



HAL
open science

**Effet des ultrasons de puissance sur les réactions
d'oxydation aérobie d'alcools et d'aldéhydes
aliphatiques : application à la synthèse des phéromones
de la Pyrale du buis (*Cydalima perspectalis*)**

Claire Besnard

► **To cite this version:**

Claire Besnard. Effet des ultrasons de puissance sur les réactions d'oxydation aérobie d'alcools et d'aldéhydes aliphatiques : application à la synthèse des phéromones de la Pyrale du buis (*Cydalima perspectalis*). Chimie organique. Université Savoie Mont Blanc, 2020. Français. NNT : 2020CHAMA038 . tel-03551503

HAL Id: tel-03551503

<https://theses.hal.science/tel-03551503>

Submitted on 1 Feb 2022

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.

THÈSE

Pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ SAVOIE MONT BLANC

Spécialité : **Chimie**

Arrêté ministériel : 25 Mai 2016

Présentée par

Claire BESNARD

Thèse dirigée par **Pr. Micheline DRAYE**
et codirigée par **Dr. Alain FAVRE-RÉGUILLON**

préparée au sein du **Laboratoire de Chimie Moléculaire et
Environnement (Université Savoie Mont Blanc)**
et du **Laboratoire de Génie des Procédés Catalytiques (Université
Claude Bernard, Lyon I)**
dans l'École Doctorale SISEO

**Effet des ultrasons de puissance sur les
réactions d'oxydation aérobie d'alcools et
d'aldéhydes aliphatiques : Application à la
synthèse des phéromones sexuelles de la
Pyrale du buis (*Cydalima perspectalis*)**

Thèse soutenue publiquement le « **24/11/2020** »,
devant le jury composé de :

Mme Estelle METAY

Chargée de recherche CNRS, Université de Lyon I, Rapportrice

Mme Emmanuelle SCHULZ

Directrice de recherche au CNRS, Université Paris-Sud, Rapportrice

Mr Emmanuel NAFFRECHOUX

Professeur des Universités, Université Savoie Mont Blanc, Examineur

Mr Stéphane PELLET-ROSTAING

Directeur de recherche CNRS, ICSM, Examineur

Mme Micheline DRAYE

Professeur des Universités, Université Savoie Mont Blanc, Directrice de thèse

Mr Alain FAVRE-RÉGUILLON

Maître de Conférences, CNAM Paris, Directeur de thèse

Mr Grégory CHATEL

Maître de Conférences, Université Savoie Mont Blanc, Co-encadrant de thèse

« Je n'ai pas échoué des milliers de fois, j'ai réussi des milliers de tentatives qui n'ont pas fonctionné. »

Thomas Edison

« Il n'y a qu'une façon d'échouer, c'est d'abandonner avant d'avoir réussi »

Georges Clémenceau

À mes grands-parents, Michel et Suzanne, à Gisèle et Lazare et à mes parents.

REMERCIEMENTS

J'adresse tous mes remerciements à Estelle Metay, chargée de recherche au CNRS à l'ICBMS, ainsi qu'à Emmanuelle Schulz, Directrice de recherche au CNRS à l'ICMMO, pour avoir été les membres extérieurs de mon comité de suivi de thèse. Merci pour leurs conseils précieux aux cours de mes deux premières années de thèse. Je les remercie également de l'honneur qu'elles me font en acceptant d'évaluer la qualité des travaux de recherches et de ce manuscrit en qualité de rapportrices.

J'exprime ma gratitude à Emmanuel Naffrechoux, Professeur à l'Université Savoie Mont Blanc, et à Stéphane Pellet-Rostaing, Directeur de recherche CNRS à l'ICSM, qui ont bien voulu être examinateurs.

Un grand merci à mes directeurs de thèse et mes co-encadrants pour leur soutien, leur travail, leur culture et pour la correction de ce manuscrit.

Je tiens à remercier Micheline Draye, Professeur à l'Université de Savoie Mont-Blanc, qui m'a encadré tout au long de cette thèse et qui m'a fait partager ses brillantes intuitions. Qu'elle soit aussi remerciée pour sa gentillesse, sa disponibilité permanente et pour les nombreux encouragements qu'elle m'a prodigués.

Alain Favre-Réguillon, Professeur à l'Université Claude Bernard. Je te remercie de m'avoir accueilli au Laboratoire de Génie des Procédés Catalytiques. Merci pour tes conseils et ta disponibilité tout au long de ces trois années.

Merci également à Grégory Chatel, Maître de Conférences à l'Université de Savoie Mont-Blanc. Merci pour tout le temps que tu as consacré pour que la thèse se passe au mieux.

Merci également aux personnes d'autres laboratoires avec qui j'ai eu la chance de collaborer au cours de cette thèse.

Je remercie Maria Elena Galvez et Patrick Da Costa pour leur accueil et leur aide à l'institut Jean Le Rond d'Alembert de l'Université de Pierre et Marie Curie afin de réaliser les photographies de mes milieux réactionnels en conditions silencieuses et ultrasonores.

Merci également aux permanents et non-permanents du LGPC, Laurent et Boris.

Je tiens aussi à remercier les organismes qui ont contribué, financièrement, à la réalisation de ce travail de thèse.

Merci au Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche pour son allocation doctorale de recherche d'une durée de 3 ans. Merci également à la fédération Free Alpes qui a financé le projet PYRAL.

Merci à toutes les personnes du LCME et de l'Université Savoie Mont-Blanc ayant contribué à cette thèse pour leurs conseils et leurs aides.

Un grand merci à Jean-Luc Besombes, Directeur du LCME et Professeur de l'Université de Savoie Mont-Blanc, qui m'a accueilli pendant trois ans au sein de son laboratoire. Je te remercie de m'avoir « désignée » volontaire pour la préparation de la journée des doctorants de l'école doctorale SISEO et aussi de la journée des doctorants de la fédération Free Alpes.

Je tiens à remercier tous les membres du LCME pour leur bonne humeur et leur gentillesse. Merci à Mathieu pour avoir pris beaucoup de temps pour régler les problèmes de CPG et l'aide pour l'utilisation de la CPG-MS. Merci à Nath et Vio pour avoir été là dès que j'avais besoin de matériel ou de conseils. Merci à Philippe d'avoir réparé les objets que j'ai pu « ébrécher » et aussi d'avoir toujours été disponible dès que j'avais un problème technique sur les appareils ultrasonores. Merci également à Anne, notre super secrétaire, qui est une aide indispensable pour se sortir des méandres administratifs. Merci au post-docs pour leurs conseils et leur ouvertures d'esprit : Florent, Alexandre et Marion. Et pour finir, un grand merci à David, pour avoir été un voisin de bureau très à l'écoute et surtout très patient.

