAP, Agilent Technologies). Au bout de 4 heures de réaction, une conversion de 94 % de l'acide oléique et un mélange comprenant des rendements GC de respectivement 92 % et 68 % en acide pélargonique et en acide azélaïque ont été observés.

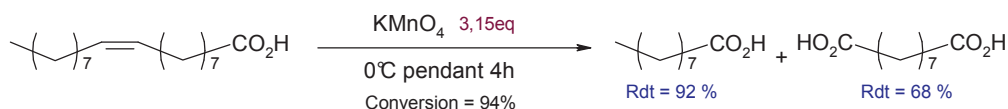


Figure 45 – Clivage oxydant de l'acide oléique en présence de permanganate de potassium en quantité stœchiométrique

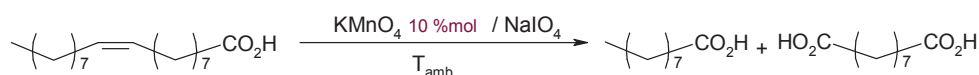
Cette réaction a été assez peu étudiée du fait de la grande quantité en permanganate de potassium nécessaire et de la forte production de MnO_2 que celle-ci engendre. En effet, le but de ce travail étant de trouver une alternative à l'ozonolyse, viable économiquement et environnementalement, l'emploi de ce métal de transition en aussi grosse quantité était difficilement envisageable. Nous avons donc cherché à diminuer cette quantité de permanganate de potassium afin de la rendre catalytique et, ainsi, de limiter la production de déchet.

1.2.2 – KMnO_4 catalytique

En se basant sur les travaux de Lemieux et Von Rudloff⁶⁴, nous avons, dans un premier temps, utilisé le permanganate de potassium en quantité catalytique associé au periodate de sodium en tant que co-oxydant et en présence d'une base.

Nous avons ainsi étudié différents paramètres (système de solvants, base, temps de réaction, quantité des réactifs) pour le clivage oxydant de l'acide oléique dans des conditions proches de celles de Lemieux et Von Rudloff (13,4 % molaire de KMnO_4 , 8 équivalents de NaIO_4 , K_2CO_3 afin d'obtenir un $\text{pH} \sim 7,7$).⁶⁴ Là encore, les résultats ont été analysés par GC sous forme acide (colonne DB-FFAP, Agilent Technologies) et les rendements sont basés sur les rendements en acide pélargonique (Tableau 13).

Tableau 13 – Résultats obtenus pour le clivage oxydant de l'acide oléique en présence de KMnO₄ catalytique et de NaIO₄



Entrée	NaIO ₄	Temps	Base(s)	Système de solvants	Conversion	Rendement GC $\text{-(CH}_2\text{)}_7\text{CO}_2\text{H}$
1	2 eq	4 h	K ₂ CO ₃ (2 eq)	H ₂ O	56 %	64 %
2	2 eq	12 h	K ₂ CO ₃ (2 eq)	H ₂ O/AcOEt	41 %	37 %
3	2 eq	15 h	Na ₂ CO ₃ /NaOH (solution tampon à pH=11)	H ₂ O	72 %	71 %
4	2 eq	24 h	Na ₂ CO ₃ /NaOH (solution tampon à pH=11)	H ₂ O/AcOEt	8 %	4 %
5	4,1 eq	72 h	-	H ₂ O/AcOEt	100 %	87 %

L'utilisation d'un système de solvants pour cette réaction semble être défavorable. En effet, en présence de 10 % de KMnO₄, 2 équivalents de NaIO₄ et 2 équivalents de K₂CO₃, 56 % de l'acide oléique est converti, après 4 heures de réaction en solution dans l'eau (entrée **1**, Tableau 13), alors que l'ajout d'acétate d'éthyle dans le milieu réactionnel fait chuté la conversion à 41 % en 12 heures (entrée **2**, Tableau 13). Les titres GC en acide pélargonique sont alors respectivement de 64 et 37 %.

La même constatation a pu être faite en utilisant une solution tamponnée à pH=11 en présence de Na₂CO₃ et de NaOH à la place du K₂CO₃ (entrée **3**, Tableau 13). En milieu aqueux, la conversion en acide oléique atteint 72 %, avec un rendement GC en acide pélargonique de 71 %, alors qu'en milieu biphasique (H₂O/AcOEt, entrée **4**, Tableau 13), la conversion n'est que de 8 %, avec un rendement GC en acide pélargonique de 4 %. En revanche, une conversion totale ainsi qu'un rendement GC de 87 % en acide pélargonique sont observés, au bout de 72 heures, lors de l'utilisation de 10 % de KMnO₄ et de 4,1 équivalents de periodate de sodium (entrée **5**, Tableau 13).

Une étude de la stœchiométrie de la réaction indique que la quantité minimum et nécessaire de NaIO₄ pour mener à bien le clivage de doubles liaisons en présence de permanganate de potassium catalytique est de 4 équivalents (Figure 46). Ce système oxydant rejoint le système RuCl₃/NaIO₄ développé par Sharpless (Figure 17, page 26). Cette stœchiométrie corrobore et valide les résultats obtenus précédemment (Tableau 13). En effet,

les réactions effectuées en présence de moins de 4 équivalents de periodate de sodium ne donnent pas de conversion totale alors qu'en présence de 4,1 équivalents de NaIO₄, la conversion de l'acide oléique est totale et le rendement en acide pèlargonique est satisfaisant (87 %).

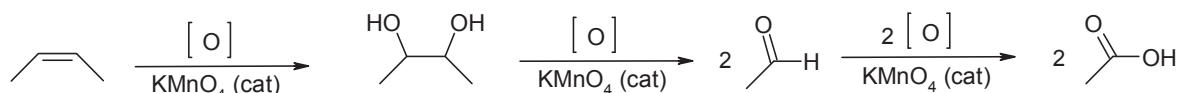


Figure 46 – Stœchiométrie de la réaction de clivage de doubles liaisons en présence de KMnO₄ catalytique et d'un co-oxydant (ici [O] = NaIO₄)

Malgré une conversion totale de l'acide oléique en présence de 10 % de KMnO₄ et de 4,1 équivalents de NaIO₄ en 72 heures, les conditions opératoires utilisées restent trop contraignantes pour un développement industriel. En effet, la quantité en permanganate de potassium est importante, le temps de réaction l'est tout autant. Comme pour la méthode de clivage avec le ruthénium, la quantité de periodate de sodium reste trop importante, ce qui nécessiterait, là encore, un retraitement des déchets. Nous avons donc cherché un autre co-oxydant du manganate V qui permettrait de régénérer *in situ* le permanganate et, ainsi, de diminuer réellement la quantité de KMnO₄ ainsi que la quantité de déchets issus de la réaction de clivage.

En faisant un parallèle entre les méthodes d'oxydations avec le ruthénium et celles faites avec le permanganate de potassium, tous deux en quantité catalytique, nous nous sommes aperçus que, dans les deux cas, le periodate de sodium est souvent utilisé en tant qu'oxydant. Nous avons ainsi cherché un autre oxydant du ruthénium, connu pour être utilisé dans le même type de réaction, afin de l'utiliser comme oxydant du permanganate de potassium.

Un des oxydants du ruthénium nous a paru intéressant du fait de sa nature, de sa faible toxicité et de son faible coût : il s'agit de l'hypochlorite de sodium, plus connu sous le nom de Javel ou eau de Javel.¹³¹⁻¹³⁴

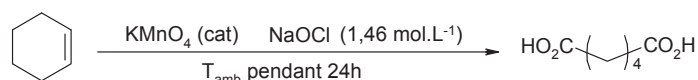
En se basant sur ces données, nous avons étudié le clivage de double liaison en présence de permanganate de potassium en quantité catalytique et d'hypochlorite de sodium. De plus, la valeur du potentiel d'oxydo-réduction du couple ClO⁻/Cl⁻ (0,90V) est supérieur à

la valeur du potentiel d'oxydo-réduction du couple $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}$ (0,564V), ce qui valide le pouvoir oxydant de l'hypochlorite de sodium sur le manganate.

Là encore, la stœchiométrie de la réaction est de 4 équivalents de NaOCl par alcène (Figure 46), en présence de permanganate de potassium catalytique. Nous avons cependant préféré travailler en excès d'hypochlorite de sodium, plus ou moins important, pour cette réaction de clivage de doubles liaisons.

Nous avons tout d'abord testé cette réaction sur le cyclohexène afin d'obtenir l'acide adipique (Tableau 14). Dans chacun des cas, les réactions sont effectuées à température ambiante et pendant 24 heures. Le solvant de la réaction est alors la solution d'hypochlorite de sodium.

Tableau 14 – Résultats obtenus pour le clivage du cyclohexène en présence de KMnO_4 catalytique et de Javel



Catalyseur (KMnO_4)	Solution de NaOCl (1,46 mol.L ⁻¹)	Conversion	Rendement isolé $\text{HO}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2\text{H}$
5 %mol	13,6 eq	100 %	Quantitatif ^a
5 %mol	5 eq	100 %	Quantitatif ^a

^a Pureté RMN > 99 %

Pour ces deux réactions, la quantité de permanganate de potassium a été fixée à 5 % molaire par rapport au cyclohexène. Un large excès d'hypochlorite de sodium (13,6 équivalents) nous a permis d'obtenir une conversion totale et, de façon quantitative, l'acide adipique. Nous avons ensuite diminué la quantité d'hypochlorite de sodium mis en jeu. Avec seulement 5 équivalents d'hypochlorite de sodium, la conversion du cyclohexène s'est avérée être, là encore, totale et l'acide adipique est obtenu comme unique produit de la réaction. Le clivage du cyclohexène en présence de KMnO_4 catalytique et d'hypochlorite de sodium permet donc de synthétiser, de façon quantitative, l'acide adipique.

Ces bons résultats nous ont encouragés à appliquer cette méthode de clivage sur l'oléate de butyle (Tableau 15) ainsi que sur l'acide oléique (Tableau 16) et l'oléate de méthyle (Tableau 17). Les résultats obtenus sont indiqués dans les tableaux ci-dessous.

Tableau 15 – Résultats obtenus pour le clivage de l'oléate de butyle

$$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{Bu} \xrightarrow[\text{T}_{\text{amb}}]{\text{KMnO}_4 \text{ (cat) / NaOCl 5eq}} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H} + \text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{Bu}$$

Catalyseur (KMnO ₄)	Temps	Conversion	Rendements GC	
			$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$	$\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{Bu}$
10 %mol	72 h	100 %	81 %	99 %
10 %mol	6 j	100 %	90 %	45 %
5 %mol	6 j	100 %	79 %	32 %
1 %mol	6 j	100 %	56 %	19 %

Dans chacun des cas ci-dessus, l'oléate de butyle est converti en intégralité en présence de permanganate de potassium à hauteur de 1 à 10 % molaire et en présence de 5 équivalents d'hypochlorite de sodium. Les rendements GC obtenus pour l'acide pélagonique et l'azélate de monobutyle sont supérieurs à 90 % en présence de 10 % molaire de KMnO₄ mais il est intéressant de noter qu'après plusieurs jours de réaction, la basicité du milieu réactionnel entraîne une saponification de l'ester butylique et donc, une diminution des rendements en azélate de monobutyle. De plus, les rendements en acide pélagonique diminuent progressivement au fur et à mesure que la quantité de permanganate de potassium diminue (de 79 à 56 % de rendement en présence de 5 à 1 % molaire de permanganate).

Bien que les temps de réaction soient assez longs, les résultats obtenus sur le clivage oxydant de l'oléate de butyle sont assez satisfaisants. Nous avons ainsi décidé de tester cette méthode sur l'acide oléique (Tableau 16).

Tableau 16 – Résultats obtenus pour le clivage de l'acide oléique

$$\begin{array}{c}
 \text{---}_7\text{---}=\text{---}_7\text{---CO}_2\text{H} \\
 \xrightarrow[\text{T}_{\text{amb}} \text{ pendant 24h}]{\text{KMnO}_4 / \text{NaOCl}} \\
 \text{---}_7\text{---CO}_2\text{H} + \text{HO}_2\text{C---}_7\text{---CO}_2\text{H}
 \end{array}$$

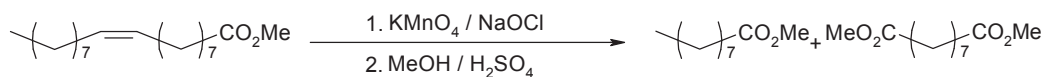
Entrée	Catalyseur (KMnO ₄)	Solution de NaOCl	Conversion	Rendements GC	
				$\text{---}_7\text{---CO}_2\text{H}$	$\text{HO}_2\text{C---}_7\text{---CO}_2\text{H}$
1	10 %mol	5 eq	100 %	37 %	28 %
2	5 %mol	5 eq	100 %	70 %	64 %
3	5 %mol	13 eq	100 %	30 %	20 %
4	1 %mol	13 eq	100 %	14 %	29 %

Deux premiers tests, effectués en parallèle, nous ont donnés des résultats surprenants. Ces deux tests mettaient en jeu les mêmes quantités d'acide oléique et d'hypochlorite de sodium (5 équivalents), le tout à température ambiante et durant 24 heures. La différence résidait dans la quantité de permanganate de potassium utilisée : 10 % molaire dans un cas (entrée 1) et 5 % molaire dans l'autre (entrée 2). En fin de réaction, la conversion en acide oléique est totale pour ces deux réactions mais les rendements GC observés sont très différents et contradictoires. En effet, en présence de 10 % molaire de permanganate de potassium, les acides azélaïque et pélargonique sont obtenus avec des rendements de, respectivement, 28 et 37 % alors qu'en présence de 5 % molaire de KMnO₄, ces deux produits de clivage sont obtenus avec des rendements de 70 %, pour l'acide pélargonique, et de 64 % pour l'acide azélaïque. Ces résultats, bien que contradictoires, nous ont poussé à réitérer la réaction ayant donné les meilleurs rendements, c'est-à-dire en présence de 5 % molaire de permanganate de potassium, mais en augmentant la quantité d'hypochlorite de sodium mise en jeu afin d'améliorer les rendements en acides carboxyliques. Ainsi, nous avons décidé de passer de 5 à 13 équivalents en hypochlorite de sodium (entrée 3). Après 24 heures de réaction, une conversion totale de l'acide oléique est observée mais les rendements en acides azélaïque et pélargonique ne sont que de 20 et 30 %. Un dernier essai effectué en présence de 1 % molaire de permanganate de potassium et 13 équivalents d'hypochlorite de sodium (entrée 4) nous a permis d'obtenir un meilleur rendement en acide azélaïque (29 %) mais, dans le cas de l'acide pélargonique, le rendement observé apparaît comme étant bien plus faible (14 %).

Ces résultats nous ont conduits à effectuer différents tests sur l'oléate de méthyle technique, pur à 75 %, composé moins onéreux (Tableau 17). Les esters méthyliques obtenus

après estérification ont été analysés par chromatographie gazeuse sur colonne DB 5 (J & W Scientific).

Tableau 17 – Résultats obtenus pour le clivage de l'oléate de méthyle



Entrée	Catalyseur (KMnO ₄)	Solution de NaOCl	Temps	Conversion	Rendements GC		
					$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{Me}$	$\text{MeO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{Me}$	$\text{HO}(\text{CH}_2)_7\text{CH}(\text{OH})(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{Me}$
1	10 %	16 eq	24 h	100 %	92 %	52 %	-
2	10 %	2 eq	24 h	56 %	1 %	3 %	18 %
3	5 %	6 eq	48 h	95 %	8 %	-	30 %
4	5 %	4 eq	4 j	100 %	7 %	15 %	13 %
5	5 %	4 eq	18 h	100 %	1,6 %	1,4 %	77 %

Dans un premier temps, nous avons effectué différents tests en présence de 10 % molaire de permanganate de potassium. L'emploi de 16 équivalents d'hypochlorite de sodium permet une conversion totale de l'oléate de méthyle en 24 heures (entrée 1, Tableau 17). Le pélargonate de méthyle et l'azélate de diméthyle sont observés avec des rendements GC de 92 et 52 %.

En présence de seulement 2 équivalents d'hypochlorite de sodium, la conversion de l'oléate de méthyle au bout de 24 heures de réaction n'est que de 56 % (entrée 2, Tableau 17) comme la stœchiométrie de la réaction pouvait le laisser supposer. Les rendements en produits de coupure sont alors plus faibles : 1 et 3 % en pélargonate de méthyle et azélate de diméthyle. Dans ces conditions, la formation de 9,10-dihydroxystéarate de méthyle à hauteur de 18 % a pu être observée.

Différents tests ont ensuite été effectués pour le clivage oxydant de l'oléate de méthyle en présence d'hypochlorite de sodium et de 5 % molaire de permanganate de potassium. En présence de 6 équivalents d'hypochlorite de sodium et après 48 heures de réaction (entrée 3, Tableau 17), 95 % de l'oléate de méthyle a été converti et le seul produit de coupure observé en GC est le pélargonate de méthyle, obtenu avec un rendement de 8 %. Cependant, un autre composé a pu être observé dans ces conditions : il s'agit du 9,10-dihydroxystéarate de méthyle, obtenu avec un rendement GC de 30 %.

En diminuant la quantité d'hypochlorite de sodium à 4 équivalents et en augmentant le temps de réaction (4 jours au lieu de 2), nous avons pu observer une conversion totale de

l'oléate de méthyle (entrée 4, Tableau 17). L'analyse GC a montré la présence de 7 % de pélargonate de méthyle, 15 % d'azélate de diméthyle et 13 % de 9,10-dihydroxystéarate de méthyle, le reste des composés n'ayant pas été identifiés. Dans ces mêmes conditions, après 18 heures de réaction (entrée 5, Tableau 17), le 9,10-dihydroxystéarate de méthyle est obtenu avec un rendement GC de 77 % alors que le pélargonate de méthyle et l'azélate de diméthyle sont obtenus, respectivement, avec des rendements de 1,6 et 1,4 %.

Les résultats obtenus pour le clivage de l'oléate de méthyle sont décevants. En effet, les meilleurs rendements en pélargonate de méthyle et azélate de diméthyle sont obtenus avec 10 % molaire en permanganate de potassium et 16 équivalents en Javel. Le milieu réactionnel est alors très dilué (0,1 M en KMnO_4 et 0,08 M en oléate) par rapport à ce qu'il est souhaitable dans le cas d'un développement industriel. Les nombreux tests effectués avec ce système ont indiqué une faible reproductibilité de la méthode. Par la suite, cette faible reproductibilité s'est avérée être due à la décomposition de la Javel et, ainsi, à la diminution de la concentration initiale en ion hypochlorite. La stœchiométrie de la réaction n'était alors plus respectée.

Les autres réactions étudiées pour le clivage oxydant de l'oléate de méthyle en présence de permanganate de potassium et d'hypochlorite de sodium ont permis d'obtenir majoritairement le diol de l'oléate, le 9,10-dihydroxystéarate de méthyle ce qui confirme le mécanisme supposé de la réaction.

Là encore, les résultats obtenus pour le clivage d'acide gras, ou de leurs dérivés, en présence de permanganate de potassium en quantité catalytique se sont avérés être insatisfaisants. Le manque de reproductibilité, la quantité encore trop importante de permanganate de potassium et le temps, trop long, de réaction sont des freins évidents pour un développement industriel. Ce procédé catalytique n'a donc pas été étudié d'avantage pour cette réaction.

1.3 – Conclusion

Nous avons testé différentes méthodes de clivage oxydant de doubles liaisons d'acide gras ou d'esters d'acide gras sans résultats probants.

La méthode développée par Sharpless nous a permis d'obtenir de bons résultats avec des conversions totales et des rendements en acide pélargonique de l'ordre de 80 %. L'utilisation de ruthénium au niveau industriel reste malgré tout problématique du fait de sa toxicité et de son coût, quant au periodate de sodium, le coût d'un éventuel retraitement est inenvisageable.

Comme nous l'avons déjà énoncé auparavant, le clivage de l'acide oléique ou de ses dérivés par le permanganate de potassium en quantité stœchiométrique est inconcevable à une échelle industrielle : la quantité de dioxyde de manganèse formé est très importante et le retraitement de ce déchet est complexe et coûteux. En présence d'un co-oxydant, que ce soit du periodate de sodium ou de l'hypochlorite de sodium, les résultats sont insatisfaisants. Les quantités de KMnO_4 restent élevées et l'apport en periodate est conséquent. Dans le cas de l'hypochlorite de sodium, un autre problème majeur apparaît dans la non reproductibilité de la méthode, celle-ci étant liée à l'instabilité de ce réactif.

Aux vues de ses résultats, nous avons décidé de changer d'approche et de passer par une voie de synthèse indirecte. Pour cela, dans une première étape, nous nous sommes attachés à effectuer une dihydroxylation sur différents composés et différents acides gras. Les diols ainsi obtenus sont ensuite clivés afin de parvenir aux acides carboxyliques correspondants.

2 – CLIVAGE OXYDANT DE DOUBLES LIAISONS EN DEUX ETAPES

Les différentes études menées au préalable au sein du laboratoire nous ont conduit à envisager le clivage oxydant de doubles liaisons d'acides gras *via* une synthèse en deux étapes : dans un premier temps, une dihydroxylation à l'aide du système $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{HCO}_2\text{H}$, suivie, dans un second temps, par un clivage oxydant du diol ainsi obtenu en présence de NaOCl . Cette méthode est en accord avec les objectifs fixés initialement qui étaient d'utiliser des oxydants industriels et de supprimer (voire limiter) l'utilisation de solvants toxiques, volatiles et inflammables. De plus, toutes ces réactions présentent l'avantage d'être effectuées à des températures inférieures à 40°C et sous pression atmosphérique.

2.1 – Dihydroxylation en présence de peroxyde d'hydrogène et d'acide formique

La dihydroxylation de l'acide oléique, ainsi que de différents composés organiques, a été effectuée en présence de peroxyde d'hydrogène et d'acide formique, comme décrit de nombreuses fois dans la littérature (Figure 47). Dans notre cas, nous nous sommes appuyés sur les travaux de Røebuck et Adkind.¹³⁵

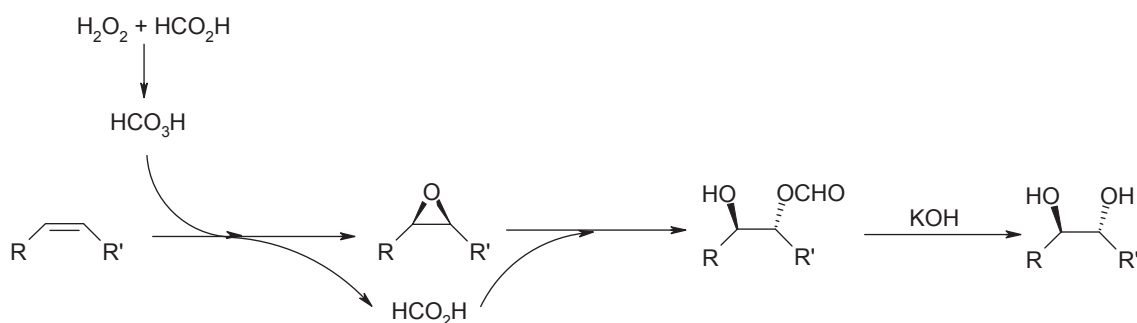


Figure 47 – Réaction de dihydroxylation de doubles liaisons en présence de peroxyde d'hydrogène et d'acide formique

2.1.1 – Résultats obtenus

Cette réaction de dihydroxylation de doubles liaisons a tout d'abord été appliquée au cyclohexène, composé étudié par Røebuck et Adkins¹³⁵, puis à différents substrats cycliques et aliphatiques comme indiqué dans le Tableau 18 ci-dessous.

Tableau 18 – Résultats obtenus pour la dihydroxylation d'alcènes cycliques et aliphatiques

Entrée	Produit de départ	Produit final	Conversion	Rendement isolé
1			100%	94 %
2			100%	90 % ^a
3			100%	46 % ^b
4			100%	15 %(<i>cis</i>) ^b 19 %(<i>trans</i>) ^b

^a Composé isolé par filtration
^b Composé purifié sur silice

Une conversion totale de chacun des substrats étudiés a pu être observée lors de leur dihydroxylation en présence d'eau oxygénée et d'acide formique.

Les synthèses du cyclohexanediol et du 5,6-décanediol ont donné de bons résultats. Le cyclohexanediol a été isolé de façon quasi quantitative (94 %, entrée 1, Tableau 18) et avec un rendement supérieur à celui annoncé par Rœbuck et Adkins (73%).

Par ailleurs, le 5,6-décanediol a été obtenu par filtration après traitement acide avec un rendement de 90 % (entrée 2, Tableau 18). Le reste de diol non isolé peut avoir été perdu en phase aqueuse.

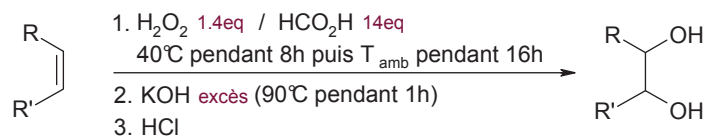
Le cyclopentanediol a, quant à lui, été obtenu qu'avec un rendement de 46 % après purification sur silice (entrée 3, Tableau 18). Dans le cas de la dihydroxylation du cyclooctène, après purification du brut réactionnel sur silice, nous avons isolé les deux isomères *cis* et *trans* avec des rendements respectifs de 15 et 19 % (entrée 4, Tableau 18), les autres produits formés au cours de la réaction n'ayant pas été analysés.

Les faibles rendements obtenus pour ces deux composés confirment les observations faites dans la littérature. En effet, pour cette même réaction, Owen et Smith ont obtenu le *trans*-cyclopentanediol avec un rendement de 60 %.¹³⁶ Dans le cas du cyclooctène, nous n'avons pas trouvé d'exemple de dihydroxylation en présence de peroxyde d'hydrogène et d'acide formique dans la littérature, ce qui peut laisser penser que cette voie d'accès au

cyclooctanediol est complexe. La synthèse du cyclooctanediol est généralement effectuée à l'aide d'osmium, de ruthénium ou de rhénium.¹³⁷⁻¹³⁹

Nous avons ensuite étudié la dihydroxylation de l'acide oléique et de son ester méthylique, ces deux composés ayant une pureté initiale allant de 75 à 99 % (Tableau 19).