Un grand merci aux stagiaires que j'ai eu la chance d'encadrer : Robin et Hasina. Malgré un sujet qui n'a absolument pas fonctionné tu as fait un excellent travail Hasina. Je te souhaite de réussir dans ce que tu entreprendras.

Je remercie aussi Céline, Aurélie, Diane, Ophélie et Estelle qui m'ont beaucoup aidée lors des enseignements en travaux pratiques mais aussi pour leurs conseils et leurs aides pour les analyses IR.

Un grand merci à Patrick et Sylvie pour leur soutien et leur très bons conseils apportés lors du label Innovation, Création d'Activité ou d'Entreprise (ICAE).

Je remercie également Marie-Pierre Turc pour l'aide que tu m'as apporté lors de la rédaction et surtout pour tous les conseils qui m'ont été d'une grande aide pour la fin de la rédaction et qui le seront dans mon projet professionnel futur.

Enfin un grand merci aux doctorants aux cours de ces trois ans, en particulier les membres du CHILL, Imed, Thibault et Tony. Merci à vous trois d'avoir été là dans beaucoup de moments difficiles. Merci Thibault pour ta patience et surtout de ne pas m'avoir abandonnée en haut de la falaise ! Merci Imed pour ta joie de vivre (que l'on a surtout vu s'exprimer lors de ta période de post-doc'). Merci Tony d'avoir été un super co-labo. Merci pour toutes les discussions que j'ai pu avoir avec vous. Je tiens à remercier mes camarades de bureau Fabrice et Marion. Merci à Fabrice de m'avoir appris que la différence est une force et de partager toutes tes connaissances et ta bonne humeur permanente et surtout ta force de caractère quand il faut prendre des décisions. Enfin merci à Marion pour avoir passé trois superbes années en ta compagnie au laboratoire, merci d'avoir été toujours là pour m'aider que ce soit pour nettoyer le bureau et les labos, mais aussi d'avoir été là dans les moments difficiles. Merci à vous tous pour tous les moments partagés au cours de ces trois années. Même si nous avons dû être séparés plusieurs mois, je vous remercie d'avoir été très présent pendant cette période de confinement. Un grand merci aux doctorants d'autres laboratoires et d'autres domaines que j'ai pu rencontrer, en particulier Marie, Jean et Yannis.

Je remercie également mon entourage pour m'avoir soutenue durant ces trois années de vie.

Merci à tous mes amis qui ont été un bol d'air au cours de ces trois années. Merci aux copains de Chambéry pour toutes les activités que j'ai pu faire avec vous. Merci aux copains de longues dates qui ont été là même à longue distance.

Mes derniers remerciements vont à ma famille qui ont tout fait pour m'aider, qui m'ont soutenue et surtout supportée dans tout ce que j'ai entrepris. Un très grand merci à Tony pour tout ce que tu as fait pour moi au cours de ces trois années. Je te remercie pour toutes tes attentions, ton aide (qui a été vraiment non négligeable) et ton affection qui ont permis de terminer cette thèse dans les meilleures conditions.

Ces travaux ont été réalisés dans le cadre d'une allocation doctorale de recherche du Ministère
de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche.

(Contrat de Doctorant 2017-2020)



MINISTÈRE
DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR,
DE LA RECHERCHE
ET DE L'INNOVATION

Ces travaux ont été financés par les financements d'accompagnement attribués par l'Université
Savoie Mont Blanc et de la fédération FREE Alpes



SOMMAIRE

SOMMAIRE	1
LISTE DES ABRÉVIATIONS	5
LEXIQUE	11
INTRODUCTION	15
I. Le buis commun ou <i>Buxus sempervirens</i>	18
II. La pyrale du buis : une espèce envahissante	20
III. Objectifs de ce travail	30
ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE	31
CHAPITRE I : Développement d'une voie de synthèse de phéromones sexuelles de la pyrale du buis	34
I. Voies de synthèses chimiques pour l'obtention de phéromones aliphatiques	35
II. Voies de synthèse de l'hexadéc-11-èn-1-ol	46
III. Conclusion	48
CHAPITRE II : Oxydation aérobie sélective d'alcools et d'aldéhydes	52
I. Systèmes d'oxydation des composés organiques	52
II. Oxydation aérobie des alcools en aldéhydes	56
III. Oxydation aérobie des aldéhydes en acides carboxyliques	66
CHAPITRE III : Ultrasons de puissance en synthèse organique	79
I. Généralités sur les ultrasons	80
II. À l'origine des effets sonochimiques : la cavitation acoustique	82
III. Conséquences liées à l'implosion de la bulle de cavitation	84
IV. Dispositifs ultrasonores utilisés en sonochimie au laboratoire	86
V. Facteurs influençant la cavitation acoustique	90
VI. Détermination des paramètres ultrasonores	94
VII. Sonochimie : les ultrasons au service de l'oxydation	97
VIII. Conclusions	110
IX. Stratégie d'étude pour la synthèse de phéromones de lépidoptère plus respectueuse de l'environnement 112	
RÉSULTATS ET DISCUSSIONS	115
CHAPITRE IV : Étude de la synthèse de l'hexadéc-11-èn-1-ol par la réaction de Wittig	118

I.	Synthèse de l'hexadéc-11-èn-1-ol sans protection du groupement hydroxyle.....	118	
II.	Synthèse de l'hexadéc-11-èn-1-ol via la protection du groupement hydroxyle	120	
III.	Synthèse de l'hexadéc-11-èn-1-ol <i>via</i> la réaction de sonogashira	124	
IV.	Conclusions et perspectives	126	
CHAPITRE V : Étude de l'oxydation aérobie des alcools primaires aliphatiques sous ultrasons de basse fréquence : cas de l'octan-1-ol			130
I.	Études préliminaires de la réaction en conditions silencieuses	130	
II.	Étude comparative de la réaction d'oxydation aérobie de l'octan-1-ol en conditions silencieuses et ultrasonores	133	
III.	Conclusions.....	144	
CHAPITRE VI : Étude et optimisation de l'oxydation aérobie des aldéhydes sous ultrasons de basse fréquence : cas de l'octanal			148
I.	Développement d'une méthode analytique pour le suivi des réactifs et des produits de la réaction.....	149	
II.	Étude et optimisation des paramètres réactionnels en conditions silencieuses	150	
III.	Comparaison des résultats obtenus en conditions silencieuses et ultrasonores	158	
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES			175
EXPERIMENTAL SECTION			181
I.	General data	185	
II.	Characterization of ultrasonic experimental set-up	186	
III.	Devices used for reactions under silent conditions.....	187	
IV.	Kinetic studies of aerobic oxidation of alcohols	187	
V.	Kinetic studies of aerobic oxidation of aldehyde.....	189	
VI.	Synthesis of sex pheromones of <i>Cydalima perspectalis</i>	190	
RÉFÉRENCES			195
TABLES DES FIGURES ET DES TABLEAUX			215

LISTE DES ABRÉVIATIONS

Liste des acronymes

Asdic : Anti-submarine **d**etection **i**nvestigation **c**ommittee
ASTREDHOR : Institut Technique de l'Horticulture
INRA : Institut **N**ational de la **R**echerche **A**gronomique
PACA : **P**rovence **A**lpes **C**ôte d'**A**zur
SONAR : **S**ound **N**avigation and **R**anging
UEFM : Unité expérimentale Entomologie et Forêt **M**éditerranéenne

Liste des abréviations

Alk : Alkyl
Ar : Aryl
AM : **A**gitation **M**agnétique
CPG : **C**hromatographie en **P**hase **G**azeuse
CPG-EAD : **C**hromatographie en **P**hase **G**azeuse avec **D**étection par **É**lectroantennographie
CPG-SM : **C**hromatographie en **P**hase **G**azeuse couplée à la **S**pectrométrie de **M**asse
CTP : **C**atalyseur par **T**ransfert de **P**hase
ESH : **É**lectrode **S**tandard à **H**ydrogène
GC : **G**as **C**hromatography
HPLC : **H**igh **P**erformance **L**iquid **C**hromatography
IR : Infrarouge
NMR : **N**uclear **M**agnetic **R**esonance
pH : **P**otentiel **H**ydrogène
pKa : Constante d'acidité
RMN : **R**ésonance **M**agnétique **N**ucléaire
RPE : **R**ésonance **P**aramagnétique **É**lectronique
SE : **E**fficacité **S**onochimique
TOF : **T**urn **O**ver **F**requency
US : **U**ltrasons
US BF : **U**ltrasons de **B**asse **F**réquence
US HF : **U**ltrasons de **H**aute **F**réquence
UV : **U**ltra-**V**iolet

Liste des symboles

\odot : Agitation magnétique	n_{ion} : Nombre de moles d'ion considéré
)))) : Irradiation ultrasonore	P_0 : Puissance électrique consommée par l'appareil en veille
% Cat. : Charge catalytique, en % molaire	P_A : Amplitude de pression
c : Vitesse du son	$P_{ac.vol}$: Puissance acoustique volumique
Conv. : Conversion	P_{acous} : Puissance acoustique
Cp : Capacité calorifique	$P_{élec}$: Puissance électrique
cP^{20} : Centipoise à 20°C	ppm : Partie par million
dT : Distance entre l'onde ultrasonore et la source émettrice	ppp : Point par pixel
dT_{temp} : Variation de la température	P_{total} : Puissance électrique totale
E° : Potentiel standard	Rdt : Rendement
E_{acous} : Énergie acoustique	rpm : Rotation par minute
$E_{élec}$: Énergie électrique	SE_{acous} : Efficacité sonochimique acoustique
f : Fréquence ultrasonore	$SE_{élec}$: Efficacité sonochimique électrique
I : Intensité de l'onde ultrasonore	Sél. : Sélectivité
I_{diss} : Intensité ultrasonore à la surface de l'onde	t : Temps
I_{max} : Intensité ultrasonore maximale	T : Température
k_1, k_2 : Constante de vitesse	t.a. : Température ambiante
m : Masse	v_{ion} : Vitesse de formation de l'ion considéré
mol% : Pourcentage molaire	λ : Longueur d'onde
MP : Mégapixel	ρ : Masse volumique

Liste des abréviations des produits chimiques

2-EHA : Acide 2-éthylhexanoïque	DHP : Dihydropyrane
ABNO : N-oxyl 9-azabicyclo[3.3.1]nonane	DMAP : 4-Diméthylaminopyridine
acac : Acétylacétone	DMF : N,N-diméthylformamide
AZADO : N-oxyl 2-azaadamantane	DMI : 1,3-Diméthyl-2-imidazolidinone
BPA : Bisphénol A	DMSO : Diméthylsulfoxyde
bpy : Bipyridine	Et ₂ O : Éther diéthylique
ChPS : Persulfate de choline	EtOH : Éthanol
DBE : Éther dibutylque	GO : Oxyde de graphite
DBU : 1,8-Diazobicyclo[5.4.0]undéc-7-ène	HMPA : Hexaméthylphosphoramide
DCC : N,N'-dicyclohexylcarbodiimide	IBX : Acide iodobenzoïque

ketoABNO : N-oxy 9-azabicyclo[3.3.1]nonan-3-one

KHDMS : Bis(triméthylsilyl)amide de potassium

m-CPBA : Acide *mé*ta-chloroperbenzoïque

MeCN : Acétonitrile

MeOH : Méthanol

Me-THF : 2-méthyltétrahydrofurane

n-BuLi : *n*-Butylure de lithium

NHPI : N-hydroxyphthalimide

NMI : N-méthylimidazole

NMO : N-oxyde de N-méthylmorpholine

OTf : Ion triflate ou trifluorométhylsulfonate

PCC : Chlorochromate de pyridinium

PDC : Dichromate de pyridinium

PDM : Periodinane de Dess Martin

PEGDME₅₀₀ : Poly(éthylèneglycol)diméthyléter

PIPO : Polymer immobilised TEMPO

PPh₃ : Triphénylphosphine

PPh₃PO : Oxyde de triphénylphosphine

pTsOH : Acide *para*-toluène sulfonique

PVC : Poly(chlorure de vinyle)

TEMPO : (2,2,6,6-tétraméthylpipéridin-1-yl)oxy

THF : Tétrahydrofurane

THP : Tétrahydropyrane

TPAP : Perruthénate de tétrapropylammonium

LEXIQUE

Antixénose : mécanisme de défense de la plante face à un prédateur. Modifications morphologiques, physiologiques ou phénologiques pouvant altérer le comportement du ravageur ou lui faire éviter cette plante.

Art topiaire : art de tailler les arbres et les arbustes pour obtenir des formes variées, géométriques ou autres.