Tableau 19 – Résultats obtenus pour la dihydroxylation de l'acide oléique ou de l'oléate de méthyle



Entrée	Produit de départ	Pureté initiale	Produit final	Conversion	Rendement	Pureté GC ^b
1		>99 %		100 %	Quantitatif	>99 %
2		88 %		100 %	Quantitatif (60 % ^a)	88 %
3		74 %		100 %	Quantitatif (35 % ^a)	74 %

^a Rendement isolé après recristallisation

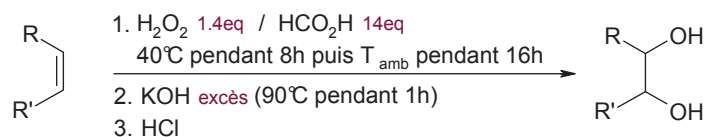
^b Pureté GC déterminée après estérification avec MeOH / H₂SO₄

A partir de l'acide oléique à 99 % de pureté, l'acide 9,10-dihydroxystéarique a été obtenu pur et de façon quantitative sous la forme d'une poudre blanche (entrée 1, Tableau 19). Lorsque l'acide oléique de départ est d'une pureté de 90 %, l'analyse GC du brut réactionnel, après estérification, indique la présence de l'acide 9,10-dihydroxystéarique à hauteur de 88 %, soit un rendement quantitatif en diol (entrée 2, Tableau 19). Dans ce dernier cas, le diol peut être obtenu pur par recristallisation dans l'éthanol ou dans l'hexane avec un rendement de 50 à 60 %.

La dihydroxylation de l'oléate de méthyle à 74 % a aussi donné de bons résultats (entrée 3, Tableau 19). En effet, l'analyse GC du brut réactionnel a révélé la présence de 74 % de 9,10-dihydroxystéarate de méthyle, les autres composés (stéarate de méthyle, palmitate de méthyle, ...) pouvant être utilisés comme étalons internes. L'étape de saponification en présence d'un excès de potasse permet ainsi d'obtenir l'acide 9,10-dihydroxystéarique, ce dernier pouvant être recristallisé comme indiqué précédemment avec un rendement de 35 %.

Nous nous sommes alors intéressés à la dihydroxylation de différents acides gras, mono- ou poly-insaturés, de pureté allant de 60 à 99 % (Tableau 20).

Tableau 20 – Résultats obtenus pour la dihydroxylation d'acides gras



Entrée	Produit de départ	Pureté initiale	Produit final	Conversion	Rendement	Rendement isolé
1		99 %		100 %	Quantitatif	20 % ^a
2		65 %		100 %	Quantitatif	Quantitatif ^b
3		90 %		100 %	Quantitatif	Quantitatif ^b
4		80 %		100 %	Quantitatif	20 % ^a

^a Rendement isolé après recristallisation

^b Produit obtenu pur par filtration

Dans le cas de l'acide linoléique, une conversion totale est obtenue. Cependant, le brut réactionnel n'apparaît pas sous la forme d'une poudre, comme espéré (entrée 1, Tableau 20). Cela peut être dû à la présence de nombreux diastéréoisomères (16 stéréoisomères possibles) ainsi que les différentes liaisons intramoléculaires pouvant se former entre ces composés. Nous avons ainsi cherché à recristalliser le tétraol afin d'analyser le composé pur. Après recristallisation dans l'éthanol, nous avons ainsi obtenu un tétraol pur avec un rendement de 20 %.

Dans le cas de l'acide 9-octadécènedioïque pur à 65 %, l'acidification du milieu réactionnel, après l'étape de saponification à chaud, a entraîné la précipitation de l'acide 9,10-dihydroxyoctadécènedioïque uniquement (entrée 2, Tableau 20). Ce composé est alors obtenu pur par filtration, sous la forme d'une poudre blanche, avec un rendement massique de 65 %, soit avec un rendement quantitatif par rapport à la pureté initiale de l'acide 9-octadécènedioïque.

Le même phénomène a été observé pour la dihydroxylation de l'acide érucique d'une pureté de 90 % en présence d'acide formique et de peroxyde d'hydrogène (entrée **3**, Tableau 20). L'acide 13,14-dihydroxydocosanoïque a été obtenu pur par filtration, sous la forme d'une poudre blanche, après précipitation de ce dernier lors de l'acidification du milieu réactionnel.

Un dernier acide gras a ensuite été testé. Il s'agit de l'acide ricinoléique pur à 80 %. Cet acide gras comporte une fonction hydroxy en β de la double liaison ce qui entraîne la synthèse d'un 1,2,4-triol après dihydroxylation de la double liaison (entrée **4**, Tableau 20). L'analyse du brut réactionnel a montré une conversion totale de l'acide ricinoléique. Nous avons ensuite recristallisé le triol obtenu afin de caractériser le composé pur. Après avoir testé différents solvants de recristallisation (EtOH, Hexane, AcOEt, ...), l'acétone s'est avérée être le solvant le plus efficace ce qui nous a permis d'isoler l'acide 9,10,12-trihydroxyoctadécanoïque avec un rendement de 20 %.

Les résultats obtenus pour la dihydroxylation des acides gras avec le système H_2O_2 / HCO_2H sont satisfaisants. Les rendements sont quantitatifs dans chacun des cas (déterminés par analyse GC/MS du brut réactionnel après estérification ou par analyse RMN pour les diols isolés par filtration) et les diols ainsi synthétisés peuvent être obtenus purs par recristallisation dans différents solvants (AcOEt, acétone, EtOH, hexane, ...). De plus, l'analyse des diols purs montre la présence d'un seul diastéréoisomère, même dans le cas du tétraol de l'acide linoléique (Annexe 2).

D'une façon plus surprenante, nous avons pu obtenir les acides 13,14-dihydroxydocosanoïque et 9,10-dihydroxyoctadécanedioïque par filtration. En effet, l'acidification de la phase aqueuse après l'étape de saponification a entraîné la précipitation de ces deux acides sous la forme de poudres blanches. Cette purification inattendue des diols de ces deux acides gras nous a ainsi permis de ne pas utiliser de solvant d'extraction.

De plus, dès lors que cette réaction de dihydroxylation en présence d'acide formique et de peroxyde d'hydrogène est effectuée sur plus d'une vingtaine de grammes de produits de départ, l'extraction des composés organiques ne nécessite plus l'emploi de solvant. En effet, la phase organique, huileuse, est facilement séparable de la phase aqueuse acide par simple décantation à chaud. Cet aspect de la méthode de synthèse de diols, triols ou tétraols, est un atout intéressant dans l'éventualité d'un développement industriel.

Au niveau du laboratoire, cette méthode a été effectuée à l'échelle du kilogramme sur l'oléate de méthyle à 75 % de pureté par Sophie Sambou M'Ban et est actuellement étudiée

dans des réacteurs de 5 et 20 litres dans l'usine de la société Novance basée à Compiègne. Les résultats obtenus pour un développement à une telle échelle sont très encourageants puisque la conversion de l'oléate de méthyle est, là aussi, totale, et les analyses des bruts réactionnels attestent de bons rendements en 9,10-dihydroxystéarate de méthyle.¹⁴⁰ L'étude de la dihydroxylation des acides linoléique et érucique a également débuté au sein de l'usine, et, là encore, les premiers résultats attestent du bon déroulement de ce procédé de dihydroxylation.

Parallèlement à l'étude de la dihydroxylation d'acides gras, nous avons souhaité valider l'efficacité de cette méthode directement sur les triglycérides, et en particulier, sur l'huile de tournesol oléique ayant une teneur en acide oléique de l'ordre de 87%.

Pour cela, nous avons cherché à obtenir directement l'acide 9,10-dihydroxystéarique à partir de l'huile de tournesol (Figure 48). Pour cela, lors de l'étape de saponification à chaud, un très large excès de potasse a été utilisé, nous permettant ainsi d'obtenir l'acide 9,10-dihydroxystéarique mais aussi, dans le même temps, de saponifier le triglycéride et de libérer le glycérol. Après plusieurs lavages par une solution aqueuse acide, la quasi totalité du glycérol est éliminé (93 %), nous donnant accès au composé escompté.

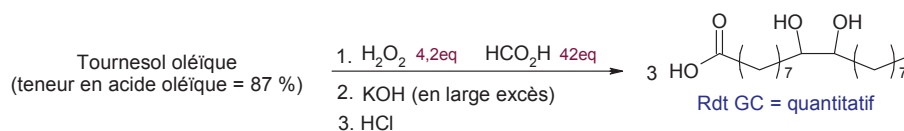


Figure 48 – Synthèse de l'acide 9,10-dihydroxystéarique à partir d'huile de tournesol oléique (Rendement déterminé après estérification en présence de MeOH / H₂SO₄)

Ce procédé de dihydroxylation de doubles liaisons peut ainsi être appliqué directement aux huiles brutes en vue de l'obtention d'acides gras dihydroxylés.

2.1.2 – Avantages de cette méthode pour des acides gras de pureté industrielle

Les acides gras utilisés au niveau industriel sont souvent de pureté dite "technique", c'est-à-dire d'une pureté d'environ 70-80 % pouvant descendre jusqu'à 45-50 % pour l'acide linoléique. L'accès à des acides gras commerciaux d'une pureté supérieure à 99 % a un coût

très élevé : 60 euros pour 5 g d'acide oléique à 99 % contre 37 euros pour 1 kg d'acide oléique de pureté technique (90 %)¹⁴¹.

La dihydroxylation des acides gras permet d'obtenir les diols correspondants purs soit par filtration, lorsque ceux-ci précipitent, comme le diol de l'acide érucique et celui de l'acide octadécanedioïque, soit par recristallisation, cas le plus général.

L'accès à ces composés dihydroxylés purs peut permettre de resynthétiser les acides gras insaturés de départ par dédihydroxylation et ainsi donner accès à des acides gras purs, souvent difficiles à obtenir par les techniques habituelles de distillation. De plus, ce sont des matières premières potentielles « pures » pour de multiples applications compte tenu de leur multi-fonctionnalité (Figure 49).

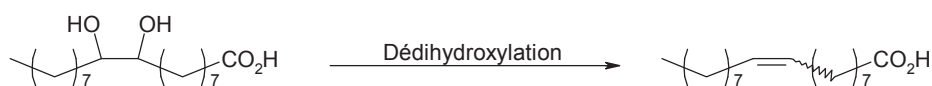


Figure 49 – Dédihydroxylation de l'acide 9,10-dihydroxystéarique en vue de l'obtention de l'acide oléique à haut degré de pureté

Diverses méthodes de déshydratation de diols vicinaux ont été décrites dans la littérature. M. Ando a étudié cette réaction sur différents composés en présence de formate de triméthyle et d'acide *p*-toluènesulfonique ou de pyridinium *p*-toluènesulfonate, qui forment un composé 2-méthoxy-1,3-dioxolane lequel réagit ensuite avec de l'anhydride acétique pour donner l'alcène désiré.¹⁴² R. P. Sharma, quant à lui, s'est intéressé au système iodure de sodium / chlorotriméthylsilane afin de convertir des diols vicinaux de configuration *cis* et *trans* en oléfine.¹⁴³ Ces deux systèmes permettent ainsi de synthétiser des alcènes avec des rendements compris entre 80 et 98 %. L'utilisation de méthodes similaires peut être envisagée pour la synthèse d'acides gras avec un haut degré de pureté.

La dihydroxylation de doubles liaisons par le système H₂O₂ / HCO₂H apparaît comme étant une méthode efficace et reproductible. Les rendements obtenus sont élevés et la conversion des substrats est totale. Elle présente entre autre l'avantage de ne nécessiter ni solvant organique ni de sel toxique. L'unique problème rencontré à ce jour concerne les synthèses du tétraol et du triol, issus respectivement des acides linoléique et ricinoléique. En effet, une perte de masse significative est observée lors de leur recristallisation.

La seconde étape de notre stratégie de synthèse est le clivage oxydant de ces diols vicinaux.

2.2 – Clivage oxydant en présence d'hypochlorite de sodium

Comme indiqué précédemment, de nombreuses techniques sont connues pour le clivage de diols vicinaux donnant accès aux acides carboxyliques correspondants. Lors de notre étude, nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux travaux de S.A. Miller.¹¹³

2.2.1 – Clivage de diols par le système NiCl₂ / NaOCl

En milieu basique, le nickel est oxydé en peroxyde de nickel, de forme Ni_x(OH)_yO_z.nH₂O, et précipite.¹⁴⁴ Ce composé a été souvent utilisé en tant qu'oxydant lors de réactions chimiques et, plus spécifiquement, en tant qu'oxydant pour le clivage de diols vicinaux.^{145, 146} Dans leur revue de 1975, Georges et Balachandran, reportent le clivage de l'hydrobenzoïne et du 1-phenyle-1,2-éthanediol en présence de peroxyde de nickel en milieu basique (NaOH).¹⁴⁶ Avec ce procédé, l'acide benzoïque est obtenu en fin de réaction avec un rendement de 97 et 92 % (Figure 50).

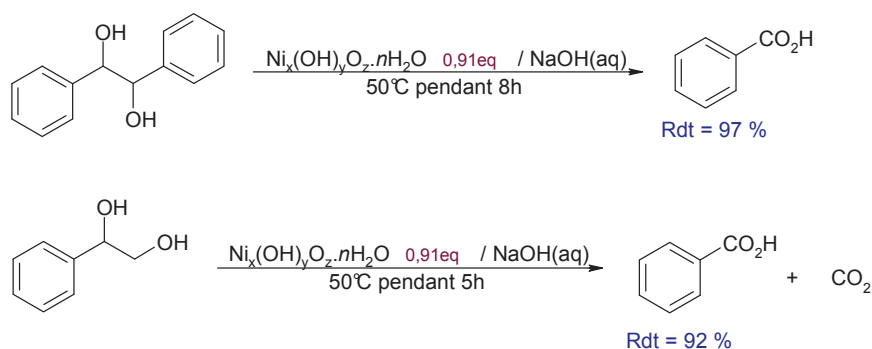


Figure 50 – Clivage de diols vicinaux en présence de peroxyde de nickel en milieu basique¹⁴⁶

S.A. Miller *et al* se sont basés sur ces observations afin d'effectuer le clivage du cyclohexanediol en présence de NiCl₂ et d'une solution d'hypochlorite de sodium.¹¹³ Le clivage du cyclohexanediol est alors réalisé en présence de 2,5 %mol de NiCl₂ et de 5

équivalents de NaOCl, le tout en solution dans du CH₂Cl₂. Le milieu réactionnel biphasique est agité à température ambiante jusqu'à constatation d'une exothermie et de la décoloration du milieu. Ces observations semblent indiquer le début, à proprement dit, de la réaction (exothermie) et la consommation des ions hypochlorite (décoloration).

Une fois la réaction terminée, le traitement effectué afin de récupérer les produits de coupure est le même que pour la réaction en présence de KMnO₄ et de NaOCl : acidification avec HCl concentré et extraction à froid avec AcOEt.

Dans un premier temps, nous avons reproduit cette expérience sur le cyclohexanediol et nous avons ensuite diminué la quantité de métal (Tableau 21). L'eau de Javel utilisée est une Javel commerciale à 9,6 % de chlore actif, soit une concentration de 1,3 mol.L⁻¹ en ion ClO⁻.

Tableau 21 – Optimisation des conditions réactionnelles pour le clivage oxydant du cyclohexanediol en présence de NiCl₂ et de NaOCl

Quantité de NiCl ₂	Début d'exothermie	Conversion	Rendement
2,5 %mol	30 min	100 %	Quantitatif
1 %mol	30 min	100 %	Quantitatif
0,1 %mol	1 h	100 %	Quantitatif
0,01 %mol	3 h	100 %	Quantitatif
0,001 %mol	4 h	100 %	Quantitatif

Les résultats obtenus pour le clivage du cyclohexanediol en présence de NiCl₂ et de NaOCl sont satisfaisants. En effet, en diminuant la quantité de NiCl₂ dans le milieu réactionnel jusqu'à 10 ppm, la conversion du cyclohexanediol en acide adipique est totale. Dans chacune des expériences, l'exothermie et la décoloration du milieu sont observées et les rendements en acide adipique sont quantitatifs. De plus, nous avons pu observer une influence de la quantité de nickel sur le temps de réaction.

Ces bons résultats nous ont encouragés à appliquer cette méthode sur l'acide 9,10-dihydroxystéarique afin d'obtenir les acides azélaïque et pélargonique. Là aussi, nous avons cherché à diminuer la quantité en NiCl₂ (Tableau 22).

Tableau 22 – Optimisation des conditions réactionnelles pour le clivage oxydant de l'acide 9,10-dihydroxystéarique en présence de NiCl₂ et de NaOCl

Entrée	Quantité de NiCl ₂	Temps de réaction	Conversion	Rendements GC	
				CO ₂ Me	MeO ₂ C CO ₂ Me
1	2,5 %mol	5 min	100 %	37 %	80 %
2	1 %mol	5 min	100 %	71 %	61 %
3	0,001 %mol	5 min	100 %	71 %	80 %

Dans le cas du clivage de l'acide 9,10-dihydroxystéarique, les phénomènes d'exothermie et de décoloration ont été observés au bout de seulement 5 min dans chacun des essais effectués. En présence de 2,5 % molaire de NiCl₂, les rendements GC en pèlargonate de méthyle et en azélate de diméthyle sont, respectivement, de 37 et 80 % (entrée **1**, Tableau 22). Lors de l'ajout de 1 % molaire de NiCl₂, les rendements GC pour ces produits de coupure sont de 71 et 61 % (entrée **2**, Tableau 22), alors qu'en présence de 1 ppm de nickel, les rendements en pèlargonate de méthyle et en azélate de diméthyle sont de 71 et 80 % (entrée **3**, Tableau 22). Ainsi, nous avons pu remarquer que, d'une manière générale, les rendements en produits de clivage de l'acide 9,10-dihydroxystéarique en présence d'hypochlorite de sodium et de NiCl₂ sont de l'ordre de 70 à 80 %.

Que ce soit dans le cas du cyclohexanediol ou de l'acide 9,10-dihydroxystéarique, les résultats obtenus pour le clivage en présence de NiCl₂ et de NaOCl sont très bons.

Aux vues des résultats obtenus, et notamment au fait que seul 1 ppm de NiCl₂ suffise pour mener à bien la réaction de clivage oxydant de diols vicinaux, nous avons voulu vérifier si en présence de Javel seule, le(s) acide(s) souhaité(s) pouvai(en)t être obtenu(s).

2.2.2 – Clivage oxydant en présence de Javel seule

Dans un premier temps, nous avons étudié la réaction de clivage du cyclohexanediol en présence de Javel seule. Celui-ci est mis en solution avec 5 équivalents d'eau de Javel

commerciale à 9,6 % de chlore actif (soit une concentration en ion ClO^- de $1,3 \text{ mol.L}^{-1}$) (Figure 51).

Après 3 heures d'agitation magnétique à température ambiante, la réaction devient exothermique (environ 60°C) et le milieu réactionnel se décolore ce qui correspond aux observations faites lors de la réaction de clivage en présence de NiCl_2 .

Une fois la réaction traitée et le produit récupéré, une analyse RMN (^1H , ^{13}C) nous a permis de constater que le seul produit obtenu était bien l'acide adipique attendu. La Javel commerciale seule permet donc de cliver le cyclohexanediol en acide adipique.



Figure 51 – Clivage du cyclohexanediol par une solution d'hypochlorite de sodium commerciale

S'agissant d'une eau de Javel « grand public » pouvant contenir des impuretés métalliques, nous avons réalisé la même réaction avec une eau de Javel à 13 % (soit une concentration en ion ClO^- de $2,2 \text{ mol.L}^{-1}$) commercialisée Acros Organics[®].

Les mêmes observations ont alors été constatées : exothermie et décoloration après environ 3 heures d'agitation magnétique à température ambiante. L'analyse RMN (^1H , ^{13}C) a confirmé le clivage du cyclohexanediol en acide adipique par la Javel à 13 % de chez Acros Organics[®].

Cette réaction de clivage oxydant de diols vicinaux en présence de NaOCl seul a été récemment étudiée par J.M. Khurana.¹⁴⁷ Les diols utilisés pour cette étude comprennent un alcool primaire et sont, pour la plupart, conjugués avec un cycle aromatique. Les réactions sont effectuées à température ambiante avec 20 équivalents de NaOCl par rapport au diol et en solution dans l'acétonitrile (CH_3CN). Le mécanisme de cette réaction, proposé par Khurana, est présenté ci-dessous (Figure 52). Cependant, une étude ultérieure nous a permis d'invalider ce mécanisme (cf. Chapitre 3).

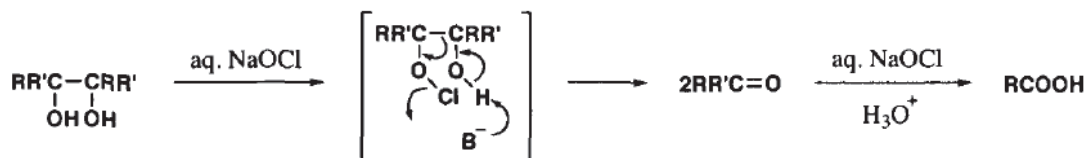


Figure 52 – Mécanisme proposé par Khurana pour le clivage oxydant de diols vicinaux en présence d'hypochlorite de sodium¹⁴⁷

La stœchiométrie de la réaction est de 3 moles d'ions ClO^- par mole de diol (Figure 53). Nous avons alors pu vérifier que 3 moles de NaOCl suffisaient pour mener à bien le clivage oxydant du cyclohexanediol et que l'ajout de solvant organique n'était pas nécessaire contrairement à ce qu'a décrit J.M. Khurana.

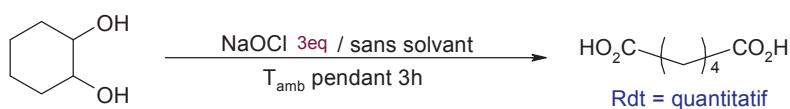


Figure 53 – Clivage oxydant du cyclohexanediol en présence de 3 équivalents d'hypochlorite de sodium

Aux vues des bons résultats obtenus pour le clivage du cyclohexanediol, nous avons décidé d'appliquer cette méthode aux autres diols synthétisés précédemment.

Avant chaque réaction, la solution d'hypochlorite de sodium est dosée afin de s'assurer que la stœchiométrie de la réaction est respectée. Le mode opératoire pour le clivage de diols en présence de Javel est identique quelque soit le substrat étudié.

La concentration de la Javel utilisée est déterminée par un dosage en retour avec une solution de KI et une solution de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, toutes deux de concentration connue.¹⁴⁸ Le dosage de la Javel permet alors de connaître exactement la quantité d'ions hypochlorite ClO^- mise en jeu. Une fois la concentration en ions hypochlorite connue, le clivage du diol peut être effectué.

Le diol est additionné en une seule fois à la solution d'hypochlorite de sodium (3,15 moles d'ion hypochlorite par mole de diol). La réaction se fait alors à température ambiante pendant une durée d'environ 4 heures et son avancement peut être contrôlé par CCM. Le milieu réactionnel est ensuite acidifié par l'ajout d'acide chlorhydrique (37 %) et le(s)

produit(s) de clivage est(ont) isolé(s) par extraction. Pour certains substrats, une estérification dans du méthanol en présence d'une quantité catalytique d'acide sulfurique est nécessaire afin de pouvoir déterminer par analyse GC/MS les différents produits de coupure.

Les résultats obtenus à partir des composés cycliques et aliphatiques purs sont indiqués dans le Tableau 23 ci-dessous.

Tableau 23 – Résultats obtenus pour le clivage de différents diols cycliques et aliphatiques en présence de 3,15 équivalents de Javel

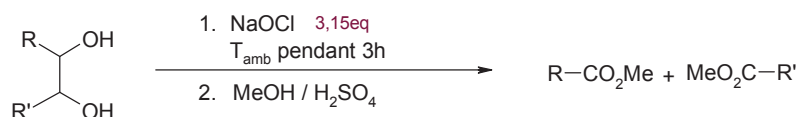
$$\begin{array}{c} \text{R}-\text{CH}(\text{OH}) \\ | \\ \text{R}'-\text{CH}(\text{OH}) \end{array} \xrightarrow[\text{T}_{\text{amb}} \text{ pendant } 3\text{h}]{\text{NaOCl } 3,15\text{eq}} \text{R}-\text{CO}_2\text{H} + \text{HO}_2\text{C}-\text{R}'$$

Entrée	Produit de départ	Produit de clivage	Conversion	Rendements isolés
1		$\text{HO}_2\text{C}-\text{(CH}_2\text{)}_4\text{-CO}_2\text{H}$	100 %	Quantitatif
2		$\text{HO}_2\text{C}-\text{(CH}_2\text{)}_3\text{-CO}_2\text{H}$	100 %	Quantitatif
3		$\text{HO}_2\text{C}-\text{(CH}_2\text{)}_6\text{-CO}_2\text{H}$	100 %	Quantitatif
4		$\text{(CH}_2\text{)}_3\text{-CO}_2\text{H}$	100 %	87 %

Dans le cas des diols cycliques (entrées **1**, **2**, **3**, Tableau 23), une conversion totale a pu être observée et les acides adipique, glutarique et subérique ont été obtenus de façon quantitative. Le clivage oxydant du 5,6-décanediol a permis de synthétiser l'acide valérique. Ce dernier a été obtenu pur avec un rendement massique de 87 % (entrée, **4**, Tableau 23). Cette perte en masse peut s'expliquer par la solubilité de l'acide valérique en phase aqueuse, qui est de 33 g.L⁻¹.