Buxaies : forêt composée principalement de buis

Canopée : partie sommitale des forêts tropicales. Par extension, partie sommitale des forêts en général.

Cépée : touffe de rejets sortant de la souche d'un arbre qui a été coupé.

Cerne : sur un arbre coupé, chacun des cercles concentriques, correspondant à la croissance annuelle de l'arbre.

Diptère : insecte qui ne possède qu'une seule paire d'ailes fonctionnelles, comme la mouche ou le moustique.

Entomopathogène : en biologie, qualifie des bactéries ou substances luttant contre les insectes.

Fusariose : Maladie des plantes causée par des champignons du genre *fusarium*.

Imago : forme définitive de l'insecte adulte sexué.

Nématodes : vers ronds non segmentés.

Oophage : en zoologie, se nourrissant d'œufs.

Ovipositeur : Appareil saillant à l'extrémité de l'abdomen des femelles de certains insectes qui leur sert à déposer leurs œufs dans les endroits les plus favorables à leur incubation.

Parasitoïde : organisme qui vit aux dépens d'un autre organisme.

Phénotype : Expression visible des gènes.

Polyéthisme de caste : Répartition des tâches de travail fondée sur la caste de l'insecte, soit reine ou ouvrière.

Sous-étage forestier : ensemble des arbres, souvent d'une autre classe d'âge ou d'une autre essence que l'étage dominant, formant une strate, nettement dominée, placée sous le couvert des étages dominants et dominés.

INTRODUCTION

INTRODUCTION

I.	LE BUIS COMMUN OU <i>BUXUS SEMPERVIRENS</i>	18
I.1.	ÉCOLOGIE.....	18
I.2.	UTILISATION ET REPRÉSENTATION DU BUIS	18
I.3.	RAVAGEURS ET MALADIES DU BUIS DEPUIS LES ANNÉES 2000	19
II.	LA PYRALE DU BUIS : UNE ESPÈCE ENVAHISSANTE	20
II.1.	UNE ESPÈCE ENVAHISSANTE	20
II.2.	CYCLE BIOLOGIQUE DE LA PYRALE	21
II.3.	MOYEN DE LUTTE CONTRE <i>CYDALIMA PERSPECTALIS</i>	23
II.3.a.	<i>Les pesticides chimiques</i>	24
II.3.b.	<i>La lutte biologique</i>	25
II.3.c.	<i>L'écologie chimique</i>	26
III.	OBJECTIFS DE CE TRAVAIL	30

Que serait le château de Versailles sans ses jardins à la française ? Dessinés par Le Nôtre, paysagiste du roi Louis XIV et devenus la référence des jardins à la française en Europe dès leur aménagement au XVII^{ème} siècle, ils sont aujourd'hui menacés. En effet, l'une des principales essences végétales utilisées pour leur réalisation, le buis ou *Buxus sempervirens*, est aujourd'hui en danger d'« extinction » à cause de la prolifération d'un insecte ravageur, la pyrale du buis ou *Cydalima perspectalis*.

I. Le buis commun ou *Buxus sempervirens*

I.1. Écologie

Le buis commun ou *Buxus sempervirens*, décrit pour la première fois par le naturaliste suédois Carl Von Linné, est un arbuste natif d'Europe, présent du Sud-Ouest de l'Europe au Caucase. Cet arbuste présente une niche écologique large, il est retrouvé sur les bords de mer du pourtour méditerranéen mais il est également présent jusqu'à 2000 m d'altitude. Particulièrement rustique, le buis vit principalement sur des sols calcaires mais il s'accommode aussi de sols pauvres et secs.[1] *Buxus sempervirens* pousse également sur des sols meubles et friables caractéristiques de pente raide. [2]

Très présent au niveau du sous-étage forestier, le buis joue un rôle majeur dans le maintien de l'humidité et dans la tenue des sols. Sur les pentes raides, il permet une protection partielle des sols contre leur érosion en en assurant la tenue. Une étude a également montré l'importance de cette espèce dans la retenue des sédiments.[2] De plus, il peut aussi constituer la canopée de certaines forêts.

Le buis commun est le refuge de nombreux organismes, tels que les plantes, les champignons, les oiseaux, les mammifères, les amphibiens... [3,4]

Très présent en Europe, le buis est largement utilisé pour son bois et il est également devenu le symbole de l'éternité pour différentes religions.[3,5]

I.2. Utilisation et représentation du buis

Du fait de son bois dense (950 à 1 200 kg.m⁻³) et de sa dureté, le buis est utilisé par l'Homme depuis le paléolithique. La qualité de ce bois a permis de retrouver une vieille table

d'écriture datant de 14 siècles avant J-C. Aussi, des fouilles archéologiques à travers l'Europe ont mis au jour un grand nombre d'objets du quotidien tels que des boutons, des cuillères ou encore des outils tous faits à partir du bois du buis.[2,5]

Doté d'une bonne projection sonore, le buis commun est également utilisé pour la fabrication d'instruments de musique comme le hautbois.[2] Cet arbuste a aussi été largement utilisé dans l'art religieux. Un grand nombre de sculptures et de nombreux objets tels que des calices ou des chapelets ont été taillés dans du bois de buis. Dans la culture orthodoxe orientale, du buis est généralement planté dans les cimetières. Sa longévité en a fait le symbole de l'endurance, de la patience et de la persévérance.[3,5]

Élément emblématique du jardin à la française, l'art topiaire a permis au buis commun de gagner ses lettres de noblesses en son sein grâce à ses petites feuilles et à sa robustesse. L'art topiaire consiste à tailler dans un but décoratif les arbres et les arbustes de jardin pour modeler des haies, des massifs et leur donner des formes très variées comme celles d'animaux, de personnages ou de formes géométriques.[5]

De fait, la forte présence du buis permet aux ravageurs et aux maladies de se développer très rapidement.

I.3. Ravageurs et maladies du buis depuis les années 2000

Les agents pathogènes du buis sont principalement des pathogènes fongiques qui entraînent différentes maladies comme le dépérissement des feuilles et des rameaux, la rouille du buis ou encore la fusariose.[6] Le buis commun doit également faire face à de nombreux ravageurs parmi lesquels on peut citer la pyrale et la psylle du buis, dont les larves se nourrissent de sa sève.

Depuis le début des années 2000, deux ravageurs du buis causent une destruction importante de cette plante : *Calonectria pseudonaviculata* et la pyrale du buis.

Calonectria pseudonaviculata est un champignon qui entraîne le dépérissement du buis.[7] Cette maladie s'est propagée en Europe par le biais des nombreux échanges commerciaux.[6]

La pyrale du buis (*Cydalima perspectalis*), quant à elle, est un papillon nocturne dont les larves se nourrissent principalement de feuilles de buis en entraînant la défoliation qui peut engendrer leur mort.[8] Ces papillons ravageurs sont arrivés sur le continent Européen par le biais des échanges internationaux.

L'augmentation des transports et des échanges autour du monde a un fort impact sur l'environnement *via* la propagation de phytoravageurs [9–14] dont la plupart ont présenté ou présentent toujours des impacts économique, sociétal et environnemental. Ces dernières années en Europe, la pyrale du buis a engendré de gros dégâts sur les buis.

II. La pyrale du buis : une espèce envahissante

II.1. Une espèce envahissante

Le concept d'invasion biologique a été développé au milieu du XX^{ème} siècle par Charles S. Elton. Une espèce est considérée comme envahissante lorsqu'elle est exotique et qu'elle devient nuisible à la biodiversité autochtone.[15]

En Europe, la pyrale du buis a été observée la première fois en Allemagne en avril 2007. Quelques mois plus tard, elle est aperçue en Suisse et aux Pays-Bas.[16] Les larves ont d'abord été repérées en zone urbaine, ce qui laisse penser que la pyrale est arrivée en Europe par le biais des ventes de plantes ornementales. Cependant, sa colonisation des zones naturelles a été rapide.[1,8]

Originaire d'Asie du Sud-Est, de Corée, du Japon et de Chine, ce papillon a colonisé l'Europe en une dizaine d'années, comme le montre la Figure 1.[8,16]

Arrivée en France par l'Alsace en 2008 [17], cet insecte s'est très vite propagé dans d'autres régions, notamment en région Auvergne Rhône Alpes où il a causé la défoliation, parfois totale, des buxaias en 2016.[18]

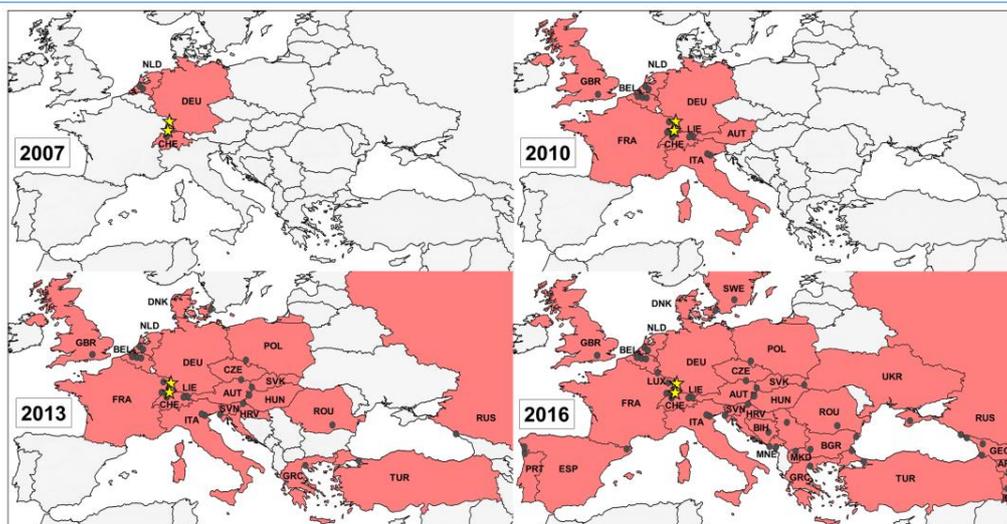


Figure 1 : Propagation de *Cydalima perspectalis* à travers l'Europe entre 2007 et 2016.[8]

II.2. Cycle biologique de la pyrale

La pyrale du buis (*Cydalima perspectalis*, *Diaphana perspectalis* ou *Glyphodes perspectalis*) est un lépidoptère de la famille Crambidae.[19] Sa larve, ou chenille, est reconnaissable à son corps vert clair agrémenté de stries longitudinales vert foncé et à sa tête noire luisante. En Europe, deux phénotypes du papillon, ou imago, sont présents : le premier a des ailes blanc nacré entourées d'une bande brun claire, le second est de couleur brune (Figure 2).[19]

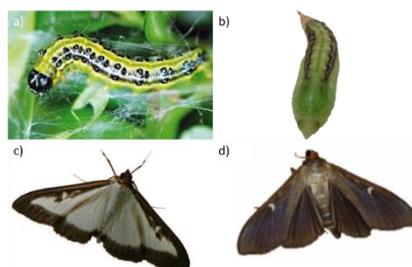


Figure 2 : Les différents stades de la pyrale du buis; a) la chenille ou larve, b) la chrysalide, c) l'imago de phénotype blanc et d) l'imago de phénotype noir (adapté de réf [18,20]).

En Europe, le cycle de la pyrale est découpé en quatre grandes étapes.[19] Courant février, l'hivernage se termine. Les larves et les nymphes de la saison passée sortent de cette période d'activité ralentie et commencent à s'alimenter. Puis entre fin mars et début avril, c'est la nymphose et les chenilles se transforment en papillons. À partir d'avril et jusqu'à septembre,

les chenilles, les nymphes et les imagos cohabitent. En France, deux à trois générations par an sont observées, parfois plus dans certaines régions, comme la région PACA, où la température est plus élevée. En effet, lorsque les températures sont assez élevées, le nombre de générations peut augmenter.[3] Enfin, avec l'arrivée d'octobre, la dernière génération de chenilles se prépare à passer l'hiver dans des cocons qu'elles quittent dès le mois de mars pour se nourrir de feuilles et recommencer ce cycle de la vie (Figure 3).

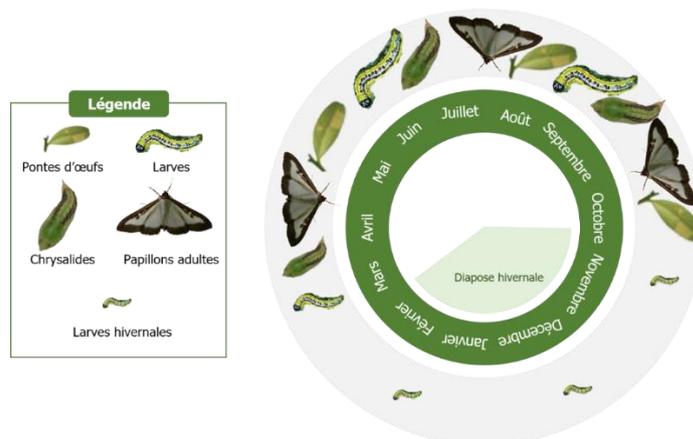


Figure 3 : Cycle biologique de *Cydalima perspectalis* (adapté de réf [19]).