Nous avons ensuite appliqué cette méthode de clivage de diols en présence d'hypochlorite de sodium aux différents diols issus des acides gras. Chaque diol est utilisé pur (Tableau 24).

Tableau 24 – Résultats obtenus pour le clivage de différents diols issus d'acides gras en présence de 3,15 équivalents de Javel



Entrée	Produit de départ	Produit(s) de clivage	Conversion	Rendements GC
1			100 %	Quantitatif
				Quantitatif
2			100 %	Quantitatif
				Quantitatif
3			100 %	Quantitatif
4			100 %	Quantitatif
				Quantitatif
5			100 %	Quantitatif
				40 %
				60 %

Le clivage de l'acide 9,10-dihydroxystéarique en présence de 3,15 équivalents d'hypochlorite de sodium permet une conversion totale du diol en acides azélaïque et pélargonique (entrée **1**, Tableau 24). Ces deux composés sont obtenus avec des rendements quantitatifs et ont pu être analysés par GC/MS après estérification en présence de méthanol et d'acide sulfurique.

Dans le cas du clivage de l'acide 9,10,12,13-tetrahydroxystéarique, les produits de coupure ont été obtenus avec un rendement en masse de 74 %. Après estérification et analyse GC, nous avons pu observer que seuls les acides azélaïque et caproïque avaient été isolés de façon quantitative après extraction liquide-liquide (entrée **2**, Tableau 24). L'acide malonique étant un composé très soluble dans l'eau (1500 g.L⁻¹), celui-ci reste en phase aqueuse diminuant ainsi le rendement en masse. Ce composé peut également être dégradé par la solution d'hypochlorite.

Le clivage de l'acide 9,10-dihydroxyoctadécanedioïque nous a permis d'obtenir l'acide azélaïque pur de façon quantitative (entrée **3**, Tableau 24).

Dans le cas du clivage de l'acide 13,14-dihydroxydocosanoïque, après clivage en présence d'hypochlorite de sodium et estérification, l'analyse GC/MS a montré la présence des acides pélargonique et brassylique ainsi que la conversion totale du diol de départ (entrée **4**, Tableau 24). Là aussi, les produits de coupure ont été obtenus avec des rendements quantitatifs.

Le dernier substrat étudié est l'acide 9,10,12-trihydroxystéarique (entrée **5**, Tableau 24). Dans ce cas, une analyse GC/MS du brut réactionnel après estérification nous a indiqué la présence d'acide azélaïque (rendement quantitatif) ainsi qu'un mélange de β -hydroxyacide et de β -cétoacide (avec un rapport 2 / 3). La présence du β -cétoacide est due au léger excès d'hypochlorite de sodium qui entraîne l'oxydation de la fonction hydroxy en β de la double liaison initiale.

Pour chacun des substrats testés, la conversion est totale. De plus, les produits de clivages sont obtenus quantitativement (sauf problèmes d'isolement dû à la solubilité des produits).

Ces réactions ont été effectuées à partir de diols purs mais peuvent aussi bien être réalisées à partir du brut réactionnel obtenu après l'étape de dihydroxylation. Une analyse GC après estérification permet de constater le clivage total du diol, même en présence de sous-produits (Figure 54).

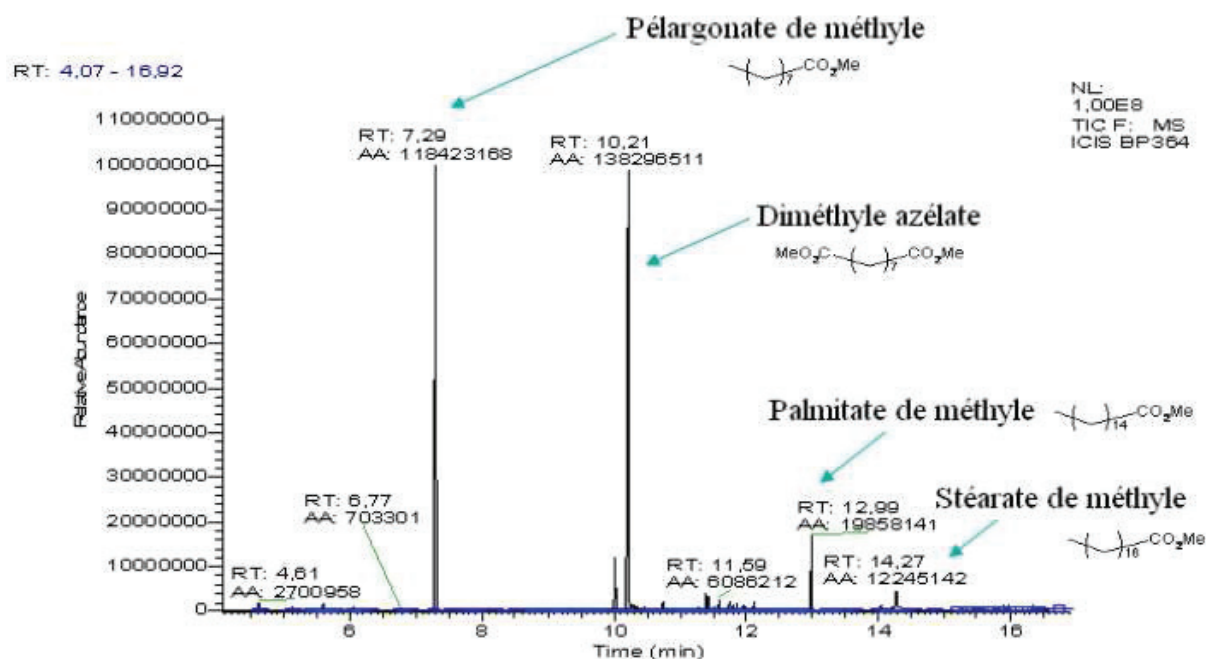


Figure 54 – Spectre GC après clivage en deux étapes de l'oléate de méthyle à 75 % pureté (Analyse du brut réactionnel après estérification)

Une telle analyse du brut réactionnel permet, d'une part, de vérifier la conversion totale du diol, et d'autre part, par comparaison avec le palmitate de méthyle et le stéarate de méthyle initialement présents, d'observer le maintien du ratio entre le ou les produits escomptés et ces deux esters gras saturés.

Le clivage oxydant de diols vicinaux en présence d'une quantité stœchiométrique d'hypochlorite de sodium apparaît comme étant une méthode efficace et reproductible. Les rendements obtenus sont élevés et la conversion des substrats est totale. Cette méthode présente comme avantage, tout comme pour l'étape de dihydroxylation, de ne nécessiter ni solvant organique ni métal.

3 – RECUPERATION DES PRODUITS ISSUS DU CLIVAGE OXYDANT DE DOUBLES LIAISONS

3.1 – Récupération par distillation sous pression réduite

Lors de la coupure oxydante de l'acide oléique ou de son ester méthylique, deux produits sont formés : l'acide pélargonique et l'acide azélaïque (ou son mono-ester méthylique). La technique la plus fréquemment utilisée afin de séparer ces deux composés est la distillation sous vide de leurs esters gras.

Nous avons donc voulu séparer les esters méthyliques issus du clivage oxydant de l'oléate de méthyle (à 75 % de pureté) par distillation sous vide (P~30 mmHg).

Une fraction de 5 grammes du brut réactionnel a été distillée. Seuls 32% de pélargonate et 18% d'azélate ont été isolés. Environ 50% en masse de la fraction de départ n'est pas distillée. L'analyse du résidu de distillation montre qu'il reste de l'azélate et du pélargonate mais aussi qu'il y a formation *in situ* de dimères ou d'oligomères, probablement à cause d'une température de distillation trop élevée (Figure 55).

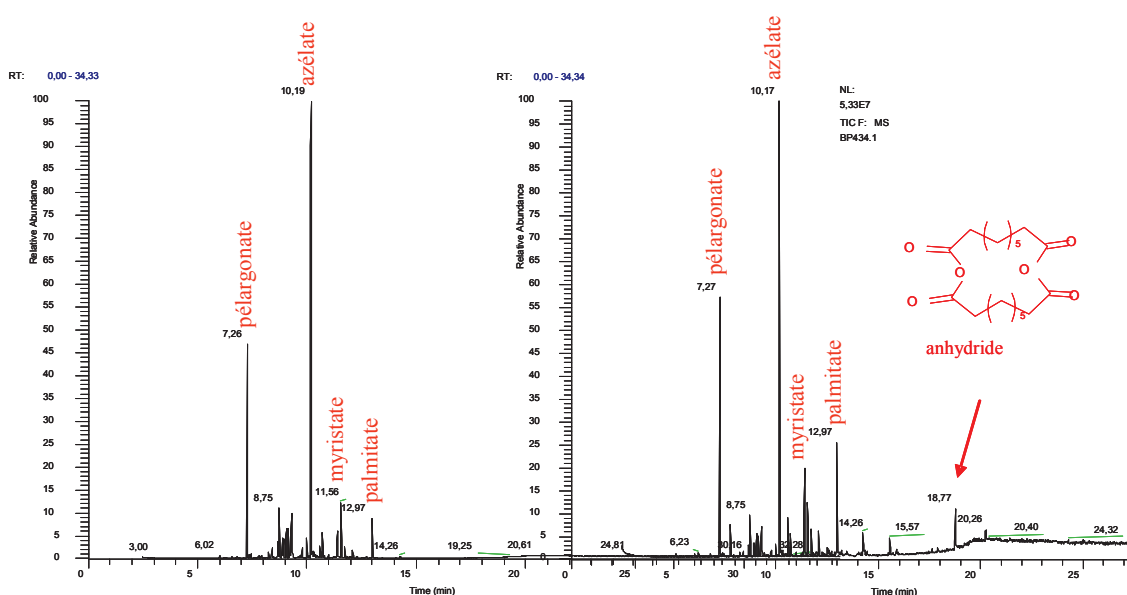


Figure 55 – Analyse GC/MS du brut réactionnel avant distillation (à gauche) et du résidu de distillation (à droite)

Cette technique de séparation des produits issus de la coupure oxydante de l'oléate de méthyle ne s'est pas avérée concluante. La quantité de brut réactionnel mise en jeu au départ n'est probablement pas suffisante aux vues du matériel dont nous disposons au laboratoire et la pression donnée, bien que compatible avec des appareillages volumineux, est trop faible pour une telle utilisation.

Cette technique étant au point au niveau industriel, nous ne nous sommes pas attardés sur ces problèmes de distillation et nous avons préféré nous intéresser à une autre technique de récupération des produits de coupure.

3.2 – Récupération grâce à des résines échangeuses d'ions

Les acides carboxyliques obtenus après clivage en présence de Javel sont présents dans le milieu sous forme de sel de sodium. En présence d'une résine dont le contre-ion est un HO^- , il y a échange entre l'ion carboxylate (COO^-) et l'ion HO^- et les produits de coupure s'échangent sur la résine.

Les produits de coupure sont alors récupérés par acidification en présence d'une quantité stœchiométrique d'acide chlorhydrique (échange $\text{COO}^- / \text{Cl}^-$). La résine est ensuite régénérée en présence de soude (Figure 56).

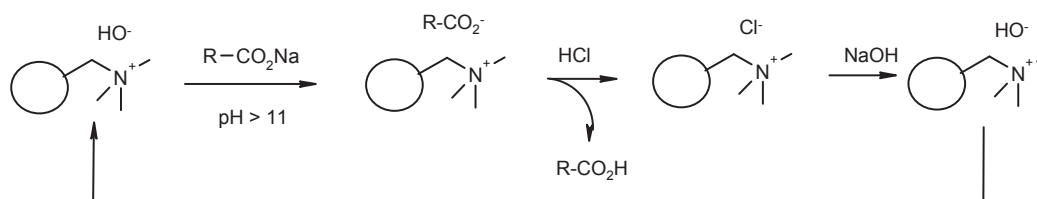
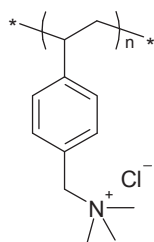


Figure 56 – Principe de l'extraction sur résines échangeuses d'ions

La résine utilisée est de l'Amberjet 4200 Cl de chez Rohm and Haas® dont les caractéristiques sont données ci-après (Figure 57).



Taille des particules	
Coefficient d'uniformité	≤1,25
Moyenne harmonique	600 à 800 μm
Contenance en particules fines	<0,425 mm : 0,5 % max

Figure 57 – Résine Amberjet 4200 Cl de chez Rohm and Haas®

Avant d'utiliser la résine pour extraire les produits issus de la coupure oxydante, cette dernière doit être conditionnée. Pour cela, elle est tout d'abord rincée à l'eau déminéralisée et dégazée, puis lavée avec une solution aqueuse de NaOH et, enfin, à nouveau rincée avec de l'eau dégazée. A aucun moment la résine ne doit entrer en contact avec l'air libre au risque de voir la résine se carbonater.

La quantité de sites actifs est ensuite déterminée par un dosage en retour avec une solution d'acide chlorhydrique de concentration connue. La concentration en sites actifs déterminée est alors de $4.10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}$ de résine humide (soit $16,7.10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}$ de résine sèche).

L'acide 9,10-dihydroxyoctadécanedioïque a été utilisé comme modèle afin d'effectuer les tests de récupération des produits de coupure. Après réaction entre le diol et la Javel, le milieu réactionnel est mis en contact avec différentes quantités de résine, allant de 1 à 1,5 moles d'ion HO^- par mole de produit de coupure, soit, dans notre cas, l'acide azélaïque. La réaction est effectuée sur 24.10^{-3} mol d'acide 9,10-dihydroxyoctadécanedioïque. Le milieu réactionnel est alors divisé en 6 échantillons équivalents, lesquels sont ensuite mis en présence de la résine. La quantité d'acide azélaïque mise en jeu pour chacun des essais est alors de 8.10^{-3} mol (Figure 58).

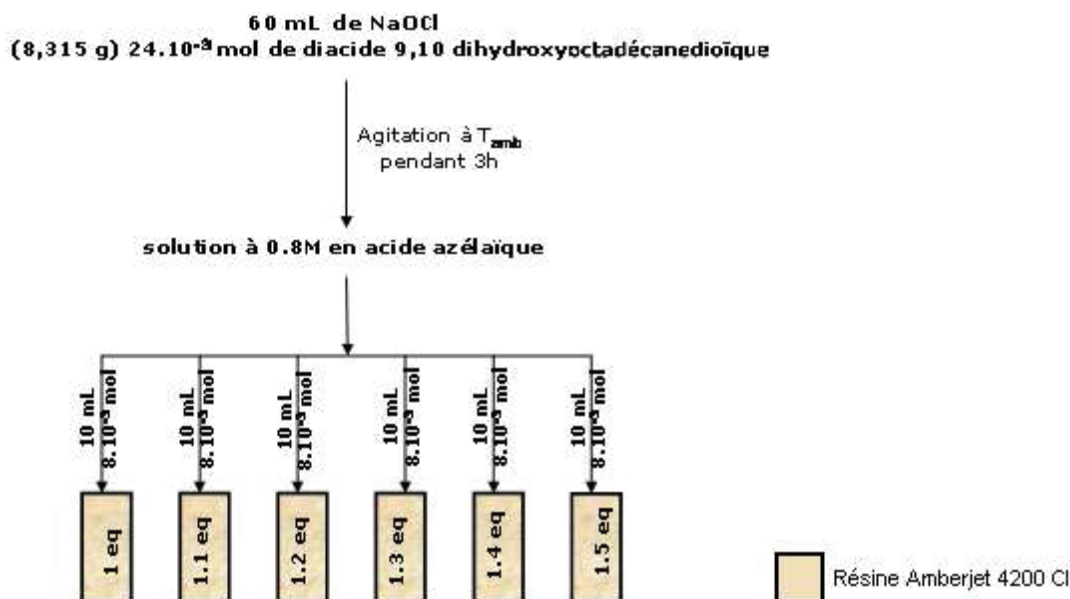


Figure 58 – Tests effectués afin de récupérer l'acide azélaïque sur résine échangeuse d'ions Amberjet 4200 Cl après clivage de l'acide 9,10-dihydroxyoctadécanedioïque avec NaOCl

Après agitation durant une nuit sur plaque vibrante, nous avons pu observer qu'il n'y avait pas d'échange entre l'acide azélaïque et le contre-ion de la résine. En effet, l'acide azélaïque, sous forme de sels de sodium, décante et reste au fond du flacon alors que la résine surnage.

Afin d'attester du « non-échange » de l'acide azélaïque avec les ions hydroxyles de la résine, nous avons, dans un premier temps, récupéré, avec précaution, la résine surnageante en prenant soin de ne pas agiter le contenu du flacon. Une fois la totalité de la résine éliminée, le contenu du flacon est acidifié et extrait à l'aide d'acétate d'éthyle. Après évaporation du solvant, nous avons pu constater que l'intégralité de l'acide azélaïque introduit, c'est-à-dire 8.10⁻³ mol, était récupérée par extraction du contenu du flacon après élimination de la résine. L'acide azélaïque ne s'échange donc pas avec les contre-ions de la résine comme nous le supposions.

Cette méthode d'extraction s'est ainsi montrée inefficace pour la récupération de l'acide azélaïque issu du clivage oxydant de l'acide 9,10-dihydroxyoctadécanedioïque.

3.3 – Conclusion sur les différentes techniques de récupération des produits issus de la coupure oxydante de double liaison

Les deux méthodes testées afin de récupérer les produits issus de la coupure oxydante de doubles liaisons, à savoir la distillation sous vide et l'extraction sur résines échangeuses d'ions, se sont avérées infructueuses.

En ce qui concerne la distillation des esters méthyliques, des produits n'ont pu être récupérés et séparés efficacement. Cette technique étant celle utilisée dans l'industrie et, de ce fait, étant connue et au point, nous n'avons pas souhaité poursuivre nos efforts sur cette technique de purification.

L'extraction des produits de coupure par des résines échangeuses d'ions n'a pas apporté les résultats escomptés. Les composés ne s'échangent pas avec les contre-ions de la résine et, en faisant un bilan quant aux quantités d'acide chlorhydrique et de soude nécessaires aux différents traitements, cette méthode s'avère être coûteuse.

4 – CONCLUSION SUR LE CLIVAGE OXYDANT DE DOUBLES LIAISONS

Nous avons réalisé en deux étapes le clivage oxydant de doubles liaisons de différents substrats (dont des acides gras de pureté allant de 65 % à 99 %) avec des rendements quantitatifs ou quasi-quantitatifs.

La dihydroxylation avec le système H_2O_2 / HCO_2H ainsi que le clivage des diols vicinaux en présence de $NaOCl$ s'effectuent sans solvant organique ni ajout de métaux conformément aux impératifs fixés initialement. Cette nouvelle méthode de clivage de doubles liaisons s'avère être, de plus, une méthode reproductible.

Cette technique de clivage est actuellement développée sur du semi-gros dans l'usine de la société Novance basée à Compiègne. Les premiers résultats obtenus sont très encourageants.

Cette nouvelle méthode clivage de doubles liaisons d'acides gras nécessite l'emploi de réactifs peu coûteux et faiblement toxiques, ce qui en fait une bonne alternative au procédé d'ozonolyse actuellement développé industriellement par la société Cognis.

Chapitre 3 :Etude de l'eau de Javel entant qu'oxydant industriel

1 – SYNTHÈSE DE L'EAU DE JAVEL..... Erreur ! Signet non défini.

1.1 – SYNTHÈSE DE L'EAU DE JAVEL AU NIVEAU INDUSTRIEL - ERREUR ! SIGNET NON DÉFINI.

1.2 – SYNTHÈSE DE L'EAU DE JAVEL A L'ÉCHELLE DU LABORATOIRE--- ERREUR ! SIGNET NON DÉFINI.

2 – ÉTUDE DES MÉTAUX EN SOLUTION DANS L'EAU DE JAVEL COMMERCIALE . Erreur ! Signet non défini.

2.1 – ÉTUDE DES MÉTAUX CONTENUS DANS DIFFÉRENTES SOURCES D'EAUX DE JAVEL COMMERCIALES ----- ERREUR ! SIGNET NON DÉFINI.

2.2 – TENTATIVES DE SUPPRESSION DES IMPURETÉS MÉTALLIQUES PRÉSENTES DANS L'EAU DE JAVEL COMMERCIALE ----- ERREUR ! SIGNET NON DÉFINI.

2.3 – EFFET DE L'AJOUT DE MÉTAUX SUR LA REACTIVITÉ DES EAUX DE JAVEL SYNTHÉTISÉES A L'ÉCHELLE DU LABORATOIRE----- ERREUR ! SIGNET NON DÉFINI.

2.4 - CONCLUSION----- ERREUR ! SIGNET NON DÉFINI.

CHAPITRE 3 : ETUDE DE L'EAU DE JAVEL EN TANT QU'OXYDANT INDUSTRIEL

La seconde étape de notre stratégie de synthèse étant le clivage oxydant de diols en présence d'hypochlorite de sodium seul. Nous nous sommes intéressés à cet oxydant de plus en plus étudié dans le monde de la chimie.¹⁴⁹⁻¹⁵¹

1 – SYNTHÈSE DE L'EAU DE JAVEL

L'eau de Javel a été étudiée à partir de 1789 par Claude Louis Berthollet alors que celui-ci s'intéressait à ses propriétés décolorantes pour les tissus. A partir du XIX^e siècle, l'eau de Javel est couramment utilisée comme désinfectant et pour le traitement de l'eau potable.

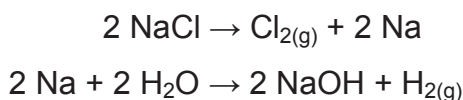
Nous nous sommes ainsi intéressés aux différentes méthodes de synthèse de l'eau de Javel, au niveau industriel ainsi qu'à l'échelle du laboratoire.

1.1 – Synthèse de l'eau de Javel au niveau industriel

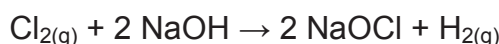
Au niveau industriel, l'eau de Javel est synthétisée par électrolyse d'une solution de chlorure de sodium (solution de saumure préparée industriellement ou eau de mer utilisée directement).¹⁵² La réaction globale de synthèse de l'eau de Javel par électrolyse d'une solution de chlorure de solution peut être écrite comme suit :



La quantité d'hypochlorite de sodium produite dépend directement de la quantité de courant électrique passant dans la cellule électrolytique. L'électrolyse d'une solution de saumure engendre la formation de chlore gazeux et d'hydroxyde de sodium comme suit :



Le chlore ainsi formé est alors absorbé dans la soude en solution :



La cellule électrolytique est composée de deux électrodes dont la composition peut varier d'un fabricant à un autre. Des électrodes à base de titane, de ruthénium, de tungstène et d'aciers inoxydables (alliage de chrome, nickel, fer ou autre métal) sont les plus utilisées dans l'industrie. La synthèse d'hypochlorite de sodium nécessite le contrôle de nombreux paramètres comme la température, la tension, la fréquence du courant électrique ainsi que le flux de la solution de chlorure de sodium au sein de la cellule.

1.2 – Synthèse de l'eau de Javel à l'échelle du laboratoire

Au niveau du laboratoire, nous avons synthétisé de l'eau de Javel par réaction de dichlore gazeux sur une solution de soude (Figure 59). Pour cela, le gaz est mis à buller dans la solution de soude de concentration connue (Figure 60). La concentration de cette dernière est déterminée de sorte à obtenir, en fin de réaction, une solution d'hypochlorite de sodium d'environ 14-15 % en chlore actif, soit une concentration d'environ 2 mol.L⁻¹.



Figure 59 – Synthèse de l'eau de Javel à partir de dichlore gazeux et de NaOH

Cette réaction a été effectuée de deux façons différentes :

- à partir de dichlore gazeux pur en bouteille,

- à partir de dichlore dégagé par acidification d'une solution d'hypochlorite de sodium commerciale.

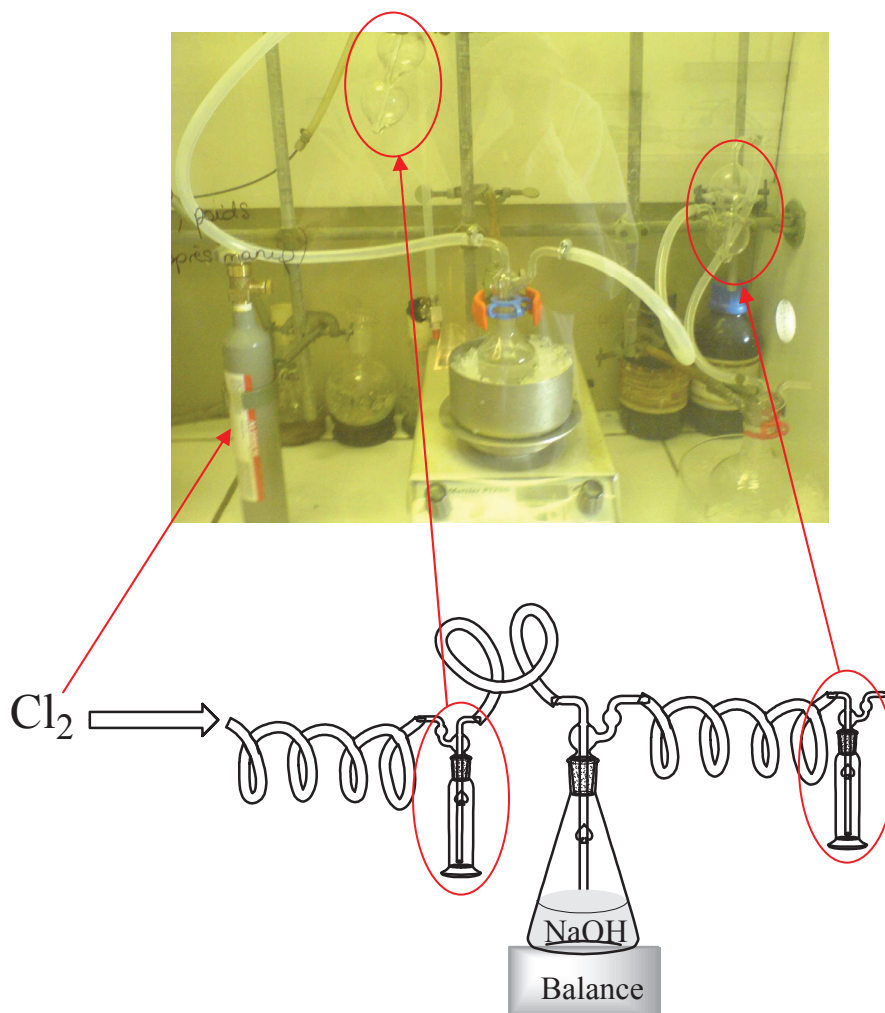


Figure 60 – Photo et schéma de montage pour la synthèse de l'eau de Javel au niveau du laboratoire

Lors de la synthèse de la Javel, la solution de soude est maintenue à froid par un bain de glace car la réaction est fortement exothermique (-103 kJ.mol^{-1}).¹⁵³ Il existe un risque de dismutation des ions hypochlorites en ions chlorates et chlorures si la température dépasse 40°C .¹⁵³ Deux fioles de garde sont installées de part et d'autre du récipient contenant le milieu réactionnel. La première fiole, située entre la bouteille de dichlore, ou la solution d'hypochlorite de sodium en décomposition, et la solution de soude, empêche un retour du milieu réactionnel vers la source de dichlore. La seconde fiole de garde, remplie d'une

solution de soude et située en sortie du récipient où se déroule la réaction, sert à piéger un éventuel dégagement de Cl₂ gazeux hors du milieu réactionnel.

L'avancement de la réaction est observé et contrôlé par le gain en masse du milieu réactionnel dû à la formation d'hypochlorite de sodium et de chlorure de sodium. D'une manière générale, pour 100 mL d'une solution de soude à 20 % en masse dans de l'eau pure, le gain en masse attendu, après réaction avec le dichlore, est de 18 grammes. Au fur et à mesure de la réaction, la solution se colore en jaune, couleur caractéristique de l'eau de Javel.

Nous avons pu observer que, lorsque la différence de masse de 18 grammes est dépassée, la solution d'hypochlorite de sodium synthétisée se décompose très rapidement. Cette dégradation est constatée par la diminution rapide de la concentration en ions hypochlorite et le dégagement de dichlore dans le récipient de stockage.

Nous avons ainsi synthétisé différentes solutions d'hypochlorite de sodium à partir de diverses sources de soude et à partir, soit de dichlore gazeux pur en bouteille, soit de dichlore dégagé par l'acidification d'une Javel commerciale (Tableau 25).

Tableau 25 – Synthèse de différentes Javel au niveau du laboratoire



Origine du Cl _{2(g)}	Origine de la soude	Δm(g)	Concentration de la Javel obtenue
Bouteille	Carlo Erba n° lot = 4C015034I	+9	1,12 mol.L ⁻¹
Bouteille	Carlo Erba n° lot = 4C015034I	+15	1,82 mol.L ⁻¹
Bouteille	Aldrich n° lot = 07908HH	+18	1,66 mol.L ⁻¹
Bouteille	VWR Prolabo n° lot = 08L020025	+18	2,19 mol.L ⁻¹
Décomposition d'une Javel commerciale	Carlo Erba n° lot = 4C015034I	+15	1,92 mol.L ⁻¹
Décomposition d'une Javel commerciale	VWR Prolabo n° lot = 08L020025	+18	2 mol.L ⁻¹
Décomposition d'une Javel commerciale	VWR Prolabo n° lot = 08L020025	+14	1,64 mol.L ⁻¹

Les différentes Javel synthétisées à l'échelle du laboratoire ont été obtenues avec des concentrations satisfaisantes, souvent supérieures aux eaux de Javel commerciales (1,3 à 1,8 mol.L⁻¹ en général). De plus, ces solutions se sont avérées être stables durant leur temps de stockage à température ambiante.

Ces solutions d'hypochlorite de sodium seront testées ultérieurement afin de vérifier leur effet sur la réaction de clivage de diol vicinal, notamment du cyclohexanediol.

Nous avons ensuite effectué une étude des métaux contenus dans les solutions d'hypochlorite de sodium commerciales.

2 – ETUDE DES METAUX EN SOLUTION DANS L'EAU DE JAVEL COMMERCIALE

2.1 – Etude des métaux contenus dans différentes sources d'eaux de Javel commerciales

Une analyse des métaux contenus dans les solutions d'hypochlorite de sodium commercialisées par Aldrich[®], Acros Organics[®], ou LaCroix[®] a montré la présence de nickel à hauteur de 300 ppm et de ruthénium à hauteur de 20 ppm (Tableau 26), ce qui peut être à l'origine de la réaction de clivage de diol avec la Javel seule. En effet, la présence de ces métaux dans la Javel peut suffire à catalyser la réaction de clivage du diol, ce qui contredirait les travaux de Khurana.¹⁴⁷ De plus, différentes réactions d'oxydation mettant en jeu les couples Ru / NaOCl ou Ni / NaOCl ont été rapportées.^{113, 133} Aux vues de la quantité de nickel en solution, par rapport à la quantité de ruthénium, il paraît plus plausible que ce métal soit à l'origine du clivage de diol, ce qui serait aussi en accord avec l'étude menée par Miller dans laquelle il effectuait le clivage du cyclohexanediol en présence de Javel et de 2,2 % molaire de NiCl₂.¹¹³

Tableau 26 – Analyse des quantités de nickel et de ruthénium contenus dans une Javel Acros® et un Javel LaCroix®

Origine de la Javel	Teneur en métaux	
	Ni	Ru
Acros®	330 µg.L ⁻¹	<20 µg.L ⁻¹
LaCroix®	380 µg.L ⁻¹	<20 µg.L ⁻¹

Ces impuretés métalliques peuvent être issues du procédé de synthèse de l'eau de Javel au niveau industriel. En effet, lors de l'électrolyse de la solution de saumure, les métaux et alliages métalliques, présents dans les électrodes et les divers appareillages en contact avec la solution d'hypochlorite lors de sa synthèse, peuvent être corrodés par l'eau de Javel, et ainsi, former des espèces métalliques solubles en solution aqueuse.¹⁵⁴

Il apparaît donc nécessaire d'éliminer cette pollution métallique afin de vérifier l'influence du nickel et du ruthénium contenus dans la Javel lors de l'étape de clivage oxydant de diols vicinaux.

2.2 – Tentatives de suppression des impuretés métalliques présentes dans l'eau de Javel commerciale

Nous avons essayé de supprimer au maximum les impuretés métalliques contenues dans différentes Javel (Acros Organics®, Aldrich®, LaCroix®) en mettant ces dernières en contact avec différentes résines (PVP, HPQ, charbon actif) (Figure 61).

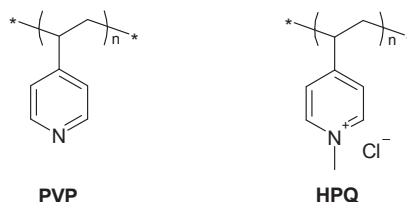


Figure 61 – Résines utilisées afin de supprimer les impuretés métalliques contenues dans la Javel

Chaque lot de Javel a été mis en contact avec 0,5 g, 2 g, ou 4 g de chaque résine. La concentration en ion hypochlorite a été déterminée avant et après ajout de résine. Dans le cas

du charbon actif, dès l'ajout de Javel, les ions hypochlorite sont détruits dans leur intégralité alors que dans le cas des deux autres résines, la concentration en ions hypochlorite diminue progressivement avec une perte allant jusqu'à 17 % avec la PVP et 100 % avec la HPQ.

Les différentes solutions d'hypochlorite de sodium traitées sur résines ont ensuite été analysées afin de déterminer si les quantités de métaux initialement présents avaient diminué. Les résultats de ces analyses ont montré que, dans le cas du nickel, la concentration en impureté métallique en solution passait, en moyenne, de 300 $\mu\text{g.L}^{-1}$ à 30 $\mu\text{g.L}^{-1}$ dans chacun des cas.

Le fait de traiter les solutions d'hypochlorite de sodium avec des résines ne permet donc pas de supprimer totalement la quantité de nickel et entraîne une réduction significative de leur concentration en ion hypochlorite.

L'objectif de départ étant de supprimer complètement le nickel contenu dans la Javel afin de vérifier son influence dans la réaction de clivage oxydant de diols vicinaux et aux vues des résultats d'analyse, nous avons décidé de ne pas tester les Javel traitées par les résines puisque ces dernières présentaient encore des traces de nickel. De plus, la concentration en ions hypochlorite étant fortement diminuée après traitement sur résine, la quantité de Javel nécessaire à la réaction aurait été bien trop importante.

Nous avons ainsi décidé d'étudier les différentes eaux de Javel synthétisées au préalable au sein du laboratoire et d'observer l'influence de l'ajout de métaux en solution pour la réaction de clivage oxydant de diols.

2.3 – Effet de l'ajout de métaux sur la réactivité des eaux de Javel synthétisées à l'échelle du laboratoire

Afin d'étudier l'effet de l'ajout de métaux sur la réactivité des eaux de Javel synthétisées au sein du laboratoire, nous nous sommes intéressés à la réaction de clivage du cyclohexanediol en acide adipique (Figure 62).



Figure 62 – Etude du clivage oxydant du cyclohexanediol en présence de Javel et de métaux de transition

Dans un premier temps, les différentes Javel synthétisées sont testées seules afin de vérifier leur « non-réactivité » supposée (Tableau 27).

Tableau 27 – Résultats obtenus pour la réaction du cyclohexanediol avec différentes Javel synthétisées au laboratoire



Origine de la soude	Concentration de la Javel	Conversion	Rendements					
Aldrich [®]	1,66 mol.L ⁻¹	45 %	<chem>C1CCC(CC1)O</chem>	31 % ^a	<chem>C1CCC(CC1)O</chem>	11 % ^a	<chem>HO2C(CCCC)CO2H</chem>	3 % ^a
Carlo Erba [®]	1,82 mol.L ⁻¹	70 %	<chem>C1CCC(CC1)O</chem>	39 % ^a	<chem>C1CCC(CC1)O</chem>	24 % ^a	<chem>HO2C(CCCC)CO2H</chem>	7 % ^a
Prolabo [®]	2,19 mol.L ⁻¹	100 %			<chem>HO2C(CCCC)CO2H</chem>	Quantitatif		

^a Rendement GC déterminé après estérification en présence de MeOH / H₂SO₄ (colonne DB 5, J & W Scientific)

D'une manière générale, les tests effectués avec des Javel synthétisées à partir de soude Aldrich[®] ou Carlo Erba[®] ne donnent pas de conversion totale. Les conversions sont comprises de 45 et 70 % après 24 heures de réaction et on observe la formation majoritaire d'hydroxycétone et de dicétone (probablement intermédiaires réactionnels dans la réaction de clivage de diol) ainsi que la formation minoritaire de diacide. Ces trois composés sont généralement obtenus avec un ratio 6/3/1.

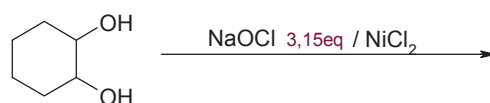
Ces résultats contredisent donc les travaux de Khurana, comme nous l'avions supposé.¹⁴⁷

Nous avons ensuite effectué différents tests d'ajout de métaux dans les solutions de Javel synthétisées au laboratoire à partir de soude provenant de chez Carlo Erba[®]. Chacune de ces réactions a été effectuées sur plaque vibrante afin de ne pas risquer une éventuelle

contamination du milieu réactionnel par des barreaux magnétiques. D'une façon générale, les réactions ont été suivies uniquement par CCM et non par GC/MS.

Dans un premier temps, nous avons effectué différents tests en ajoutant uniquement du nickel, sous forme de NiCl₂, au milieu réactionnel (Tableau 28).

Tableau 28 – Tests d'ajout de nickel dans une eau de Javel synthétisée au laboratoire pour le clivage du cyclohexanediol



Entrée	Concentration de la Javel	Métaux	Temps de réaction	Conversion	Produits observés
1	1,1 mol.L ⁻¹	NiCl ₂ (5% mol)	24 h	45%	 ^a
2	1,82 mol.L ⁻¹	NiCl ₂ (1% mol)	24 h	76%	 ^b

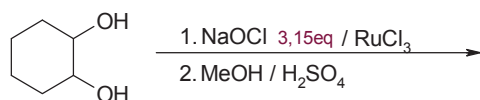
^a Rendements isolés (purification sur silice)


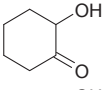
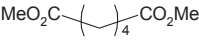
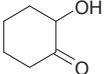
^b Produits observés en GC colonne DB 5, J & W Scientific)

Dans chacun des cas, l'ajout de nickel n'a pas permis d'obtenir une conversion totale du cyclohexanediol. Dans le cas de l'entrée **1** (Tableau 28), une purification sur silice nous a permis d'isoler 12 % d'hydroxycétone et 23 % de dicétone. Le cyclohexanediol a été, quant à lui, récupéré à hauteur de 55 %, ce qui nous indique une conversion de 45 % du cyclohexanediol. Dans le cas de l'entrée **2** (Tableau 28), une estérification en présence de méthanol et d'acide sulfurique en quantité catalytique a été effectuée. L'analyse du brut réactionnel a montré une conversion de 76 % du cyclohexanediol ainsi que la formation d'hydroxycétone et de produit de coupure (l'acide adipique). Cependant aucune exothermie et aucune décoloration du milieu réactionnel n'a pu être observée.

Nous avons ensuite étudié l'influence de l'ajout de ruthénium dans le milieu réactionnel pour la réaction de clivage oxydant du cyclohexanediol (Tableau 29).

Tableau 29 – Tests d'ajout de ruthénium dans une eau de Javel synthétisée au laboratoire pour le clivage du cyclohexanediol



Entrée	Concentration de la Javel	Métaux	Temps de réaction	Observations	Conversion	Produits ^a
3	1,82 mol.L ⁻¹	RuCl ₃ (1 %mol)	2 min	très forte Exothermie	-	-
4	1,82 mol.L ⁻¹	RuCl ₃ (15 ppm)	3 h	Exothermie et décoloration	73 %	 
5	1,82 mol.L ⁻¹	RuCl ₃ (300 ppm)	24 h	Exothermie et décoloration	87 %	 

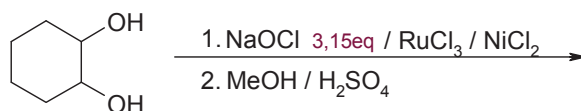
^a Produits observés en GC (colonne DB 5, J & W Scientific)

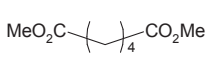
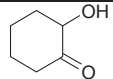
En présence d'1 % molaire de RuCl₃ par rapport au cyclohexanediol (entrée 3, Tableau 29), nous avons pu observer une très forte exothermie ainsi qu'une réaction virulente, ce qui nous a empêché d'effectuer une analyse de la réaction. En diminuant la quantité de ruthénium, nous avons pu à nouveau observer cette exothermie. Nous avons aussi remarqué la décoloration du milieu réactionnel. Ces deux observations correspondent aux observations faites précédemment, lors du clivage du cyclohexanediol en présence de Javel commerciale. En présence de 15 ppm de RuCl₃ et après estérification du milieu réactionnel, nous avons pu observer une conversion de 73 % du cyclohexanediol après 3 heures de réaction (entrée 4, Tableau 29). Après 24 heures de réaction et en présence de 300 ppm de ruthénium, la conversion en cyclohexanediol atteint 87 % (entrée 5, Tableau 29). Dans les deux cas, l'analyse GC/MS a montré la présence de produit de clivage ainsi que d'hydroxycétone.

Nous avons alors cherché à étudier l'influence d'autres métaux de transition sur le clivage du cyclohexanediol en présence d'hypochlorite de sodium. Nous avons ainsi testé l'influence de l'ajout de fer, de cuivre, de tungstène, de manganèse ou de cobalt sur la réaction entre cyclohexanediol et l'hypochlorite de sodium. Là aussi, nous avons pu observer une conversion non totale du diol ainsi que la formation d'hydroxycétone et de dicétone. Les réactions ont été uniquement suivies par CCM et n'ont pas été analysées davantage. Cependant, là encore, nous n'avons pas observé de phénomène d'exothermie ou de décoloration caractéristiques de la réaction de clivage de diols.

Aux regards des résultats que nous avons obtenus, nous nous sommes demandés si les impuretés métalliques présentes dans les Javel commerciales pouvaient être à l'origine du clivage de diols vicinaux. Nous avons ainsi testé l'influence d'un mélange ruthénium-nickel sur la réaction de clivage oxydant du cyclohexanediol en présence d'hypochlorite de sodium (Tableau 30).

Tableau 30 – Tests d'ajout d'un mélange de nickel et de ruthénium dans une eau de Javel synthétisée au laboratoire pour le clivage du cyclohexanediol



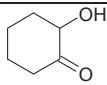

Entrée	Concentration de la Javel	Métaux	Temps de réaction	Conversion	Produits observés
6	1,92 mol.L ⁻¹	RuCl ₃ (20 ppm) + NiCl ₂ (300 ppm)	24h	69 %	 

En présence de 20 ppm de RuCl₃ et de 300 ppm de NiCl₂ (quantités correspondants aux analyses des métaux contenus dans les solutions d'hypochlorite de sodium commerciales), une conversion de 69 % du cyclohexanediol a été observée après 24 heures de réaction. L'analyse du brut réactionnel a montré la présence de produit de coupure ainsi que d'hydroxycétone.

Dans la majorité des cas, nous avons pu observer une conversion incomplète du cyclohexanediol ainsi que la présence d'hydroxycétone et de dicétone, comme initialement observé lors de la réaction du cyclohexanediol avec la Javel seule.

Dans le cas des entrées **2**, **4**, **5** et **6**, une estérification du brut réactionnel ainsi qu'une analyse GC/MS ont été effectuées. Seules les quantités d'hydroxycétone et d'acide adipique ont été calculées et prises en compte. Les rendements GC calculés pour ces deux composés sont indiqués dans le Tableau 31 ci-dessous.

Tableau 31 – Rendements GC en hydroxycétone et en acide adipique obtenus par réaction de métaux et d'une Javel synthétisée au laboratoire sur le cyclohexanediol

Entrée	Conditions	Conversion		
2	NiCl ₂ (1 %mol)	76 %	7 %	49 %
4	RuCl ₃ (15 ppm)	73 %	10 %	41 %
5	RuCl ₃ (300 ppm)	87 %	14 %	56 %
6	RuCl ₃ (20 ppm) + NiCl ₂ (300 ppm)	69 %	10 %	45 %

Les métaux utilisés pour les entrées **2**, **4**, **5** et **6** donnent des résultats relativement similaires : les rendements en hydroxycétone sont de l'ordre de 10 % et de l'ordre de 50 % en acide adipique.

Il apparaît néanmoins que le ruthénium est plus réactif que le nickel ce qui confirme l'observation faite lors de la réaction décrite en entrée **3** (Tableau 29). En effet, lors de cette réaction, nous avons pu observer une très forte exothermie ainsi qu'une réaction très virulente alors que, en présence de 5 % molaire de NiCl₂ (entrée **1**, Tableau 28), nous n'avons pas fait de telles constatations. De plus, les caractéristiques du clivage de diols vicinaux en présence de Javel, exothermie et décoloration du milieu, n'ont été observées que lors d'ajout de ruthénium.

Ces différentes observations contredisent notre idée de départ, à savoir que le nickel était le catalyseur de la réaction de clivage de diol en présence d'hypochlorite de sodium, comme décrit dans la littérature.^{113, 145, 146}

Récemment, une étude menée par Buchwald a montré que les impuretés métalliques contenues dans un catalyseur au fer étaient à l'origine de la réaction de N-arylation étudiée.¹⁵⁵ Cette observation confirme que la présence d'impuretés dans les réactifs utilisés peut influencer, voire même, être à l'origine de la réaction.

Lors de la préparation de l'eau de Javel industrielle, la dissolution d'un mélange de métaux et leur transformation en milieu hypochlorite conduit à une ou plusieurs espèces agissant comme catalyseur de la réaction de clivage oxydant de diols. Ces espèces apparaissent comme étant particulièrement actives.

2.4 - Conclusion

Nous avons pu observer la formation d'hydroxycétone et de dicétone en présence d'hypochlorite de sodium synthétisé au laboratoire. Ces composés confirment le pouvoir oxydant de la Javel. Cependant, la « non formation » de diacide implique que la présence d'impuretés métalliques dans les solutions d'hypochlorite de sodium commerciales jouent le rôle de catalyseurs.

L'étude des métaux contenus dans les Javel commerciales ainsi que les différents résultats obtenus lors d'ajouts de métaux dans les solutions d'hypochlorite de sodium synthétisées au laboratoire semblent indiquer que le ruthénium et le nickel sont à l'origine de la réaction de clivage de diols vicinaux, avec une plus forte réactivité du ruthénium. Une analyse ultérieure des métaux dans des solutions d'hypochlorite de sodium commerciale a montré la présence de fer à hauteur de 1300 ppm. Cette impureté métallique, bien que inactive seule, peut entrer dans la composition d'un cluster de métaux complexe à l'origine de la réaction de clivage.

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

Au cours de ces travaux de thèse, nous avons pu étudier différentes méthodes de clivage oxydant de double liaison d'acides gras, en vue de développer une voie alternative au procédé industriel actuel, l'ozonolyse.

Dans un premier temps, un clivage oxydant en une étape a été envisagé. Pour cela, nous avons tout d'abord étudié le système oxydant développé par Sharpless et composé de RuCl_3 (2,2 % molaire) et de NaIO_4 (4,1 équivalents) sans pouvoir y apporter de réelles améliorations. Nous nous sommes ensuite tournés vers un autre système oxydant, mettant en jeu du permanganate de potassium ainsi que de l'hypochlorite de sodium. Avec ce système oxydant, les meilleurs résultats ont été obtenus en présence de 10% molaire de permanganate de potassium et de 16 équivalents d'hypochlorite de sodium. La quantité de permanganate de potassium utilisée s'est avérée trop importante pour envisager un développement industriel avec ce système. En effet, la quantité de dioxyde de manganèse produite lors de la réaction d'oxydation nécessiterait un retraitement coûteux à l'industrie. Cette méthode a donc été abandonnée et une voie d'accès en deux étapes aux acides azélaïque et pélagonique a alors été envisagée.

Une première étape de dihydroxylation de la double liaison a été effectuée sur différents composés éthyléniques ainsi que sur des acides gras et ce, en utilisant un procédé diversement décrit dans la littérature : l'association de l'acide formique et du peroxyde d'hydrogène. Ce procédé a donné de très bons résultats sur les acides gras : conversion totale et rendement quantitatif. D'autre part, cette dihydroxylation a permis de purifier les acides gras utilisés, ces derniers ayant une pureté initiale de 60 à 90 %. La majorité des diols d'acides gras peuvent être obtenus purs par recristallisation dans un solvant adapté (EtOH, acétone, hexane, ...). D'autres diols d'acides gras, comme l'acide 9,10-dihydroxyoctadécane-dioïque et l'acide 13,14-dihydroxydocosanoïque, précipitent en fin de réaction et peuvent ainsi être obtenus purs par filtration.

L'aspect innovant de notre procédé repose sur notre méthodologie de clivage de diols vicinaux en vue de l'obtention des acides carboxyliques. En effet, le clivage de diols est effectué en présence d'hypochlorite de sodium seul. Cette réaction de clivage en présence de

Javel est quantitative et ce, sur chacun des substrats étudiés. De plus, deux observations ont pu être faites lors de cette réaction : une exothermie plus ou moins forte liée, semble t'il, au début de la réaction, et une décoloration du milieu liée à la consommation des ions hypochlorites. Une étude des métaux contenus dans les solutions commerciales d'hypochlorite de sodium ainsi que l'ajout de métaux dans des Javel synthétisées au laboratoire tendent à indiquer que la présence d'impuretés métalliques en solution catalyserait cette réaction de clivage. Des métaux tels que le nickel et le ruthénium semblent composer cette espèce catalytique mais, à l'heure actuelle, sa structure exacte n'est pas connue. Il serait intéressant d'effectuer une étude plus approfondie afin de déterminer la nature et la structure exacte de cette espèce catalytique à l'origine du clivage de diols vicinaux.

Un autre phénomène a pu être observé lors de la réaction de clivage de diols vicinaux en présence d'hypochlorite de sodium. En effet, lors du clivage de diol d'acide gras, nous avons pu noter un début d'exothermie et une décoloration du milieu très rapides par rapport aux observations faites pour les diols cycliques et aliphatiques (entre 1 à 5 minutes après ajout du diol sur la Javel contre 3 à 4 heures). Ce phénomène peut être dû à la formation de micelles *in situ* causée par la nature hydrophobe de la chaîne grasse des substrats étudiés, favorisant ainsi l'approche des ions hypochlorites sur les fonctions hydroxy.

Cette nouvelle méthode de clivage oxydant de doubles liaisons d'acides gras, applicables à d'autres composés éthyléniques, a donné de très bons résultats, tant au niveau conversion qu'au niveau rendement. De plus, les objectifs initiaux que nous nous étions fixés, à savoir :

- pas ou peu de solvant(s) organique(s),
- pas ou peu de métaux de transitions,
- réactions à température ambiante ou à des températures inférieurs à 50°C,
- réactions à pression atmosphérique,

ont été respectés puisque l'utilisation de solvant organique est évitée (dans le cas des acides gras), aucun métal de transition n'est ajouté (les impuretés métalliques en solution suffisent à la réaction de clivage), et chacune des réactions est effectuée à pression atmosphérique et à des températures n'excédant pas 40°C.