Le stade larvaire de la pyrale du buis est le stade qui impacte le plus le buis commun. Les larves se nourrissent exclusivement des feuilles mais aussi des écorces et des bourgeons de différentes espèces de buis (Figure 4), ce qui engendre une forte défoliation de ces derniers pouvant conduire à la mort totale ou partielle de leur parties aériennes.[8,18]

La biologie de l'espèce favorise la colonisation des zones forestières de l'Europe. En l'absence de concurrents dans cette niche écologique, car peu d'espèces consomment le buis commun, et du fait de l'absence de prédateur naturel, le cycle de reproduction de la pyrale du buis a conduit à son explosion démographique en quelques années.[21]

Pour se défendre face à l'explosion démographique de ce phytoravageur, un mécanisme de survie a été mis en place par les buis : la résilience des buxaias.[20] La mortalité des branches est observée mais pas celle des cépées qui sont de jeunes tiges partant de la souche du buis. Le buis forme des rejets sur les 2/3 des cépées, cependant seule une très faible partie de ces rejets sont de nature à reconstituer de façon durable la masse foliaire perdue.

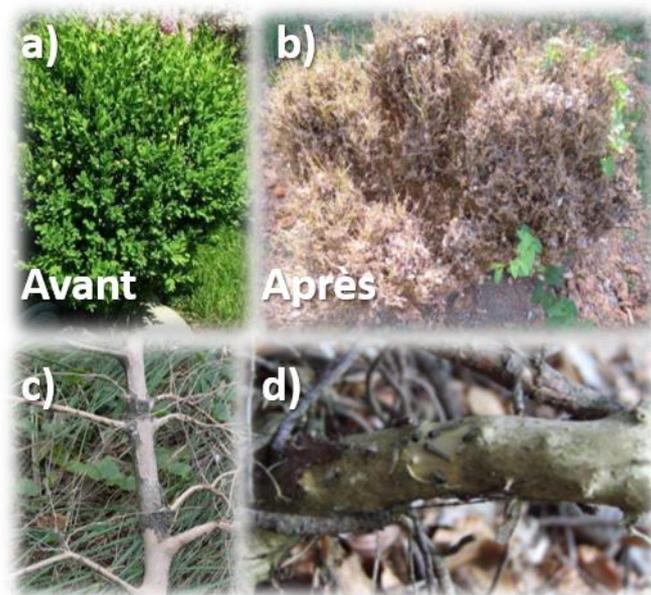


Figure 4 : Défoliation et écorçage du buis par les chenilles de la pyrale du buis; a) buis avant l'attaque de la pyrale, b) défoliation du buis, c) et d) écorçage du buis par les larves (adapté de la réf [18]).

La lutte contre la pyrale du buis est devenue une priorité dans les jardins publics. Aussi, différents moyens de lutte ont été mis en place, et leur efficacité a été largement étudiée.

II.3. Moyen de lutte contre *Cydalima perspectalis*

Depuis 2016, les naturalistes ont observé que de nombreuses espèces de chauve-souris (Figure 5 e)) profitent de l'arrivée de la pyrale comme nouvelle source d'alimentation, [22] faisant de ce chiroptère un prédateur potentiel mais pas suffisant à leur éradication. Divers moyens de lutte ont donc dû être envisagés.

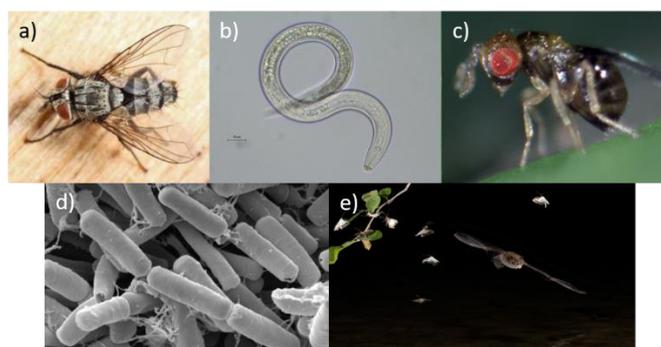


Figure 5 : Parasites de la pyrale du buis ; a) *Compsilura concinnata*, b) nématode, c) trichogramme, d) *Bacillus thuringiensis*, e) chauve-souris chassant des pyrales

II.3.a. Les pesticides chimiques

Pour protéger les cultures de l'attaque des phytoravageurs, des pesticides sont généralement employés. En France, la principale famille de pesticides utilisée est celle des pyréthriinoïdes. Ces pesticides sont appliqués majoritairement sur les cultures car ce sont les moins toxiques pour l'Homme et l'environnement, cependant ils ont tendance à s'accumuler dans les sédiments.[23] D'autres pesticides de la famille des néonicotinoïdes sont utilisés à grande échelle à travers le monde. Appliqués en pulvérisation, leur impact environnemental est très négatif sur les insectes pollinisateurs [24] ce qui a conduit à leur interdiction en France depuis septembre 2018.[25]

Une étude a été menée sur l'efficacité de ces deux familles de pesticides. Les pesticides étudiés sont pulvérisés sur les grandes cultures de céréales : le Decis® 25 WG, le Karate Zeon®, le Calypso 480 SC, l'Actara® 25 WG et le Confidor Energy®. Tous les produits testés sont efficaces pour tuer les chenilles de la pyrale du buis.[26]

Mais même si ces pesticides sont efficaces vis-à-vis des larves de la pyrale du buis, ils présentent plusieurs inconvénients. Tout d'abord, leur impact écologique est élevé ; en effet, il est connu que les pesticides chimiques sont toxiques pour l'Homme et l'environnement. Ils sont généralement faiblement sélectifs vis-à-vis des différentes familles d'insectes. Les pesticides de la famille des pyréthriinoïdes, sont quant à eux des insecticides de contact sélectifs des insectes se trouvant sur la plante protégée [23]. Malgré tout, les pesticides deviennent inefficaces au cours du temps puisque certains insectes développent des résistances aux molécules qu'ils contiennent.[27]