A l'heure actuelle, ce procédé est développé par la société Novance, dans leur usine de Compiègne, sur des réacteurs de 5 et 20 litres. Les premiers résultats sont encourageants mais un contrôle de certains paramètres est à l'étude, notamment le contrôle de la température du milieu réactionnel lors de la réaction de clivage (la température *in situ* peut atteindre 90°C

lors de cette étape, dégradant ainsi la solution d'hypochlorite de sodium et compromettant le déroulement de la réaction).

Par la suite, cette méthode pourra être appliquée à d'autres composés, comme des dérivés terpéniques ou des alcènes substitués, en vue de l'obtention de composés ou d'intermédiaires réactionnels à forte valeur ajoutée.

Il serait aussi intéressant d'effectuer une étude plus approfondie sur la nature de l'espèce catalytique métallique à l'origine du clivage oxydant de diols vicinaux.

Partie expérimentale

PARTIE EXPERIMENTALE

1 – General information:

1-1 – General method:

^1H and ^{13}C NMR spectra were recorded with a Brücker DRX300 (300MHz) spectrometer. Chemical shifts are expressed in parts per million (ppm, δ values) and are reported with respect to internal solvent resonance (DMSO_{d6} , MeOD or CDCl_3). The standard abbreviations s, d, t, dd, br and m refer to singlet, doublet, triplet, doublet of doublet, broad and multiplet, respectively. Coupling constants (J) are reported in Hz. GC/MS analyses of organic compounds were performed on a Thermofinnigan mass spectrometer.

1-2 – Origin of the starting materials:

We used commercially available reagents during the following experimentations. Note that no further purification was performed prior to experimentation.

The alkenes used for the oxidation are as follows: cyclohexene 99 % (Aldrich), cyclooctene 95 % (Acros), cyclopentene 96 % (Aldrich), *trans*-5-decene 97 % (Alfa Aesar), oleic acid 99 % (Fluka), oleic acid 90 % (Fluka), methyl oleate 75 % (Fluka), linoleic acid 99 % (SAFC), 9-octadecenedioic acid 65-70 % (Sederma), erucic acid 90 % (Alfa Aesar), ricinoleic acid 80% (Fluka), refined oleic sunflower oil (Novance, ref.: Lubrirob TOD 18.80).

The other reagents used are as follows: H_2O_2 30 % v/v (Fischer Scientific), formic acid 98 % (Fluka), sulfuric acid 96-97 % (Laurylab), potassium hydroxide 86 % (Laurylab), sodium hydroxide 97 % (Carlo Erba), sodium hypochlorite 13 % ($M_v = 0.61 \text{ mol.L}^{-1}$, Acros), sodium hypochlorite 13 % ($M_v = 1.46 \text{ mol.L}^{-1}$, Acros), sodium hypochlorite 6-14 % ($M_v = 1.11 \text{ mol.L}^{-1}$, Aldrich), sodium hypochlorite 9.6 % ($M_v = 1.6 \text{ mol.L}^{-1}$, Oxena).

1-3 – Determination of the purity of the starting materials:

The purity of the starting materials was determined by GC/MS after esterification. The esterification procedure is described in the next paragraph.

PRODUCTS	THEORICAL PURITY	OBSERVED PURITY
Oleic acid (Fluka)	90 %	88 %
Methyl oleate (Fluka)	75 %	78 %
9-octadecenedioic acid (Sederma)	65-70 %	65 %
Erucic acid (Alfa Aesar)	90 %	89 %
Ricinoleic acid (Fluka)	80 %	74 %
Refined oleic sunflower oil (Novance)	90 %	87 %

2 – General procedures:**2-1 – Bleach titration according to Vogel's Textbook:**¹⁴⁸

2.5 mL of commercial sodium hypochlorite solution is poured in a 100 mL graduate flask. The flask is then filled to the mark with distilled water and well shaken. 10 mL of this diluted solution is transferred into a 100 mL beaker, followed by 10 mL of 1 N hydrochloric acid solution, 20 mL of 0.1 N potassium iodide solution and some drop of starch. The iodine is then titrated with 0.1 N sodium thiosulfate.

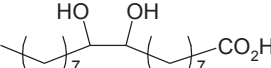
2-2 – Esterification procedure according to J. Cason:¹⁵⁶

The methyl ester is prepared by heating the mono-carboxylic and/or the di-carboxylic acid(s) under reflux for 2 hours with a solution made of concentrated sulphuric acid (0.75 mol per mole of carboxylic acid) in methanol (10 mol per mole of carboxylic acid). The reaction mixture is then diluted in 3 volumes of water, and extracted with EtOAc. The organic extracts are washed successively with water, then a solution of 5 % aqueous sodium carbonate and finally water. The organic phases are dried over anhydrous MgSO₄ and the solvent is removed under vacuum.

3 – Dihydroxylation of double bond:

3-1 – Dihydroxylation of oleic acid 99 %:

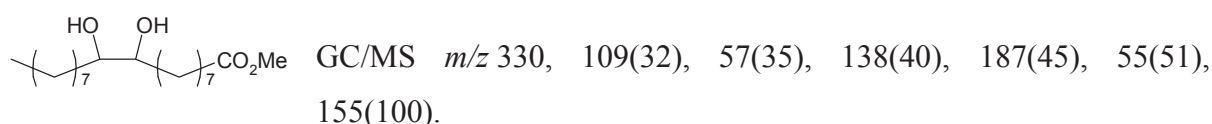
To a well-stirred solution of 14 mmol (1.43 mL, 1.4 eq) of 30 % hydrogen peroxide and 140 mmol (5.27 mL) of formic acid in a tree-necked round bottom flask at 0°C, 10 mmol (2.82 g) of oleic acid 99 % is added over a period of 20 minutes. Then the mixture is heated at 40°C during 8 hours and at room temperature overnight. Absence of peroxides was checked with potassium iodide starched paper. Water and formic acid are then partially removed under vacuum until an oily residue is obtained. This residue is then heated for 1 hour at ~80°C with 30 mL of 1 N aqueous potassium hydroxide. To this hot and light amber-colored solution, 37 % hydrochloric acid is cautiously added with stirring until pH = 2. The mixture was extracted with 3x30 mL of EtOAc. The organic phases were dried over anhydrous Na₂SO₄ and the solvent was removed under vacuum. The 9,10-dihydroxystearic acid was obtained as a white powder with a quantitative yield (3.16 g, yield > 99 %wt).


¹H NMR (MeOD): δ 0.90 (t, ³J = 7Hz, 3H), 1.33 (m, 20H), 1.49 (m, 4H), 1.60 (t, ³J = 7Hz, 2H), 2.27 (t, ³J = 7Hz, 2H), 3.36 (s, 1H), 3.38 (s, 1H), 4.86 (s, 1H). ¹³C NMR (DMSO-*d*₆): δ 14.44, 23.73, 26.09, 27.01, 27.08, 30.21, 30.40, 30.45, 30.67, 30.74, 30.86, 33.07, 33.88, 33.91, 34.94, 75.28, 75.30, 177.69. (Annexe 2)

3-2 - Dihydroxylation of oleic acid 90 %:

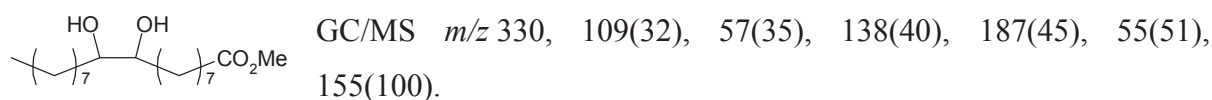
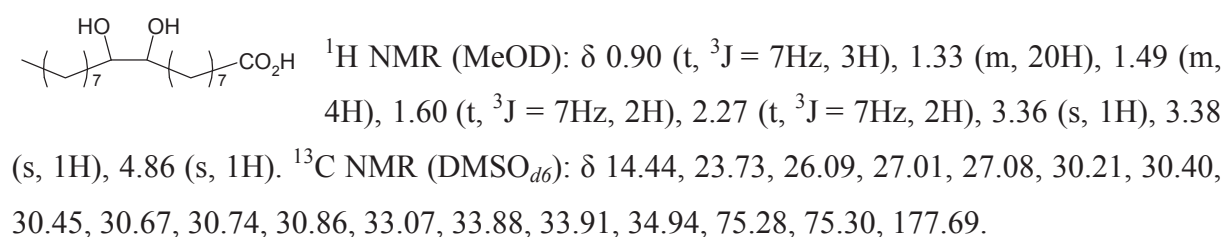
To a well-stirred solution of 14 mmol (1.43 mL, 1.4 eq) of 30 % hydrogen peroxide and 140 mmol (5.27 mL) of formic acid in a tree-necked round bottom flask at 0°C is added 9 mmol (2.82 g) of oleic acid 90 % over a period of 20 minutes. Then, the mixture is heated at 40°C during 8 hours and at room temperature overnight. Absence of peroxides was checked with potassium iodide starched paper. Water and formic acid are then partially removed under vacuum until an oily residue is obtained. This residue is then heated for 1 hour at ~80°C with

30 mL of 1 N aqueous potassium hydroxide. To this hot and light amber-colored solution, 37% hydrochloric acid is cautiously added with stirring until one reaches a pH of 2. The mixture was extracted with 3x30 mL of EtOAc. The organic phases were dried over anhydrous Na₂SO₄ and the solvent was removed under vacuum. The mixture is obtained with a quantitative crude yield (3.16 g) and contains 88 % of 9,10-dihydroxystearic (determined by GC/MS analysis after esterification).



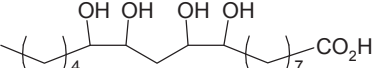
3-3 Dihydroxylation of methyl oleate 75 %:

To a well-stirred solution of 14 mmol (1.43 mL, 1.4 eq) of 30 % hydrogen peroxide and 140 mmol (5.27 mL) of formic acid in a tree-necked round bottom flask at 0°C is added 7.5 mmol (2.96 g) of methyl oleate 75 % over a period of 20 minutes. Then, the mixture is heated at 40°C during 8 hours and at room temperature overnight. Water and formic acid are then partially removed under vacuum until an oily residue is obtained. This residue is then heated for 1 hour at ~80°C with 30 mL of 1 N aqueous potassium hydroxide. To this hot and light amber-colored solution, 37 % hydrochloric acid is cautiously added with stirring until pH = 2. The mixture was extracted with 3x30 mL of EtOAc. The organic phases were dried over anhydrous Na₂SO₄ and the solvent was removed under vacuum. The mixture is obtained with a quantitative crude yield (3.3 g) and contains 74 % of 9,10-dihydroxystearate (determined by GC/MS analysis after esterification). The 9,10-dihydroxystearic acid was obtained as a white powder after recrystallisation of the crude saponified product in EtOAc with a yield of 35 % (1.5 g) based on the desired product.



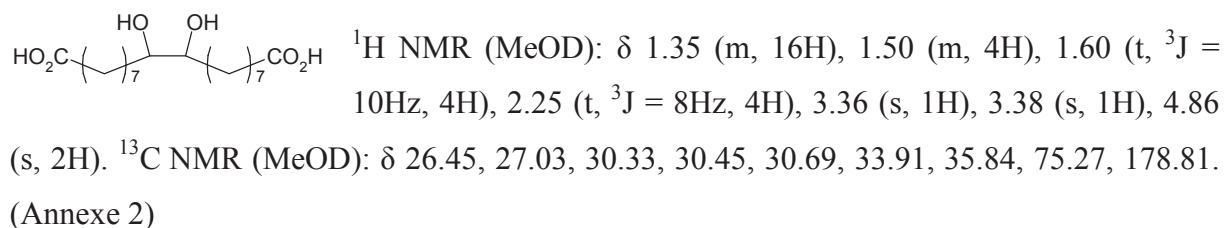
3-4 – Dihydroxylation of linoleic acid 99 %:

To a well-stirred solution of 70 mmol (7.14 mL, 2.8 eq) of 30 % hydrogen peroxide and 700 mmol (26 mL) of formic acid in a tree-necked round bottom flask at 0°C is added 25 mmol (7 g) of linoleic acid over a period of 40 minutes. Then, the mixture is heated at 40°C during 8 hours and at room temperature overnight. Water and formic acid are then partially removed under vacuum until an oily residue is obtained. This residue is then heated for 1 hour at ~80°C with 150 mL of 1 N aqueous potassium hydroxide. To this hot and light amber-colored solution, 37 % hydrochloric acid is cautiously added with stirring until pH = 2. The mixture was extracted with 3x80 mL of EtOAc. The organic phases were dried over anhydrous Na₂SO₄ and the solvent was removed under vacuum. The mixture is obtained with a quantitative crude yield (8.71 g) and with a complete conversion. The oily phase was recrystallised in EtOH. The 9,10,12,13-tetrahydroxystearic acid was obtained as a white powder with a yield of 20 % (1.74 g).


¹H NMR (DMSO-*d*₆): δ 0.86 (t, ³J = 6.7Hz, 3H), 1.25 (m, 14H), 1.33-1.44 (m, 6H), 1.44-1.48 (m, 2H), 2.18 (t, ³J = 7.3Hz, 2H), 3.20 (m, 2H), 3.49 (m, 2H), 4.10 (d, ³J = 5.7Hz, 2H), 4.16 (d, ³J = 5.7Hz, 2H), 11.96 (s, 1H). ¹³C NMR (DMSO-*d*₆): δ 14.10, 22.30, 24.65, 25.48, 25.78, 28.71, 28.98, 29.30, 31.67, 33.44, 33.80, 36.09, 70.11, 73.92, 174.62. (Annexe 2)

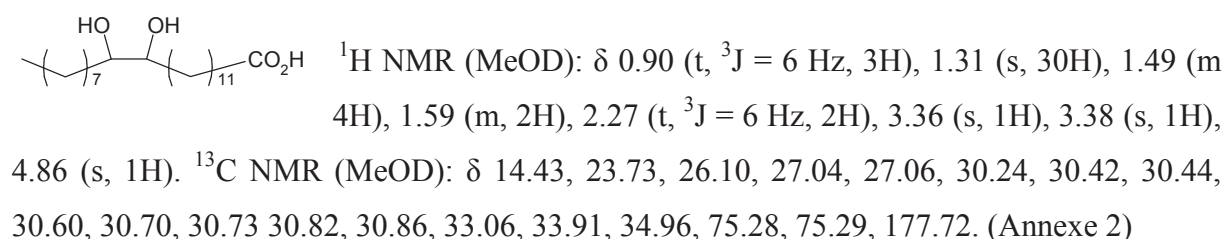
3-5 – Dihydroxylation of 9-octadecenedioic acid 65-70 %:

To a well-stirred solution of 14 mmol (1.43 mL, 1.4 eq) of 30 % hydrogen peroxide, 140 mmol (5.27 mL) of formic acid and 5 mL of CH₂Cl₂ in a tree-necked round bottom flask at 0°C is added 6.5 mmol (3.12 g) of 9-octadecenedioic acid over a period of 40 minutes. Then, the mixture is heated at 40°C during 8 hours and at room temperature overnight. Water and formic acid are then partially removed under vacuum until an oily residue is obtained. This residue is then heated for 1 hour at ~80°C with 30 mL of 1 N aqueous potassium hydroxide. To this hot and light amber-colored solution, 37 % hydrochloric acid is cautiously added with stirring until pH = 2. The 9,10-dihydroxyoctadecanedioic acid was obtained as a white powder by filtration with a quantitative yield (2.62 g).



3-6 – Dihydroxylation of erucic acid 90%:

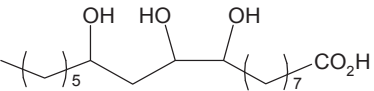
To a well-stirred solution of 42 mmol (4.3 mL, 1.4 eq) of 30 % hydrogen peroxide and 420 mmol (16 mL) of formic acid in a tree-necked round bottom flask at 0°C is added 30 mmol (10.2 g) of erucic acid over a period of 40 minutes. Then, the mixture is heated at 40°C during 8 hours and at room temperature overnight. Water and formic acid are then partially removed under vacuum until an oily residue is obtained. This residue is then heated for 1 hour at ~80°C with 90 mL of 1 N aqueous potassium hydroxide. To this hot and light amber-colored solution, 37 % hydrochloric acid is cautiously added with stirring until pH = 2. The 13,14-dihydroxydocosanoic acid was obtained as a white powder by filtration with a quantitative yield (10.06 g).



3-7 – Dihydroxylation of ricinoleic acid 80 %:

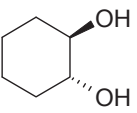
To a well-stirred solution of 42 mmol (4.3 mL, 1.4 eq) of 30 % hydrogen peroxide and 420 mmol (16 mL) of formic acid in a tree-necked round bottom flask at 0°C is added 30 mmol (8.95 g) of erucic acid 80 % over a period of 40 minutes. Then, the mixture is heated at 40°C during 8 hours and at room temperature overnight. Water and formic acid are then partially removed under vacuum until an oily residue is obtained. This residue is then heated for 1 hour at ~80°C with 90 mL of 1 N aqueous potassium hydroxide. To this hot and light amber-colored solution, 37 % hydrochloric acid is cautiously added with stirring until pH = 2.

The mixture was extracted with 3x90 mL of EtOAc. The organic phases were dried over anhydrous Na₂SO₄ and the solvent was removed under vacuum. The mixture is obtained with a quantitative crude yield (9.97 g) and contains 80 % of 9,10,12-trihydroxystearic acid (determined by GC/MS analysis after esterification). The 9,10,12-trihydroxystearic acid was obtained as a white powder after recrystallisation in EtOAc with a yield of 20 % (1.7 g) based on the desired product.


¹H NMR (MeOD): δ 0.91 (t, ³J = 5Hz, 3H), 1.32-1.62 (m, 27H), 2.28 (t, ³J = 5.5Hz, 2H), 3.36 (m, 1H), 3.69 (m, 1H), 3.79 (m, 1H), 4.86 (s, 1H). ¹³C (MeOD): δ 14.43, 23.70, 26.09, 26.82, 26.99, 30.21, 30.40, 30.52, 30.66, 33.06, 33.89, 34.95, 39.33, 41.62, 69.30, 72.01, 75.90, 177.70. (Annexe 2)

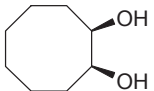
3-8 – Dihydroxylation of cyclohexene 99 %:

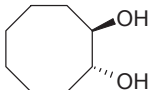
To a well-stirred solution of 68.2 mmol (7 mL, 1.4 eq) of 30 % hydrogen peroxide and 681.8 mmol (25.7 mL) of formic acid in a tree-necked round bottom flask at 0°C is added 48.7 mmol (4 g) of cyclohexene over a period of 40 minutes. Then, the mixture is heated at 40°C during 8 hours and at room temperature overnight. Water and formic acid are then partially removed under vacuum until an oily residue is obtained. This residue is then heated for 1 hour at ~80°C with 150 mL of 1 N aqueous potassium hydroxide. To this hot and light amber-colored solution, 37 % hydrochloric acid is cautiously added with stirring until pH = 2. The mixture was extracted with 3 x 30 mL of EtOAc. The organic phases were dried over anhydrous Na₂SO₄ and the solvent was removed under vacuum. The *trans*-1,2-cyclohexanediol was obtained as an ecru powder with a yield of 94 % (5.31 g).


¹H NMR (CDCl₃): δ 1.23 (s, 4H), 1.67 (s, 2H), 1.93 (s, 2H), 3.31 (s, 2H), 3.77 (s, 2H). ¹³C NMR (CDCl₃): δ 24.09, 32.86, 75.14. GC/MS *m/z* 116 (M⁺, 12%), 98(33), 83(37), 57(54), 70(100).

3-9 – Dihydroxylation of cyclooctene 95 %:

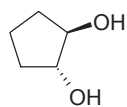
To a well-stirred solution of 28 mmol (2.8 mL, 1.4 eq) of 30 % hydrogen peroxide and 280 mmol (10.6 mL) of formic acid in a tree-necked round bottom flask at 0°C is added 20 mmol (2.2 g) of cyclooctene over a period of 40 minutes. Then, the mixture is heated at 40°C during 8 hours and at room temperature overnight. Water and formic acid are then partially removed under vacuum until an oily residue is obtained. This residue is then heated for 1 hour at ~80°C with 60 mL of 1 N aqueous potassium hydroxide. To this hot and light amber-colored solution, 37 % hydrochloric acid is cautiously added with stirring until pH = 2. The mixture was extracted with 3 x 60 mL of EtOAc. The organic phases were dried over anhydrous Na₂SO₄ and the solvent was removed under vacuum. The *trans*- and *cis*-cyclooctanediols are purified by column chromatography (Et₂O/EtOAc:7/3).

 Yield = 19 % (546 mg). R_f = 0.57. ¹H NMR (DMSO-*d*₆): δ 1.33 (m, 2H), 1.56(m, 10H), 3.54 (m, 2H), 4.25 (s, 1H), 4.26 (s, 1H). ¹³C NMR (DMSO-*d*₆): δ 22.11, 30.34, 32.92, 69.96. GC/MS *m/z* 144, 54(71), 41(87), 67(93), 55(96), 57(100).

 Yield = 15 % (443 mg). R_f = 0.32. ¹H NMR (CDCl₃): δ 1.31-1.66 (m, 12H), 3.39 (m, 2H), 4.06 (s, 2H). ¹³C NMR (CDCl₃): δ 23.62, 25.87, 31.51, 75.68. GC/MS *m/z* 144, 55(57), 70(58), 126(88), 57(100).

3-10 – Dihydroxylation of cyclopentene 96 %:

To a well-stirred solution of 70 mmol (7.2 mL, 1.4 eq) of 30 % hydrogen peroxide and 700 mmol (26.4 mL) of formic acid in a tree-necked round bottom flask at 0°C is added 50 mmol (3.4 g) of cyclopentene over a period of 40 minutes. Then, the mixture is heated at 40°C during 8 hours and at room temperature overnight. Water and formic acid are then partially removed under vacuum until an oily residue is obtained. This residue is then heated for 1 hour at ~80°C with 150 mL of 1 N aqueous potassium hydroxide. To this hot and light amber-colored solution, 37 % hydrochloric acid is cautiously added with stirring until pH = 2. The mixture was extracted with 3 x 150 mL of EtOAc. The organic phases were dried over anhydrous Na₂SO₄ and the solvent was removed under vacuum. The *trans*-cyclopentanediol was purified by column chromatography (cyclohexane/EtOAc:1/1) with a yield of 46 % (2 g). R_f = 0.5

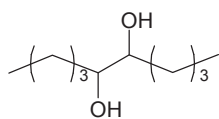


^1H RMN (MeOD): δ 1.48-1.56 (m, 2H), 1.72 (q, $^3\text{J} = 7.5$ Hz, 2H), 1.91-2.00 (m, 2H), 3.90-3.93 (m, 2H). ^{13}C RMN (MeOD): δ 21.37, 32.51, 79.69.

GC/MS m/z 120, 56(71), 83(80), 84(84), 57(89), 55(100).

3-11 – Dihydroxylation of *trans*-5-decene 97 %:

To a well-stirred solution of 7 mmol (0.7 mL, 1.4 eq) of 30 % hydrogen peroxide and 70 mmol (2.6 mL) of formic acid in a tree-necked round bottom flask at 0°C is added 5 mmol (701 mg) of *trans*-5-decene over a period of 5 minutes. Then, the mixture is heated at 40°C during 8 hours and at room temperature overnight. Water and formic acid are then partially removed under vacuum until an oily residue is obtained. This residue is then heated for 1 hour at ~80°C with 20 mL of 1 N aqueous potassium hydroxide. To this hot and light amber-colored solution, 37 % hydrochloric acid is cautiously added with stirring until pH = 2. The 5,6-decanediol was obtained by filtration as a white powder with a yield of 90 % (1.57 g).



^1H NMR (MeOD): δ 0.93 (t, $^3\text{J} = 7\text{Hz}$, 6H), 1.26-1.66 (br, 12H), 3.34 (s, 1H), 3.36 (s, 1H), 4.86 (s, 1H). ^{13}C NMR (MeOD): δ 14.45, 23.86, 29.30,

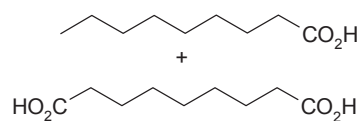
33.31, 75.97. GC/MS m/z 174, 41(31), 87(31), 86(32), 69(100).

4 – Oxidative cleavage of diols:

4-1 – Oxidative cleavage of 9,10-dihydroxystearic acid:

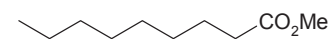
To 15.75 mmol (10.8 mL, 3.15 eq) of a 13 % solution of bleach (1.46 mol.L⁻¹) at room temperature and atmospheric pressure is added in one pot 5 mmol (1.58 g) of 9,10-dihydroxystearic acid >99 % purity. After a few minutes, exothermicity and discoloration was noticed. The mixture is still running during 3 to 4 hours at room temperature. The reaction mixture is acidified with 37 % hydrochloric acid. The oily phase is extracted from the acidic

aqueous phase with 3x30 mL of EtOAc and washed with 30 mL of water. The organic phases were dried over anhydrous Na_2SO_4 and the solvent was removed under vacuum. The mixture of azelaic and pelargonic acids was obtained with a quantitative weight yield (1.73 g).

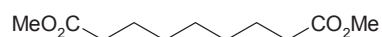


^1H NMR (DMSO_{d6}): δ 0.83 (t, $^3\text{J} = 6\text{Hz}$, 3H), 1.23 (m, 17H), 1.47 (t, $^3\text{J} = 7\text{Hz}$, 6H), 2.156 (t, $^3\text{J} = 7.36\text{Hz}$, 2H), 2.161 (t, $^3\text{J} = 7.35\text{Hz}$, 4H). ^{13}C NMR (DMSO_{d6}): δ 14.25, 22.55, 24.88, 24.94, 28.88, 29.05, 29.08, 31.73, 34.04, 174.82. (Annexe 2)

The two desired product are purified by column chromatography (cyclohexane/EtOAc:5/2) after esterification with $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{SO}_4$.



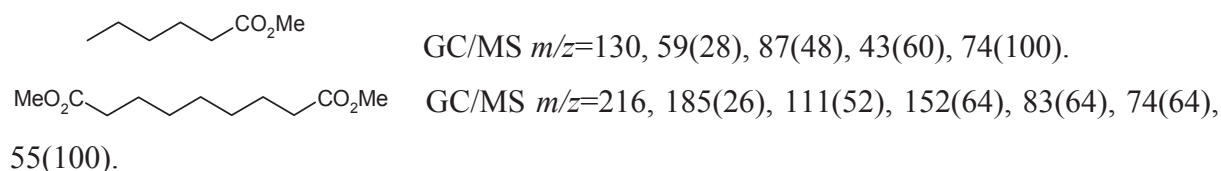
Yield = 89 % (458mg). ^1H NMR (CDCl_3): δ 0.81 (t, $^3\text{J} = 6.6\text{Hz}$, 3H), 1.19-1.22 (m, 10H), 1.55 (t, $^3\text{J} = 7.3\text{Hz}$, 2H), 2.23 (t, $^3\text{J} = 7.5\text{Hz}$, 2H), 3.59 (s, 3H). ^{13}C NMR (CDCl_3): δ 14.06, 22.65, 24.97, 29.15, 29.18, 29.25, 31.84, 34.07, 51.34, 174.23. GC/MS $m/z=172$ (M^+ , 18%), 141(10), 129(12), 87(48), 74(100).



Yield = 40 % (400mg). ^1H NMR (CDCl_3): δ 1.22 (m, 6H), 1.51 (t, $^3\text{J} = 7\text{Hz}$, 4H), 2.20 (t, $^3\text{J} = 7.5\text{Hz}$, 4H), 3.56 (s, 6H). ^{13}C NMR (CDCl_3): δ 24.76, 28.84, 33.91, 51.31, 174.06. GC/MS $m/z=216$, 185(26), 111(52), 152(64), 83(64), 74(64), 55(100).

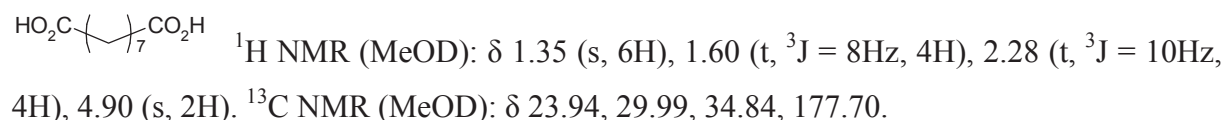
4-2 – Oxidative cleavage of 9,10,12,13-tetrahydroxystearic acid:

To 18.9 mmol (12.9 mL, 3.15 eq) of a 13 % solution of bleach (1.46 mol.L^{-1}) at room temperature and atmospheric pressure is added in one pot 3 mmol (1.04 g) of 9,10,12,13-tetrahydroxystearic acid >99 % purity. After a few minutes, exothermicity and discoloration was noticed. The mixture is still running during 3 to 4 hours at room temperature. The reaction mixture is acidified with 37 % hydrochloric acid. The oily phase is extracted from the acidic aqueous phase with 3x30 mL of EtOAc and washed with 30 mL of water. The organic phases were dried over anhydrous Na_2SO_4 and the solvent was removed under vacuum. The mixture of azelaic and caproic acids was obtained with in 79 % yield (0.93 g). After esterification with $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{SO}_4$, the methyl caproate and the dimethyl azelate are analyzed by GC/MS.



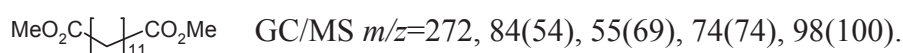
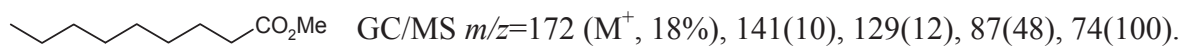
4-3 - Oxidative cleavage of 9,10-dihydroxyoctadecanedioic acid:

To 9.45 mmol (6.5 mL, 3.15 eq) of a 13 % solution of bleach (Acros[®], 1.46 mol.L⁻¹) at room temperature and atmospheric pressure is added in one pot 3 mmol (1.04 g) of 9,10-dihydroxyoctadecanedioic acid. After a few minutes, exothermicity and discoloration was noticed. The mixture is still running during 3 to 4 hours. The reaction mixture is acidified with 37 % hydrochloric acid. The oily phase is extracted from the acidic aqueous phase with 3x20 mL of EtOAc and washed with 20 mL of water. The organic phases were dried over anhydrous Na₂SO₄ and the solvent was removed under vacuum. The azelaic acid is obtained as a white powder with a quantitative yield (1.09 g).



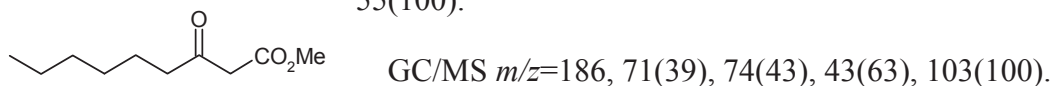
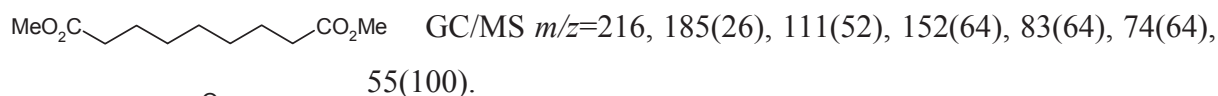
4-4 - Oxidative cleavage of 13,14-dihydroydocosanoic acid:

To 15.75 mmol (10.8 mL, 3.15 eq) of a 13 % solution of bleach (1.46 mol.L⁻¹) at room temperature and atmospheric pressure is added in one pot a slurry made of 5 mmol (1.86 g) of 13,14-dihydroydocosanoic acid dissolved in 5 mL of a solution of sodium pelargonate 1 N. After a few minutes, exothermicity and discoloration was noticed. The mixture is still running during 3 to 4 hours. The reaction mixture is acidified with 37 % hydrochloric acid. The oily phase is extracted from the acidic aqueous phase with 3x20 mL of EtOAc and washed with 20 mL of water. The organic phases were dried over anhydrous Na₂SO₄ and the solvent was removed under vacuum. The brassylic and pelargonic acids are obtained with a quantitative weight yield (2.80 g). The two products are analyzed by GC/MS after esterification with MeOH/H₂SO₄.



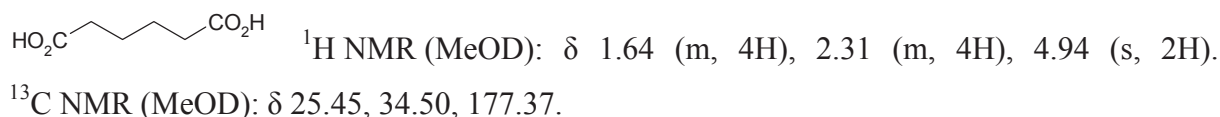
4-5 - Oxidative cleavage of 9,10,12-trihydroxystearic acid:

To 5 mmol (3.4 mL, 3.15 eq) of a 13 % solution of bleach (1.46 mol.L⁻¹) at room temperature and atmospheric pressure is added in one pot 1.6 mmol (0.52 g) of 13,14-dihydroxydocosanoic acid. After a few minutes, exothermicity and discoloration was noticed. The mixture is still running during 3 to 4 hours. The reaction mixture is acidified with 37 % hydrochloric acid. The oily phase is extracted from the acidic aqueous phase with 3x10 mL of EtOAc and washed with 10 mL of water. The organic phases were dried over anhydrous Na₂SO₄ and the solvent was removed under vacuum. The mixture of products is obtained with in 95 % yield (0.55 g). The products are analyzed by GC/MS after esterification with MeOH/H₂SO₄.



4-6 - Oxidative cleavage of *trans*-cyclohexanediol:

To 31.5 mmol (21.6 mL, 3.15 eq) of a 13 % solution of bleach (1.46 mol.L⁻¹) at room temperature and atmospheric pressure is added in one pot 10 mmol (1.16 g) of *trans*-cyclohexanediol. The mixture is still running during 3 to 4 hours. The reaction mixture is acidified with 37 % hydrochloric acid and extracted with EtOAc. The organic phases are dried over anhydrous Na₂SO₄ and the solvent is removed under vacuum. The adipic acid is obtained with a quantitative yield (1.46 g).



4-7 - Oxidative cleavage of cyclooctanediol:

To 3.15 mmol (2.2 mL, 3.15 eq) of a 13 % solution of bleach (1.46 mol.L^{-1}) at room temperature and atmospheric pressure is added in one pot 1 mmol (144 mg) of *cis*-cyclooctanediol. The mixture is still running during 3 to 4 hours. The reaction mixture is acidified with 37 % hydrochloric acid and extracted with 3 x 5 mL of EtOAc. The organic phases are dried over anhydrous Na_2SO_4 and the solvent is removed under vacuum.

The same reaction was carried out on the same quantity (1 mmol, 144 mg) of *trans*-cyclooctanediol. In both of the cases, the suberic acid was obtained with a quantitative yield (174 mg).

$\text{HO}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_6-\text{CO}_2\text{H}$ ^1H RMN (MeOD): δ 1.56-1.64 (m, 4H), 1.35 (m, 4H), 2.27 (t, $^3\text{J} = 7.4 \text{ Hz}$, 4H). ^{13}C RMN (MeOD): δ 22.49, 30.22, 36.96, 177.50.

4-8 - Oxidative cleavage of *trans*-cyclopentanediol:

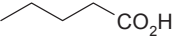
To 63 mmol (43 mL, 3.15 eq) of a 13 % solution of bleach (1.46 mol.L^{-1}) at room temperature and atmospheric pressure is added in one pot 20 mmol (2.04 g) of *trans*-cyclopentanediol. The mixture is still running during 3 to 4 hours. The reaction mixture is acidified with 37 % hydrochloric acid and extracted with EtOAc. The organic phases are dried over anhydrous Na_2SO_4 and the solvent is removed under vacuum. The glutaric acid is obtained with a yield of 91 % (2.4 g).

$\text{HO}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_3-\text{CO}_2\text{H}$ ^1H RMN (MeOD): δ 1.87 (qui, $^3\text{J} = 7.3 \text{ Hz}$, 2H), 2.35 (t, $^3\text{J} = 7.3 \text{ Hz}$, 4H), 4.89 (s, 2H). ^{13}C RMN (MeOD): δ 21.38, 29.94, 33.96, 176.28.

4-9 - Oxidative cleavage of 5,6-decanediol:

To 3.15 mmol (2.2 mL, 3.15 eq) of a 13 % solution of bleach (1.46 mol.L^{-1}) at room temperature and atmospheric pressure is added in one pot 1 mmol (174 mg) of 5,6-decanediol.

The mixture is still running during 3 to 4 hours. The reaction mixture is acidified with 37 % hydrochloric acid and extracted with EtOAc. The organic phases are dried over anhydrous Na_2SO_4 and the solvent is removed under vacuum. The valeric acid is obtained with a yield of 78 % (177 mg).

 ^1H NMR (CDCl_3): δ 0.91 (t, $^3\text{J} = 7.25\text{Hz}$, 3H), 1.29-1.41 (m, 2H), 1.56-1.66 (m, 2H), 2.34 (t, $^2\text{J} = 7.45\text{Hz}$, 2H), 10.24 (s, 1H). ^{13}C NMR (CDCl_3): δ 13.76, 22.27, 26.82, 33.91, 180.62.

ANNEXES

ANNEXE 1 – LES DOUZE PRINCIPES DE LA CHIMIE VERTE.....	115
---	------------

ANNEXE 2 – SPECTRES	117
----------------------------------	------------

Acide 9,10-dihydroxystéarique (^1H , ^{13}C dans MeOD) :	117
Acide 9,10,12,13-tetrahydroxystéarique (^1H , ^{13}C dans le DMSO_{d6}) :.....	118
Acide 9,10-dihydroxyoctadécanedioïque (^1H , ^{13}C dans MeOD) :	119
Acide 13,14-dihydroxydocosanoïque (^1H , ^{13}C dans MeOD) :	120
Acide 9,10,12-trihydroxystéarique (^1H , ^{13}C dans MeOD) :	121
Mélange acide azélaïque / acide pélargonique après clivage de l'acide 9,10-dihydroxystéarique (^1H , ^{13}C , dans DMSO_{d6}) :.....	122

Annexe 1 – Les douze principes de la chimie verte

Le concept de la Chimie Verte a été développé en 1998 par Anastas et Warner¹⁵⁷. En voici les douze principes :

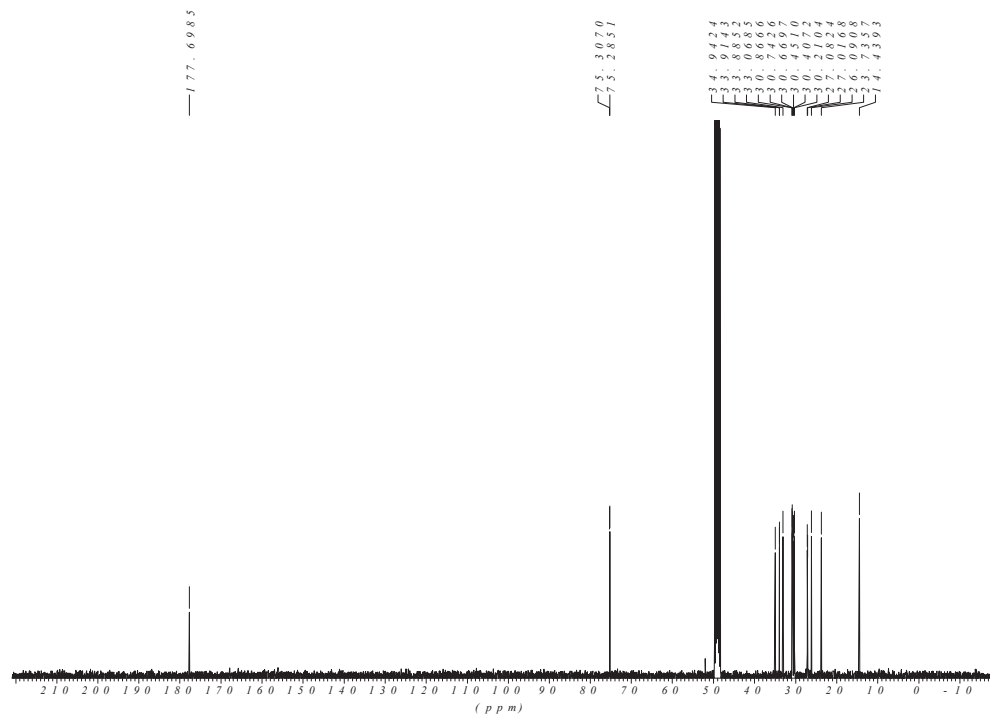
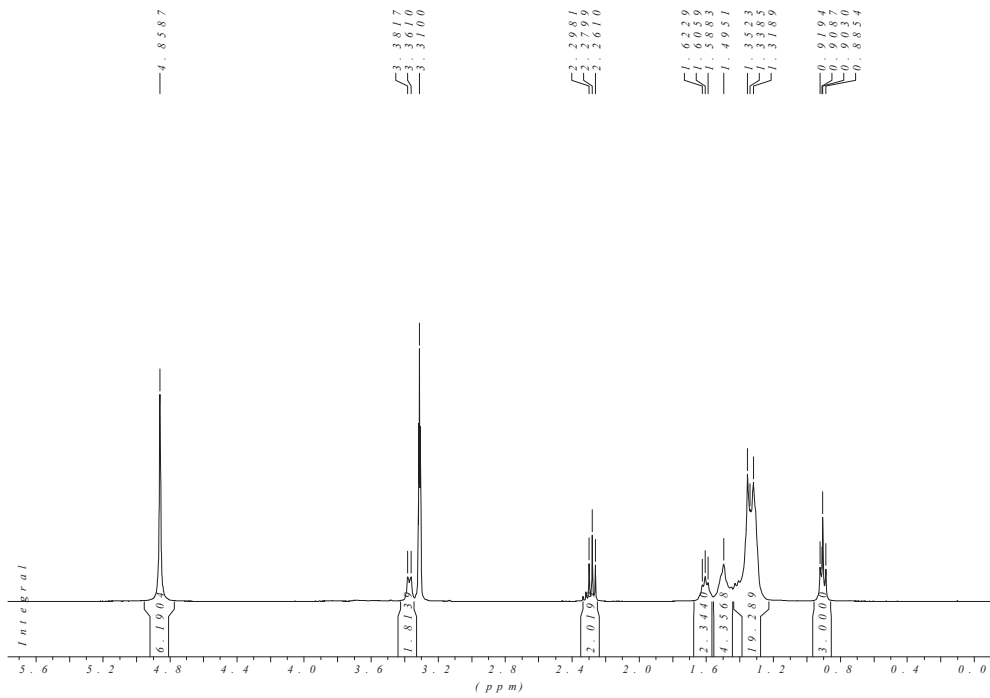
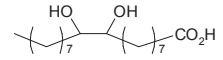
1. La prévention de la pollution à la source en évitant la production de résidus.
2. L'économie d'atomes et d'étapes qui permet de réaliser, à moindre coût, l'incorporation de fonctionnalités dans les produits recherchés tout en limitant les problèmes de séparation et de purification.
3. La conception de synthèses moins dangereuses grâce à l'utilisation de conditions douces et la préparation de produits peu ou pas toxiques pour l'homme et l'environnement.
4. La conception de produits chimiques moins toxiques avec la mise au point de molécules plus sélectives et non toxiques impliquant des progrès dans les domaines de la formulation et de la vectorisation des principes actifs et des études toxicologiques à l'échelle cellulaire et au niveau de l'organisme.
5. La recherche d'alternatives aux solvants polluants et aux auxiliaires de synthèse.
6. La limitation des dépenses énergétiques avec la mise au point de nouveaux matériaux pour le stockage de l'énergie et la recherche de nouvelles sources d'énergie à faible teneur en carbone.
7. L'utilisation de ressources renouvelables à la place des produits fossiles. Les analyses économiques montrent que les produits issus de la biomasse représentent 5 % des ventes globales de produits chimiques et pourraient atteindre 10 à 20 % en 2010. Plus de 75% de l'industrie chimique globale aurait alors pour origine des ressources renouvelables.
8. La réduction du nombre de dérivés en minimisant l'utilisation de groupes protecteurs ou auxiliaires.
9. L'utilisation des procédés catalytiques de préférence aux procédés stœchiométriques avec la recherche de nouveaux réactifs plus efficaces et minimisant les risques en terme de manipulation et de toxicité. La modélisation des mécanismes par les méthodes de la chimie théorique doit permettre d'identifier les systèmes les plus efficaces à mettre en œuvre (incluant de nouveaux catalyseurs chimiques, enzymatiques et/ou microbiologiques).
10. La conception des produits en vue de leur dégradation finale dans des conditions naturelles ou forcées de manière à minimiser l'incidence sur l'environnement.

11. La mise au point des méthodologies d'analyses en temps réel pour prévenir la pollution, en contrôlant le suivi des réactions chimiques. Le maintien de la qualité de l'environnement implique une capacité à détecter et, si possible, à quantifier, la présence d'agents chimiques et biologiques réputés toxiques à l'état de traces (échantillonnage, traitement et séparation, détection, quantification).

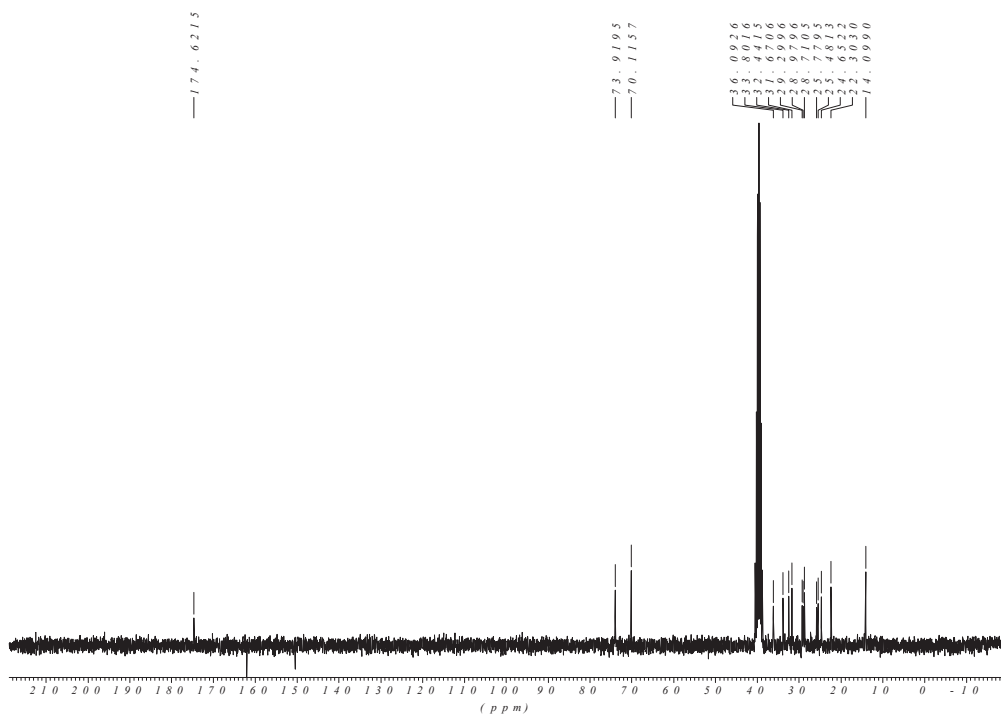
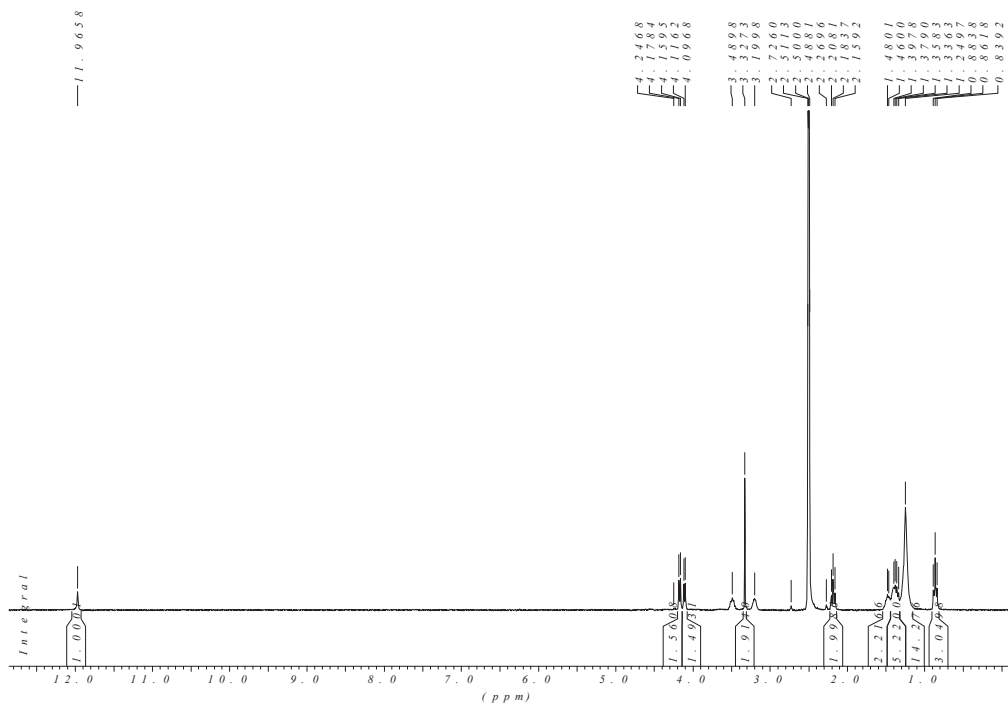
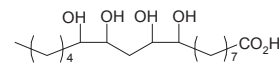
12. Le développement d'une chimie fondamentalement plus sûre pour prévenir les accidents, explosions, incendies et émissions de composés dangereux.