L'invasion de la pyrale du buis ne reste pas confinée aux jardins des particuliers et aux jardins publics puisque cet insecte a aussi envahi les espaces naturels. Malheureusement, l'utilisation de pesticides en milieu forestier n'est pas possible de par la surface à traiter et le coût que cela engendre. De plus, la tendance actuelle étant la réduction de l'usage des pesticides chimiques, la recherche de solutions dites plus « naturelles » est une réelle nécessité. De nombreuses recherches sur la lutte biologique contre la pyrale du buis *via* l'utilisation de parasites ou de prédateurs ont été effectuées.[20,22,28–31]

II.3.b. La lutte biologique

Fin 2017, l'INRA a mis en place le Projet BIOPYR [29] qui a consisté à identifier des parasitoïdes de la pyrale du buis. Ainsi, différents parasites ont été étudiés. Dans leur premier rapport, le *Compsilura concinnata* (Figure 5 a)), diptère parasitoïde qui s'attaque aux larves de divers lépidoptères, a été testé sur les larves de la pyrale du buis. Malheureusement, les taux de parasitisme des chenilles de la pyrale ne dépassant pas 8 % ; ce diptère n'a pas constitué un moyen de lutte biologique efficace.[29]

Depuis 2015, le programme SaveBuxus® [28], coordonné par ASTREDHOR et Plante & Cité, vise à apporter des solutions pour lutter contre deux bioagresseurs du buis : la pyrale du buis et le *Cylindrocladium buxicola* qui est un champignon parasitaire. Les travaux sur la pyrale ont conduit à différentes solutions de biocontrôle. L'une d'entre elles propose l'utilisation de nématodes (Figure 5 b)). Ces vers, qui se développent dans les sols du monde entier, luttent contre le stade larvaire de la pyrale. Mais leur utilisation reste difficile à mettre en œuvre en milieu forestier. En effet, leur dispersion nécessite d'être effectuée au plus près de l'insecte ravageur, ce qui rend le coût de cette méthode important.[28]

Les trichogrammes (Figure 5 c)) ont aussi été étudiés dans le programme SaveBuxus® [28]. Ces parasitoïdes oophages sont déjà très utilisés dans les champs de maïs pour lutter contre la pyrale du maïs.[32] Leur mécanisme d'action est bien connu. Les femelles du trichogramme pondent leurs œufs dans les œufs des pyrales, puis les larves éclosent dans les œufs de la pyrale et en consomment le contenu. Cette larve grandit jusqu'à se transformer en nymphe, l'adulte émerge ensuite de l'œuf et part à la recherche d'autres œufs à coloniser.[33]

Des études en laboratoire ont montré l'efficacité de plusieurs souches de trichogrammes [28,30] qui ont ensuite été testées en milieu forestier. Différentes difficultés lors de leur utilisation en zone forestières ont été observées. En effet, la mise en place des diffuseurs n'est pas aisée et le choix de leur emplacement est important. D'autre part, il est difficile de synchroniser le dépôt des diffuseurs avec le cycle de la pyrale du buis. Mais, malgré les difficultés de mise en œuvre, cette technique a montré son efficacité quant à la diminution des populations de la pyrale. Pourtant, elle n'est pas suffisante et les buis qui ont été protégés subissent une défoliation retardées par rapport aux plantes qui ne l'ont pas été.[20]

Bacillus thuringiensis (Figure 5 d)) est le dernier parasite qui a été étudié par le programme SaveBuxus® [28]. Cette bactérie entomopathogène a une action larvicide [34] et est donc utilisée pour lutter contre les larves de la pyrale. Elle permet un contrôle efficace du ravageur lorsqu'elle est utilisée dans des conditions favorables. Pour ce faire, les bactéries sont mises en suspension dans une solution aqueuse qui est ensuite pulvérisée sur les buis. Pour une efficacité optimale, cette suspension aqueuse doit pénétrer jusqu'au cœur du buis où se logent de nombreuses chenilles. D'excellents résultats ont été obtenus en milieu urbain mais la mise en place de ce système est difficile en forêt puisque les buis y sont dispersés et parfois difficile d'accès.[28]

Pour les espaces urbains et les jardins publics et privés, la lutte biologique est une bonne alternative aux pesticides. Mais ce mode de biocontrôle *via* l'utilisation de parasites reste encore inefficace et coûteux en zone forestière.

En 2018, l'Université de Tours, l'Association des Parcs et Jardins de la Région Centre Val de Loire, le Château de Villandry, la Ville de Tours et l'INRA UEFM à Antibes ont mis en place une collaboration pour le projet BUIS [31]. Ce projet a pour objectif la recherche de la meilleure stratégie de biocontrôle de la pyrale du buis. La combinaison de quatre techniques de bio-contrôle dont les modes d'action différents est étudiée :

- Les sucres pour la réduction de la ponte par antixénose,
- Les trichogrammes pour la diminution du nombre d'œufs par parasitisme,
- *Bacillus thuringiensis* pour la réduction du nombre de larve,
- Piégeage des adultes mâles *via* pièges à phéromones.

Ce projet met en relation plusieurs méthodes de bio-contrôle et a pour objectif d'impacter au maximum les différents stades biologiques de la pyrale pour en diminuer la démographie et ainsi de réduire les dégâts qu'elle peut engendrer. Dans ce programme, il est évoqué l'utilisation de pièges à phéromones dont l'idée s'inspire de l'écologie chimique.

II.3.c. L'écologie chimique

L'écologie chimique a été définie en 1992 par Feeny [35] comme étant « l'étude des relations chimiques entre un organisme et son milieu, incluant tout autre organisme vivant ».

Ce mode de médiation est un moyen de communication impliquant la transmission d'informations à l'aide de composés chimiques émis par un individu émetteur. Le comportement d'un ou plusieurs individus récepteurs est alors modifié lors de la réception de cette information. Ces composés induisant une réponse comportementale sont appelés composés sémiachimiques et peuvent être émis par les plantes et les insectes dans le cadre d'interactions intra ou interspécifiques.[36] Des études scientifiques ont permis de comprendre l'importance de l'utilisation de ces composés sémiachimiques pour lutter contre les espèces envahissantes. Aussi, les insectes possèdent de nombreux récepteurs qui se trouvent majoritairement dans leurs antennes. Celles-ci permettent de percevoir et de décoder l'information générée par ces substances sémiachimiques et ainsi, déclenchent une réponse comportementale adaptée.[37,38]

Les substances sémiachimiques impliquées sont en général de deux types : les phéromones et les substances allélochimiques. L'action des substances allélochimiques est interspécifiques alors que celles des phéromones est intraspécifique (Figure 6).[36]

Au niveau intraspécifique, la localisation du partenaire en vue de la reproduction implique l'utilisation de phéromones sexuelles qui sont généralement émises par les femelles.[39] C'est le cas de la majorité des lépidoptères et en particulier de la pyrale du buis. Ainsi, et afin de résoudre les problèmes causés par ce ravageur, diverses méthodes basées sur l'utilisation de phéromones sexuelles ont été envisagées :

- 1- Piéger les ravageurs dans une zone bien déterminée en les attirants avec des composés sémiachimiques spécifiques,
- 2- Perturber le comportement des mâles en les rendant incapables de localiser une femelle pour se reproduire,
- 3- Combiner les stimuli sémiachimiques répulsifs et attractifs. Les ravageurs tout d'abord repoussés sont alors attirés par d'autres stimuli loin de l'arbre hôte pour être piégés de manière contrôlée.