Annexe 2 – Spectres

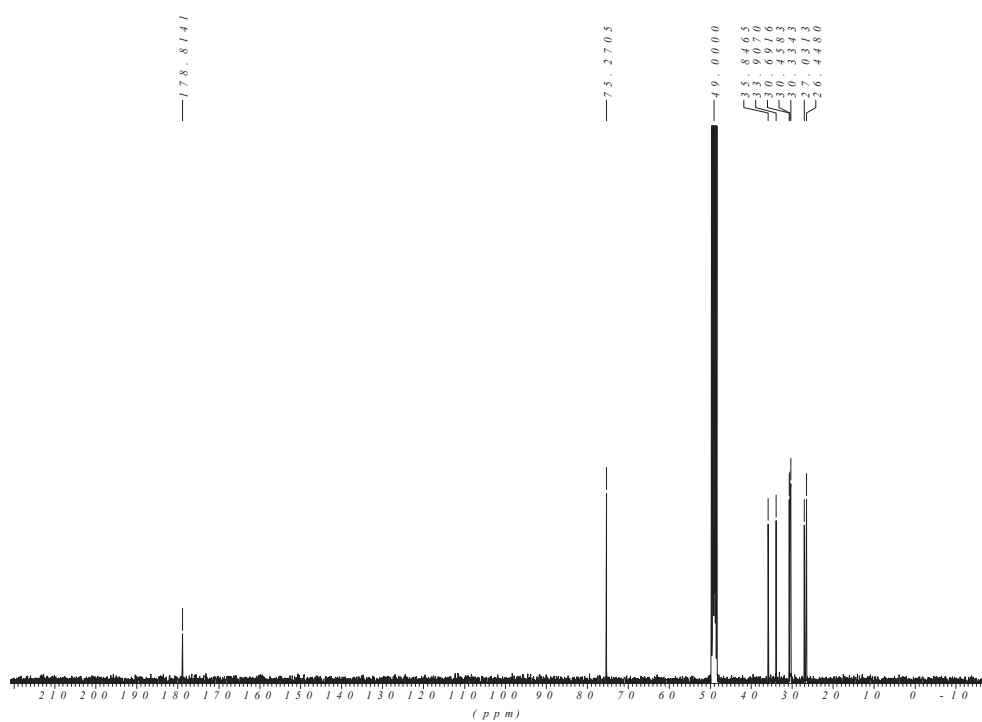
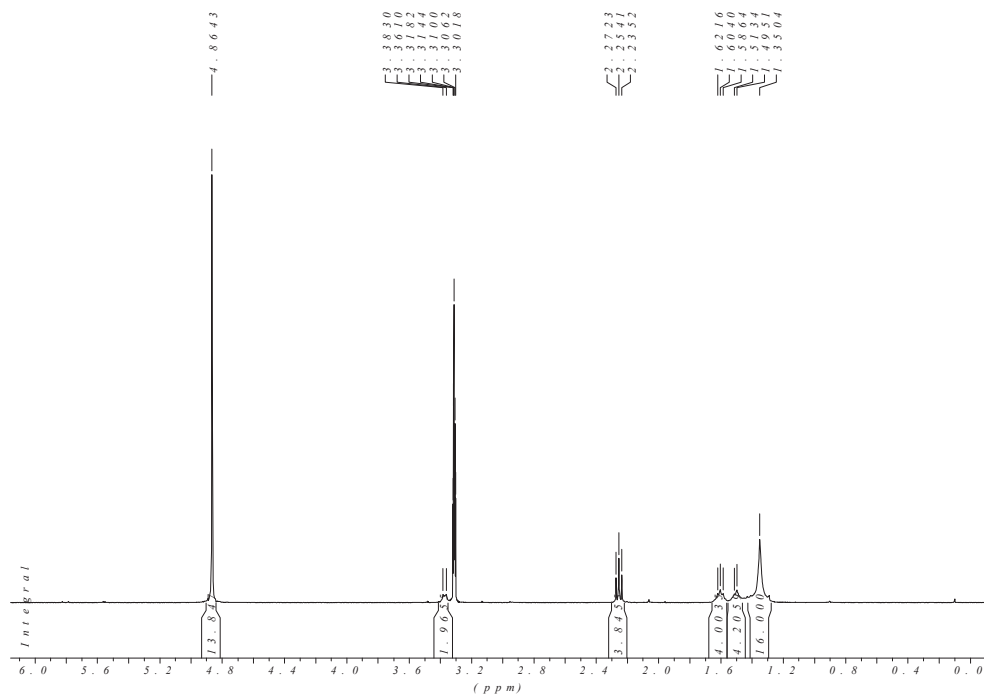
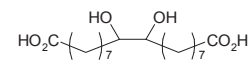
Acide 9,10-dihydroxystéarique (^1H , ^{13}C dans MeOD) :



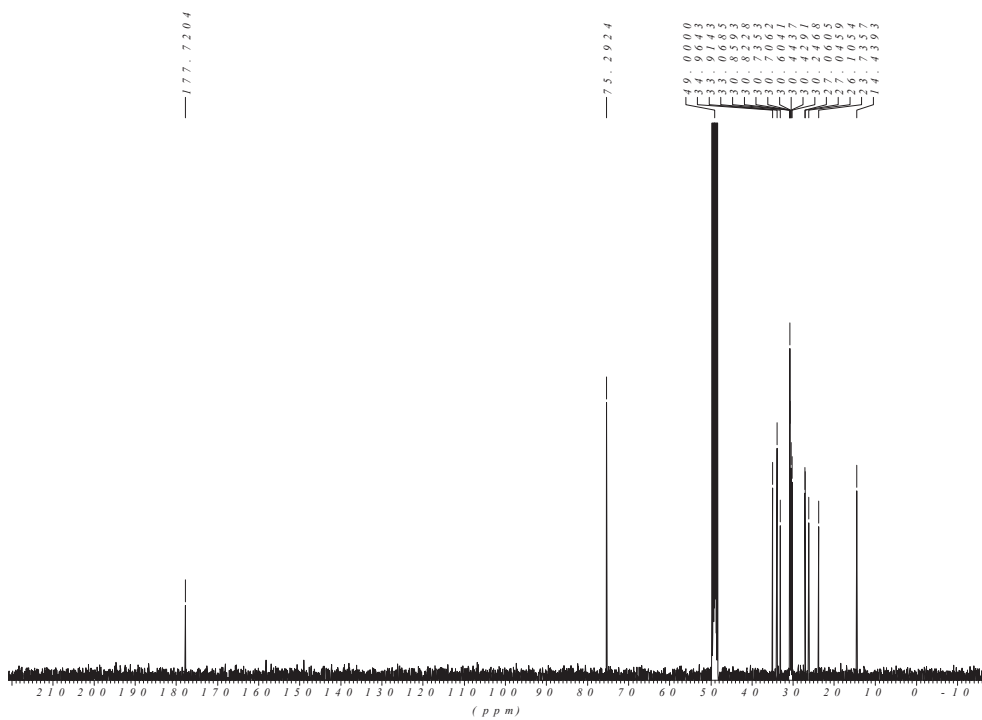
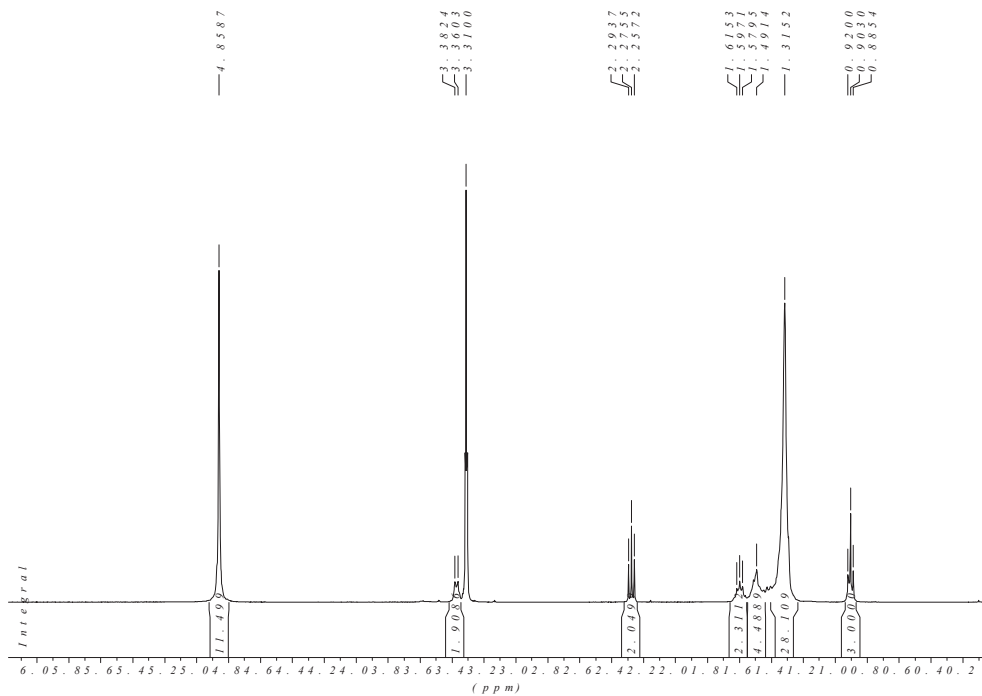
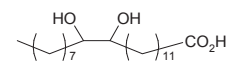
Acide 9,10,12,13-tetrahydroxystéarique (^1H , ^{13}C dans le DMSO_{d6}) :



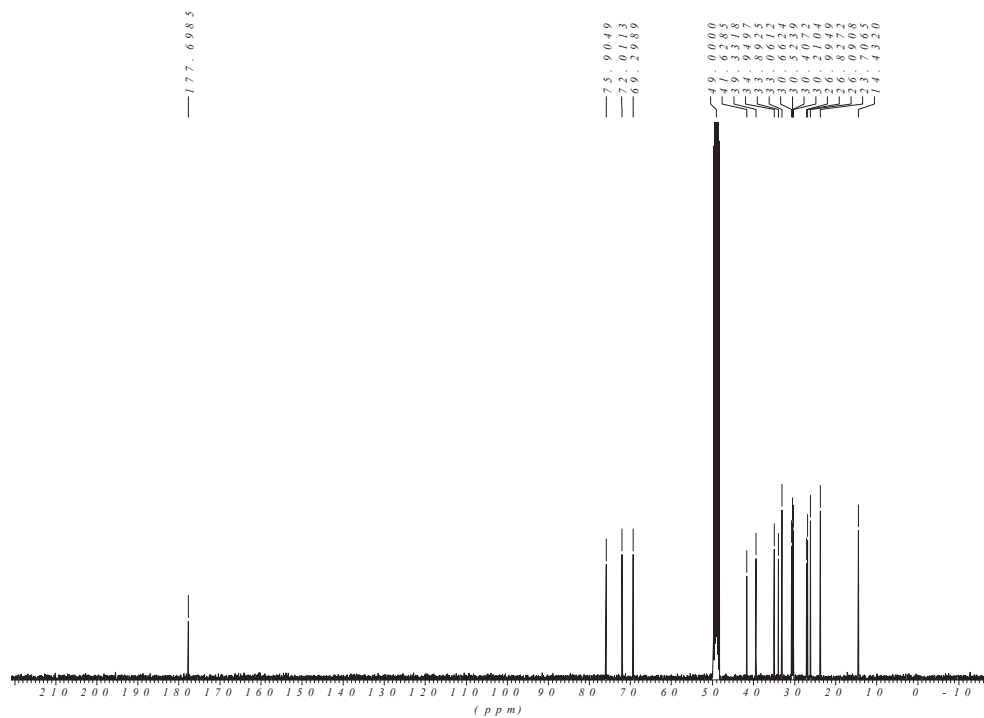
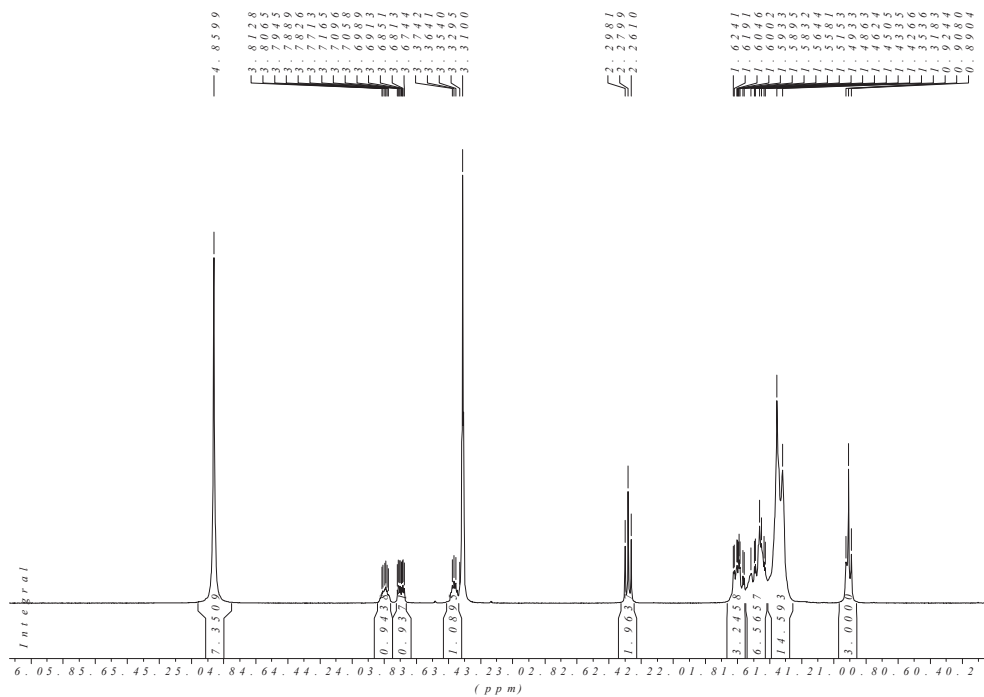
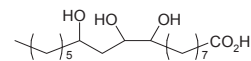
Acide 9,10-dihydroxyoctadécane dioïque (1H, 13C dans MeOD) :



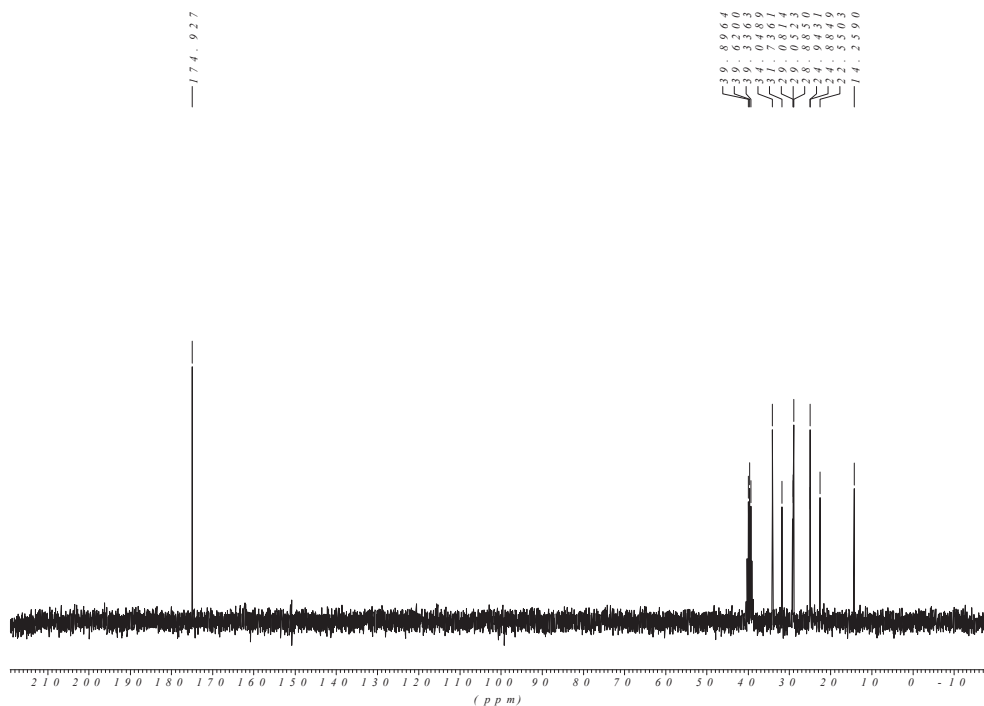
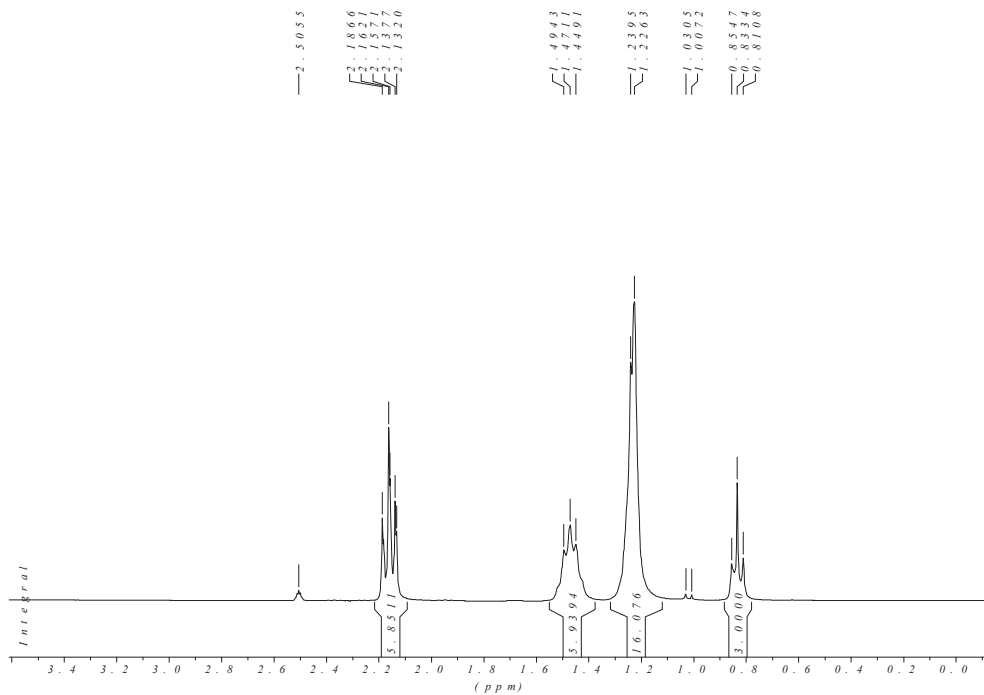
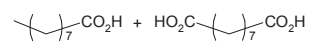
Acide 13,14-dihydroydocosanoïque (^1H , ^{13}C dans MeOD) :



Acide 9,10,12-trihydroxystéarique (^1H , ^{13}C dans MeOD) :



Mélange acide azélaïque / acide pélargonique après clivage de l'acide 9,10-dihydroxystéarique (^1H , ^{13}C , dans DMSO_{d6}) :



REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Européen, P.; Européenne, C. d. l. U., REACH - Registration, evaluation and authorisation of chemicals. 2006.
2. De Vrieze, C. G. Addition of additives to thermoplastic polymers. Patent N° NL 7402925, 19740305., 1975.
3. AGRICE, Les mystères de l'or vert. *Enquêtes sur le végétal dans les produits industriels* Septembre 2001.
4. AGRICE, Les agroressources. Septembre 2003.
5. AGRICE, Tensioactifs et Oléagineux. *Etude sur les matières premières oléagineuses disponibles sur le marché européen* Novembre 2001.
6. Meier, M. A. R.; Metzger, J. O.; Schubert, U. S., Plant oil renewable resources as green alternatives in polymer science. *Chemical Society Reviews* **2007**, 36, (11), 1788-1802.
7. ONIDOL, Le diester: une énergie pour le développement durable?
8. PROLEA, De la production à la consommation (France-Europe-Monde). *Statistiques des Oléagineux et Protéagineux 2007/2008* 2008.
9. *Le diester: une énergie pour le développement durable?* , Etude NOVANCE/POLE INDUSTRIEL DES OLEAGINEUX (communication personnelle).
10. Knothe, G.; Bagby, M. O., Biodiesel: The use of vegetable oils and their derivatives as alternative diesel fuels. *Book of Abstracts, 211th ACS National Meeting, New Orleans, LA, March 24-28 1996*, BTEC-020.
11. Demirbas, A., Biodiesel from vegetable oils via transesterification in supercritical methanol. *Energy Conversion and Management* **2002**, 43, (17), 2349-2356.
12. Zhou Chun-Hui, C.; Beltramini Jorge, N.; Fan, Y.-X.; Lu, G. Q. M., Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals. *Chemical Society reviews* **2008**, 37, (3), 527-49.
13. Behr, A.; Eilting, J.; Irawadi, K.; Leschinski, J.; Lindner, F., Improved utilization of renewable resources: New important derivatives of glycerol. *Green Chemistry* **2008**, 10, (1), 13-30.
14. Zheng, Y.; Chen, X.; Shen, Y., Commodity Chemicals Derived from Glycerol, an Important Biorefinery Feedstock. *Chemical Reviews* **2008**, 108, (12), 5253-5277.
15. Jerome, F.; Pouilloux, Y.; Barrault, J., Rational design of solid catalysts for the selective use of glycerol as a natural organic building block. *ChemSusChem* **2008**, 1, (7), 586-613.
16. http://fr.wikipedia.org/wiki/Biocarburant#cite_note-85
17. Crutzen, P. J.; Mosier, A. R.; Smith, K. A.; Winiwarer, W., N₂O release from agro-biofuel production negates global warming reduction by replacing fossil fuels. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2008**, 8, (2), 389-395.
18. Pimentel, D.; Patzek, T. W., Ethanol Production Using Corn, Switchgrass, and Wood; Biodiesel Production Using Soybean and Sunflower. *Natural Resources Research* **2005**, 14, (1), 65-76.
19. Proy, A., *Evaluation des prix de revient des biocarburants en France : prise en compte des externalités et comparaison avec le prix de revient du gazole et de l'essence sans plomb 95*. Reims, 2005.
20. PROLEA, Les biolubrifiants issus des huiles végétales. 2008.

21. Wagner, H.; Luther, R.; Mang, T., Lubricant base fluids based on renewable raw materials. Their catalytic manufacture and modification. *Applied Catalysis, A: General* **2001**, 221, (1-2), 429-442.
22. PROLEA, Des huiles végétales aux produits non alimentaires. 2007.
23. Castillon, P., Le Rilsan. *Grandes Aventures Technologiques Françaises* Octobre 2006.
24. Khot, S. N.; Lascala, J. J.; Can, E.; Morye, S. S.; Williams, G. I.; Palmese, G. R.; Kusefoglu, S. H.; Wool, R. P., Development and application of triglyceride-based polymers and composites. *Journal of Applied Polymer Science* **2001**, 82, (3), 703-723.
25. Can, E.; Kusefoglu, S.; Wool, R. P., Rigid, thermosetting liquid molding resins from renewable resources. I. Synthesis and polymerization of soybean oil monoglyceride maleates. *Journal of Applied Polymer Science* **2001**, 81, (1), 69-77.
26. Wool, R. P.; Lue, J., Novel Thermosetting Resins for SMC Applications from Linseed Oil: Synthesis, Characterization, and Properties. *Journal of Applied Polymer Science* **2006**, 99, (5), 2481-2488.
27. Scrimgeour, C., *Chemistry of fatty acids*. John Wiley & Sons, Inc.: 2005; Vol. Vol. 6, p 1-43.
28. Borsotti, G.; Guglielmetti, G.; Spera, S.; Battistel, E., Synthesis of phosphatidylcholines containing ricinoleic acid. *Tetrahedron* **2001**, 57, (51), 10219-10227.
29. Baumann, H.; Buehler, M.; Fochem, H.; Hirsinger, F.; Zobelein, H.; Falbe, J., Natural fats and oils. Renewable raw materials for the chemical industry. *Angewandte Chemie* **1988**, 100, (1), 41-62.
30. Ma, F.; Hanna, M. A., Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology* **1999**, 70, (1), 1-15.
31. Alcantara, R.; Amores, J.; Canoira, L.; Fidalgo, E.; Franco, M. J.; Navarro, A., Catalytic production of biodiesel from soy-bean oil, used frying oil and tallow. *Biomass and Bioenergy* **2000**, 18, (6), 515-527.
32. Hoydonckx, H. E.; De Vos, D. E.; Chavan, S. A.; Jacobs, P. A., Esterification and transesterification of renewable chemicals. *Topics in Catalysis* **2004**, 27, (1-4), 83-96.
33. Xu, X., Production of specific-structured triacylglycerols by lipase-catalyzed reactions: a review. *European Journal of Lipid Science and Technology* **2000**, 102, (4), 287-303.
34. Gunstone, F. D., Enzymes as biocatalysts in the modification of natural lipids. *Journal of the Science of Food and Agriculture* **1999**, 79, (12), 1535-1549.
35. Rubin, M. B., The history of ozone. The Schönbein period, 1839-1868. *Bulletin for the History of Chemistry* **2001**, 26, (1), 40-56.
36. Rubin, M. B., The history of ozone, Part III. *Helvetica Chimica Acta* **2003**, 86, 930-940.
37. Criegee, R., Mechanism of ozonolysis. *Angewandte Chemie* **1975**, 87, (21), 765-71.
38. Harries, C., Over the Effect of Ozone on Organic Compounds. *Liebigs Annalen der Chemie* **1905**, 343, 311-75.
39. Molinari, E.; Soncini, E., Constitution of Oleic Acid and Action of Ozone on Oils and Fats. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* **1906**, 39, 2735-44.
40. Pryor, W. A.; Das, B.; Church, D. F., The ozonation of unsaturated fatty acids: aldehydes and hydrogen peroxide as products and possible mediators of ozone toxicity. *Chemical Research in Toxicology* **1991**, 4, (3), 341-8.
41. Pasero, J.; Naudet, M., Preparation of ω -functional acids by the oxidative ozonolysis of derivatives of monounsaturated fatty acids. *Revue Francaise des Corps Gras* **1963**, (8-9), 453-62.

42. Ferraboschi, P.; Gambero, C.; Azadani, M. N.; Santaniello, E., Reduction of ozonides by means of polymeric triphenylphosphine. Simplified synthesis of carbonyl compounds from alkenes. *Synthetic Communications* **1986**, 16, (6), 667-72.
43. Gupta, D.; Soman, R.; Dev, S., Thiourea, a convenient reagent for the reductive cleavage of olefin ozonolysis products. *Tetrahedron* **1982**, 38, (20), 3013-18.
44. Branan, B. M.; Butcher, J. T.; Olsen, L. R., Using ozone in organic chemistry lab: The ozonolysis of eugenol. *Journal of Chemical Education* **2007**, 84, (12), 1979-1981.
45. Richer, J.-C.; Bélanger, P., Préparation du *ter*-butyl-5-diméthyl-3,3-cyclohexène et de quelques isomères. *Canadian Journal of Chemistry* **1964**, 42, 2398-2403.
46. Harries, C., Action of Ozone on Oleic Acid. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* **1909**, 42, 446-58.
47. Rieche, A. Carboxylic acids. Patent N° DE 565158, 1931.
48. Goebel, C. G.; Brown, A. C.; Oehlschlaeger, H. F.; Rolfes, R. P. Azelaic acid. Patent N° US 2813113, 1957.
49. Maggiolo, A. Dibasic and monobasic acids. Patent N° US 2865937, 1958.
50. Ackman, R. G.; Retson, M. E.; Gallay, L. R.; Vandenheuvel, F. A., Ozonolysis of unsaturated fatty acids. I. Ozonolysis of oleic acid. *Canadian Journal of Chemistry* **1961**, 39, 1956-63.
51. Marshall, J. A.; Garofalo, A. W.; Sedrani, R. C., The direct conversion of olefins into esters through ozonolysis. *Synlett* **1992**, (8), 643-5.
52. Majmudar, S.; Draeger, A.; Effey, G. Apparatus for continuous ozonation. Patent N° DE 77-2754366, 19771207., 1979.
53. Katrib, Y.; Biskos, G.; Buseck, P. R.; Davidovits, P.; Jayne, J. T.; Mochida, M.; Wise, M. E.; Worsnop, D. R.; Martin, S. T., Ozonolysis of mixed oleic-acid/stearic-acid particles: Reaction kinetics and chemical morphology. *Journal of Physical Chemistry A* **2005**, 109, (48), 10910-10919.
54. Katrib, Y.; Martin, S. T.; Hung, H.-M.; Rudich, Y.; Zhang, H.; Slowik, J. G.; Davidovits, P.; Jayne, J. T.; Worsnop, D. R., Products and Mechanisms of Ozone Reactions with Oleic Acid for Aerosol Particles Having Core-Shell Morphologies. *Journal of Physical Chemistry A* **2004**, 108, (32), 6686-6695.
55. Ziemann, P. J., Aerosol products, mechanisms, and kinetics of heterogeneous reactions of ozone with oleic acid in pure and mixed particles. *Faraday Discussions* **2005**, 130, (Atmospheric Chemistry), 469-490.
56. Nash, D. G.; Tolocka, M. P.; Baer, T., The uptake of O₃ by myristic acid-oleic acid mixed particles: evidence for solid surface layers. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2006**, 8, (38), 4468-4475.
57. Hung, H.-M.; Ariya, P., Oxidation of Oleic Acid and Oleic Acid/Sodium Chloride(aq) Mixture Droplets with Ozone: Changes of Hygroscopicity and Role of Secondary Reactions. *Journal of Physical Chemistry A* **2007**, 111, (4), 620-632.
58. McNeill, V. F.; Wolfe, G. M.; Thornton, J. A., The Oxidation of Oleate in Submicron Aqueous Salt Aerosols: Evidence of a Surface Process. *Journal of Physical Chemistry A* **2007**, 111, (6), 1073-1083.
59. Kirk-Othmer, Manganese Compounds. In *Encyclopedia of Chemical Technology*, 2005; Vol. 15.
60. Lee, D. G.; Lamb, S. E.; Chang, V. S., Carboxylic acids from the oxidation of terminal alkenes by permanganate: nonadecanoic acid. *Organic Syntheses* **1981**, 60, 11.
61. Krapcho, A. P.; Larson, J. R.; Eldridge, J. M., Potassium permanganate oxidations of terminal olefins and acetylenes to carboxylic acids of one less carbon. *Journal of Organic Chemistry* **1977**, 42, (23), 3749-53.

62. Lee, D. G.; Brownridge, J. R., Oxidation of hydrocarbons. IV. Kinetics and mechanism of the oxidative cleavage of cinnamic acid by acidic permanganate. *Journal of the American Chemical Society* **1974**, 96, (17), 5517-23.
63. Sparks, D. L.; Antonio Estevez, L.; Hernandez, R., Supercritical-fluid-assisted oxidation of oleic acid with ozone and potassium permanganate. *Green Chemistry* **2009**, 11, (7), 986-993.
64. Lemieux, R. U.; Von Rudloff, E., Periodate-permanganate oxidations. I. Oxidation of olefins. *Canadian Journal of Chemistry* **1955**, 33, 1701-9.
65. v. Rudloff, E., Periodate-permanganate oxidations. V. Oxidation of lipides in media containing organic solvents. *Canadian Journal of Chemistry* **1956**, 34, 1413-18.
66. Garti, N.; Avni, E., The oxidation of oleic acid by permanganate in oil in water emulsion. *Colloids and Surfaces* **1982**, 4, (1), 33-41.
67. Garti, N.; Avni, E., Permanganate oxidation of oleic acid using emulsion technology. *Journal of the American Oil Chemists' Society* **1981**, 58, (8), 840-1.
68. Tercio, J.; Ferreira, B.; Cruz, W. O.; Vieira, P. C.; Yonashiro, M., Carbon-carbon double bond cleavage using solid-supported potassium permanganate on silica gel. *Journal of Organic Chemistry* **1987**, 52, (16), 3698-9.
69. Singh, N.; Lee, D. G., Permanganate: A Green and Versatile Industrial Oxidant. *Organic Process Research & Development* **2001**, 5, (6), 599-603.
70. ULLMAN'S, *Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 6 ed.; Wiley-CH: Vol. 30.
71. Carus, M. B. Production of potassium permanganate. Patent N° CA 609791, 29111960, 1960.
72. Okabe, T.; Narita, E.; Kobayashi, Y.; Mita, M. Alkali metal permanganate. Patent N° DE 75-2514184, 19750401., 1976.
73. Bert; Keravenant, D. Process for obtaining potassium permanganate electrolyte from potassium manganate. Patent N° FR 1450323, 19651020., 1966.
74. Subramanian, K.; Gomathi, K. G.; Asokan, K., Electrosynthesis of Potassium Permanganate in a Cation Exchange Membrane Cell. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2008**, 47, (22), 8526-8532.
75. Carlsen, P. H. J.; Katsuki, T.; Martin, V. S.; Sharpless, K. B., A greatly improved procedure for ruthenium tetroxide catalyzed oxidations of organic compounds. *Journal of Organic Chemistry* **1981**, 46, (19), 3936-8.
76. Baumer, U. S.; Schafer, H. J., Cleavage of olefinic double bonds by mediated anodic oxidation. *Electrochimica Acta* **2003**, 48, (5), 489-495.
77. Janssen, L. J. J.; Blijlevens, M. H. A., Electrochemical oxidation of iodate to periodate. *Electrochimica Acta* **2003**, 48, (25-26), 3959-3964.
78. Besemer, A. Recovery of spent periodate in oxidation of starch. Patent N° US 2002072599, 20011213., 2002.
79. Kesselmans, R. P. W. Periodate oxidation of starch and regeneration of periodate with ozone. Patent N° WO 9827118, 19971215., 1998.
80. Zimmermann, F.; Meux, E.; Mieloszynski, J.-L.; Lecuire, J.-M.; Oget, N., Ruthenium-catalysed oxidation without CCl₄ of oleic acid, other monoenic fatty acids and alkenes. *Tetrahedron Letters* **2005**, 46, (18), 3201-3203.
81. Baeumer, U. S.; Schaefer, H. J., Cleavage of alkenes by anodic oxidation. *Journal of Applied Electrochemistry* **2005**, 35, (12), 1283-1292.
82. Warwel, S.; Klaas, M. R., Oxidative cleavage of unsaturated fatty acids without ozone. *Lipid Technology* **1997**, 9, (1), 10-14.
83. Antonelli, E.; D'Aloisio, R.; Gambaro, M.; Fiorani, T.; Venturello, C., Efficient Oxidative Cleavage of Olefins to Carboxylic Acids with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Methyltrioctylammonium Tetrakis(oxodiperoxotungsto)phosphate(3-) under Two-Phase

Conditions. Synthetic Aspects and Investigation of the Reaction Course. *Journal of Organic Chemistry* **1998**, 63, (21), 7190-7206.

84. Venturello, C.; D'Aloisio, R., Quaternary ammonium tetrakis(diperoxotungsto)phosphates(3-) as a new class of catalysts for efficient alkene epoxidation with hydrogen peroxide. *Journal of Organic Chemistry* **1988**, 53, (7), 1553-7.

85. Foa, M.; Gardano, A.; Sabarino, G. A method of preparing carboxylic acids or esters by the oxidative cleavage of unsaturated fatty acids or esters. Patent N° WO 9312064, 19921207., 1993.

86. Johnstone, A.; Middleton, P. J.; Sanderson, W. R.; Service, M. Oxidative cleavage of alkenes by hydrogen peroxide and catalysts therefor. Patent N° WO 9500243, 19940622., 1995.

87. Turnwald, S. E.; Lorier, M. A.; Wright, L. J.; Mucalo, M. R., Oleic acid oxidation using hydrogen peroxide in conjunction with transition metal catalysis. *Journal of Materials Science Letters* **1998**, 17, (15), 1305-1307.

88. Patrick, T. M., Jr.; Emerson, W. S., Unsaturated long-chain aliphatic esters. Catalytic oxidation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **1949**, 41, 636-41.

89. Fitzpatrick, J. D.; Myers, L. D. Oxidizing unsaturated fatty materials. Patent N° US 2450858, 1948.

90. Santacesaria, E.; Sorrentino, A.; Rainone, F.; Di Serio, M.; Speranza, F., Oxidative Cleavage of the Double Bond of Monoenic Fatty Chains in Two Steps: A New Promising Route to Azelaic Acid and Other Industrial Products. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2000**, 39, (8), 2766-2771.

91. Santacesaria, E.; Ambrosio, M.; Sorrentino, A.; Tesser, R.; Di Serio, M., Double bond oxidative cleavage of monoenic fatty chains. *Catalysis Today* **2003**, 79-80, 59-65.

92. Oakley, M. A.; Woodward, S.; Coupland, K.; Parker, D.; Temple-Heald, C., Practical dihydroxylation and C-C cleavage of unsaturated fatty acids. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **1999**, 150, (1-2), 105-111.

93. Bastioli, C.; Milizia, T.; Borsotti, G. Improved process for the production of derivatives of saturated carboxylic acids. Patent N° WO 2007039481, 20060921., 2007.

94. Bastioli, C.; Borsotti, G.; Merlin, A.; Milizia, T. Process for the catalytic cleavage of vegetable oils. Patent N° WO 2008138892, 20080509., 2008.

95. Robinson, G. M.; Robinson, R., Synthesis of certain Higher Aliphatic Compounds. Part I. A Synthesis of Lactaric Acid and of Oleic Acid. *Journal of the Chemical Society, Transactions* **1925**, 127, 175-180.

96. Lapworth, A.; Mottram, E. N., Oxidation products of oleic acid. I. Conversion of oleic acid into dihydroxystearic acid and the determination of the higher saturated acids in mixed acids from natural sources. *Journal of the Chemical Society, Transactions* **1925**, 127, 1628-32.

97. Coleman, J. E.; Ricciuti, C.; Swern, D., Improved preparation of 9(10)-oxo-10(9)-hydroxystearic acids by oxidation of oleic acid with potassium permanganate in neutral solution. *Journal of the American Chemical Society* **1956**, 78, 5342-5.

98. Milas, N. A.; Sussman, S.; Mason, H. S., Hydroxylation of unsaturated substances. V. The catalytic hydroxylation of certain unsaturated substances with functional groups. *Journal of the American Chemical Society* **1939**, 61, 1844-7.

99. Usui, Y.; Sato, K.; Tanaka, M., Catalytic dihydroxylation of olefins with hydrogen peroxide: An organic-solvent- and metal-free system. *Angewandte Chemie, International Edition* **2003**, 42, (45), 5623-5625.

100. Nakazawa, M.; Fujitani, K.; Manami, H. Preparing carboxylic acid. Patent N° EP 128484, 19840601., 1984.

101. Dos Santos, E.; Metivier, P. Process for preparing mono- and dicarboxylic acids from unsaturated fatty acids and/or their derivatives. Patent N° EP 95-401942, 19950824., 1996.
102. Ahmad, S.; Soi, H. S.; Sattar, M. N.; Yusof, Y. A.; Hassan, H. A.; Awang, R. Hydroxylation process for the preparation of hydroxy fatty acids from unsaturated fatty acids. Patent N° EP 2004-30062, 20041217., 2005.
103. Swern, D.; Scanlan, J. T.; Dickel, G. B., 9,10-Dihydroxystearic acid. *Organic Syntheses* **1959**, 39, 15-19.
104. Mithran, S.; Subbaraman, A. S., Synthesis of (3Z)-dodecenyl (E)-2-butenolate, the pheromone of sweet potato weevil. *Molecules* **1999**, 4, (6), 159-164.
105. Swern, D.; Billen, G. N.; Findley, T. W.; Scanlan, J. T., Hydroxylation of monounsaturated fatty materials with hydrogen peroxide. *Journal of the American Chemical Society* **1945**, 67, 1786-9.
106. Sharpless, K. B.; Akashi, K., Osmium catalyzed vicinal hydroxylation of olefins by tert-butyl hydroperoxide under alkaline conditions. *Journal of the American Chemical Society* **1976**, 98, (7), 1986-7.
107. Plate, M.; Overs, M.; Schaefer, H. J., Synthesis of enantio-enriched methyl vic-dihydroxystearates. *Synthesis* **1998**, (9), 1255-1258.
108. Emmons, W. D.; Pagano, A. S.; Freeman, J. P., Peroxytrifluoroacetic acid. III. The hydroxylation of olefins. *Journal of the American Chemical Society* **1954**, 76, 3472-5.
109. Gunstone, F. D.; Morris, L. J., Fatty acids. V. Applications of the Woodward cis hydroxylation procedure to long chain olefinic compounds. *Journal of the Chemical Society* **1957**, 487-90.
110. Watabe, T.; Ueno, Y.; Imazumi, J., Conversion of oleic acid into threo-dihydroxystearic acid by rat liver microsomes. *Biochemical Pharmacology* **1971**, 20, (4), 912-13.
111. Weber, W. P.; Shepherd, J. P., Improved procedure for the potassium permanganate oxidation of olefins to cis-1,2-glycols by use of phase transfer catalysis. *Tetrahedron Letters* **1972**, (48), 4907-8.
112. Felthouse, T. R., Catalytic oxidative cleavage of vicinal diols and related oxidations by ruthenium pyrochlore oxides: new catalysts for low-temperature oxidations with molecular oxygen. *Journal of the American Chemical Society* **1987**, 109, (24), 7566-8.
113. Grill, J. M.; Ogle, J. W.; Miller, S. A., An Efficient and Practical System for the Catalytic Oxidation of Alcohols, Aldehydes, and a,b-Unsaturated Carboxylic Acids. *Journal of Organic Chemistry* **2006**, 71, (25), 9291-9296.
114. Venturello, C.; Ricci, M., Oxidative cleavage of 1,2-diols to carboxylic acids by hydrogen peroxide. *Journal of Organic Chemistry* **1986**, 51, (9), 1599-602.
115. Ishii, Y.; Yamawaki, K.; Ura, T.; Yamada, H.; Yoshida, T.; Ogawa, M., Hydrogen peroxide oxidation catalyzed by heteropoly acids combined with cetylpyridinium chloride. Epoxidation of olefins and allylic alcohols, ketonization of alcohols and diols, and oxidative cleavage of 1,2-diols and olefins. *Journal of Organic Chemistry* **1988**, 53, (15), 3587-93.
116. Shimizu, M.; Orita, H.; Suzuki, K.; Hayakawa, T.; Hamakawa, S.; Takehira, K., Oxidative C-C bond cleavage of vic-diols with H₂O₂ catalyzed by heteropolyacids. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **1996**, 114, (1-3), 217-220.
117. Chen, H.; Dai, W.-L.; Gao, R.; Cao, Y.; Li, H.; Fan, K., New green catalytic manufacture of glutaric acid from the oxidation of cyclopentane-1,2-diol with aqueous hydrogen peroxide. *Applied Catalysis, A: General* **2007**, 328, (2), 226-236.
118. De Wit, D.; Veelaert, S.; Tournois, H. Method for the oxidation of vicinal diols, including carbohydrates. Patent N° WO 9421690, 19940325., 1994.
119. Schreyer, G.; Schwarze, W.; Weigert, W.; Weigel, H. Azelaic acid and pelargonic acid. Patent N° DE 2106913, 19710213., 1972.

120. Le Sueur, H. R., The products of the action of fused potassium hydroxide on dihydroxystearic acid. *Journal of the Chemical Society, Transactions* **1901**, 79, 1313-1324.
121. Herrmann, A. T.; Warwel, S.; Ruesch gen. Klaas, M. Preparation of carboxylic acids by hydrogen peroxide regioselective oxidation of vicinal diols using ruthenium catalysts. Patent N° DE 19724736, 19970612., 1999.
122. Grubbs, R. H.; Nguyen, S. T.; Johnson, L. K.; Hillmyer, M. A.; Fu, G. C. High activity ruthenium or osmium metal carbene complexes for olefin metathesis reactions and synthesis thereof. Patent N° WO 9604289, 19950728., 1996.
123. Buchowicz, W.; Mol, J. C., Catalytic activity and selectivity of Ru(:CHPh)Cl₂(PCy₃)₂ in the metathesis of linear alkenes. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **1999**, 148, (1-2), 97-103.
124. Dinger, M. B.; Mol, J. C., High turnover numbers with ruthenium-based metathesis catalysts. *Advanced Synthesis & Catalysis* **2002**, 344, (6+7), 671-677.
125. Forman, G. S.; Bellabarba, R. M.; Tooze, R. P.; Slawin, A. M. Z.; Karch, R.; Winde, R., Metathesis of renewable unsaturated fatty acid esters catalysed by a phoban-indenylidene ruthenium catalyst. *Journal of Organometallic Chemistry* **2006**, 691, (24-25), 5513-5516.
126. Holser, R. A.; Doll, K. M.; Erhan, S. Z., Metathesis of methyl soyate with ruthenium catalysts. *Fuel* **2006**, 85, (3), 393-395.
127. Malacea, R.; Fischmeister, C.; Bruneau, C.; Dubois, J.-L.; Couturier, J.-L.; Dixneuf, P. H., Renewable materials as precursors of linear nitrile-acid derivatives via cross-metathesis of fatty esters and acids with acrylonitrile and fumaronitrile. *Green Chemistry* **2009**, 11, (2), 152-155.
128. Meier, M. A. R., Metathesis with Oleochemicals: New Approaches for the Utilization of Plant Oils as Renewable Resources in Polymer Science. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2009**, 210, (13-14), 1073-1079.
129. Zimmermann, F. Synthèse d'acide azelaïque à partir d'huile végétale pour la précipitation sélective de cations métalliques. Université de Metz, 2006.
130. Gais, H. J.; Buelow, G.; Zatorski, A.; Jentsch, M.; Maidonis, P.; Hemmerle, H., Enzyme-catalyzed asymmetric synthesis. 8. Enantioselectivity of pig liver esterase catalyzed hydrolyses of 4-substituted meso cyclopentane 1,2-diester. *Journal of Organic Chemistry* **1989**, 54, (21), 5115-22.
131. Schneider, M.; Stalberg, T.; Gerke, T. Process for producing sclareolide. Patent N° WO 9321174, 19930408., 1993.
132. Orita, H.; Hayakawa, T.; Takehira, K. Preparation of glutaric acid. Patent N° DE 3610718, 19860329., 1986.
133. Orita, H.; Hayakawa, T.; Takehira, K., Oxidation of cyclopentene with ruthenium trichloride-sodium hypochlorite catalyst. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1986**, 59, (8), 2637-8.
134. Kebly, K. A.; Dubeck, M. Oxidation of olefins with ruthenium or ruthenium compounds and sodium hypochlorite as catalysts. Patent N° US 3409649, 19641214., 1968.
135. Roebuck, A.; Adkins, H., trans-1,2-Cyclohexanediol. *Organic Syntheses* **1948**, 28, 35-7.
136. Owen, L. N.; Smith, P. N., Alicyclic glycols. VI. Derivatives of 1,2-cyclopentanediol. *Journal of the Chemical Society* **1952**, 4026-35.
137. Wei, S.-H.; Liu, S.-T., Oxidation of olefins using rhenium supported by imidazole-functionalized amphiphilic copolymers. *Catalysis Letters* **2009**, 127, (1-2), 143-147.
138. Reddy, S. M.; Srinivasulu, M.; Reddy, Y. V.; Narasimhulu, M.; Venkateswarlu, Y., Catalytic asymmetric dihydroxylation of olefins using polysulfone-based novel microencapsulated osmium tetroxide. *Tetrahedron Letters* **2006**, 47, (30), 5285-5288.

139. Yip, W.-P.; Ho, C.-M.; Zhu, N.; Lau, T.-C.; Che, C.-M., Homogeneous [RuIII(Me3tacn)Cl3]-catalyzed alkene cis-dihydroxylation with aqueous hydrogen peroxide. *Chemistry--An Asian Journal* **2008**, 3, (1), 70-77.
140. Sambou M'Ban, S. Communication personnelle.
141. In Sigma Aldrich.
142. Ando, M.; Ohhara, H.; Takase, K., A mild and stereospecific conversion of vicinal diols into olefins via 2-methoxy-1,3-dioxolane derivatives. *Chemistry Letters* **1986**, (6), 879-82.
143. Barua, N. C.; Sharma, R. P., A new method for deoxygenation of vicinal diols. *Tetrahedron Letters* **1982**, 23, (13), 1365-6.
144. Konaka, R.; Terabe, S.; Kuruma, K., Mechanism of the oxidation reaction with nickel peroxide. *Journal of Organic Chemistry* **1969**, 34, (5), 1334-7.
145. Konaka, R.; Kuruma, K., Mechanistic study of 1,2-glycol cleavage with nickel peroxide. *Journal of Organic Chemistry* **1971**, 36, (12), 1703-4.
146. George, M. V.; Balachandran, K. S., Nickel-peroxide oxidation of organic compounds. *Chemical Reviews* **1975**, 75, (4), 491-519.
147. Khurana, J. M.; Sharma, P.; Gogia, A.; Kandpal, B. M., Oxidative cleavage of 1,2-diols, α -ketols and 1,2-diketones with aqueous sodium hypochlorite. *Organic Preparations and Procedures International* **2007**, 39, (2), 185-189.
148. Mendham, J.; Denney, R. C.; Barnes, J. D.; Thomas, M., *Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis*. 6th ed.; Prentice Hall: 2000.
149. White, T., Synthesis of methacrylic acid. *Journal of the Chemical Society* **1943**, 238-9.
150. Balavoine, G.; Eskenazi, C.; Meunier, F., Catalytic oxidation of ethers by the ruthenium(III) chloride/sodium hypochlorite system. *Journal of Molecular Catalysis* **1985**, 30, (1-2), 125-33.
151. Quittmann, W.; Roberge, D. M.; Bessard, Y., Synthetic Process Development and Scale-Up of the Oxidative Cleavage of a Double Bond Catalyzed by Ruthenium Trichloride. *Organic Process Research & Development* **2004**, 8, (6), 1036-1041.
152. Casson, L. W.; Bess, J. W. J., *Conversion to One-Site Sodium Hypochlorite Generation: Waste and Wastewater Applications*. Lewis Publisher: Boca Raton, 2003.
153. Joffin, J.-N., Hypochlorites et eaux de javel. In *OPERON*, microbiochimie, U. d. p. d. p. b., Ed. 2007.
154. Ningshen, S.; Mudali, U. K., *Stainless Steels - Mechanism, Mitigation and Monitoring*. Woodhead Publishing Limited: Pangbourne, 2002.
155. Buchwald, S. L.; Bolm, C., On the Role of Metal Contaminants in Catalyses with FeCl₃. *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, 48, 5586-5587.
156. Durham, L. J.; McLeod, D. J.; Cason, J., Methyl hydrogen hendecanedioate. *Organic Syntheses* **1958**, 38, 55-7.
157. Anastas, P. T.; Warner, J. C., *Green Chemistry: Theory and Practice*. Oxford University Press: New York **1998**, 30.

RESUME

Au niveau industriel, l'accès aux acides azélaïque et pélargonique, composés à forte valeur ajoutée, est possible grâce à une réaction d'ozonolyse de l'acide oléique. Cependant, cette méthode présente certains désavantages sur le plan écologique. Le but de cette étude a donc été de développer une méthode alternative à ce procédé industriel, visant à limiter autant que possible les impacts écologiques, directs ou indirects, lors de la synthèse des acides azélaïque et pélargonique. Nous avons ainsi montré qu'un clivage en deux étapes peut être préférable à un clivage oxydant en une étape. Notre procédé propose ainsi, dans un premier temps, une dihydroxylation de la double liaison d'acides gras par une méthode connue, laquelle est suivie par un clivage oxydant en présence d'hypochlorite de sodium. Ce nouveau procédé mis au point au sein du laboratoire présente l'avantage de ne nécessiter l'emploi ni de métaux de transition, ni de solvant organique. Nous avons par la suite étudié l'hypochlorite de sodium afin de déterminer son rôle et son mode d'action dans la réaction de clivage de diols vicinaux.

TITLE

NEW METHODOLOGIES FOR THE OXIDATIVE CLIVAGE OF FATTY ACID'S DOUBLE BONDS

ABSTRACT

Industrial production of two high added value compounds called pelargonic acid and azelaic acid is made possible by the ozonolysis reaction of oleic acid. However, this method has numerous disadvantages in term of ecological impact. In this dissertation, we present an alternative to the current industrial process in order to lower direct or indirect negative environmental impacts when synthesizing azelaic and pelargonic acids. At first we demonstrate that a two-step oxidative cleavage may be preferable to a one-step cleavage. Then we present in details a novel synthesis method which starts with the dihydroxylation of the fatty acids double bond using a well known method, followed by the oxidative cleavage in presence of sodium hypochlorite. One notes that this original fabrication process developed in our laboratory does not require to use transition metals nor organic solvents. As a complement to this work, we have subsequently studied the sodium hypochlorite to determine its role and operating mode in the vicinal diols cleavage reaction.

DISCIPLINE

Chimie organique, Catalyse, Valorisation des agroressources

MOTS-CLES

Acides gras, Acide oléique, Clivage oxydant, Dihydroxylation, Hypochlorite de sodium

KEYWORDS

Fatty acids, Oleic acid, Oxidative cleavage, Dihydroxylation, Sodium hypochlorite

INTITULE ET ADRESSE DE L'U.F.R. OU DU LABORATOIRE:

Laboratoire de Catalyse et Synthèse Organique – ICBMS – UMR 5246

Bât CPE – 3^{ème} étage

43 boulevard du 11 Novembre 1918

69622 Villeurbanne Cedex