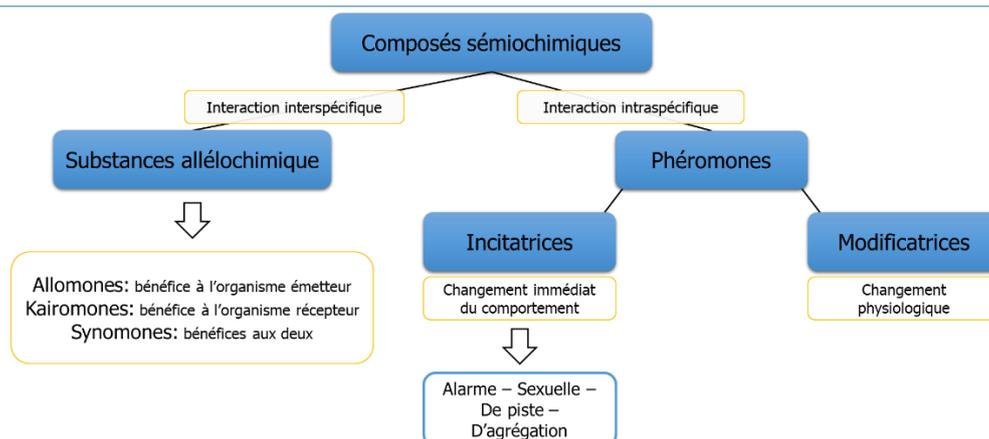


Figure 6 : Composés sémiocchimiques (adapté de réf [39]).

Les phéromones qui ont été identifiées dans les ovipositeurs des femelles imago de la pyrale du buis lors de leur dissection, sont le (Z)-hexadéc-11-énal, le (E)-hexadéc-11-énal et l'alcool (Z)-hexadéc-11-én-1-ol (Figure 7).[40]

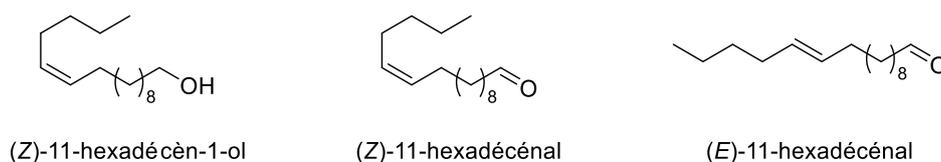


Figure 7 : Principales molécules identifiées comme phéromones sexuelles lors de la dissection des ovipositeurs de femelles imago de la pyrale du buis. [40]

Les résultats obtenus par chromatographie en phase gazeuse à détection électroantennographique (CPG-EAD), chromatographie en phase gazeuse (CPG) et chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CPG-SM) montrent que le mâle imago se comporte différemment en fonction du mélange de composés présenté (Figure 8).

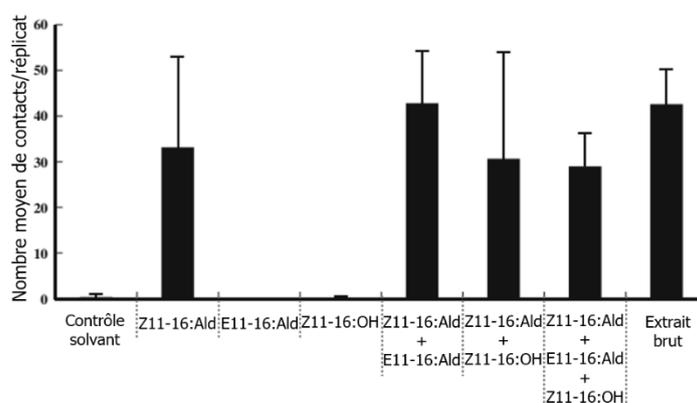


Figure 8 : Test en laboratoire de différents mélanges de phéromones et étude de la réaction du papillon mâle à ces mélanges. [40]

D'après les résultats obtenus par Kawazu *et coll.*[40], l'aldéhyde (*Z*)-hexadéc-11-éanal (Z11-16:Ald) seul induit un changement de comportement chez l'imago mâle. Avec l'ajout de (*E*)-hexadéc-11-éanal (E11-16:Ald), les mâles sont plus nombreux à changer de comportement. Cependant des changements de comportement moins nombreux ont été observés lors de l'ajout de l'alcool (*Z*)-hexadéc-11-én-1-ol (Z11-16:OH). Ce dernier semble jouer un rôle d'inhibiteur sur le changement de comportement. Néanmoins, les résultats obtenus sur le terrain diffèrent (Figure 9).

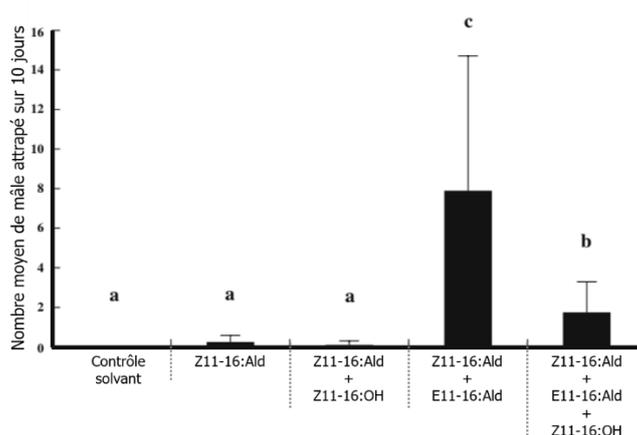


Figure 9 : Nombre de mâles de *Cydalima perspectalis* capturés dans les pièges à phéromones grâce aux différents mélanges de phéromones. Les données associées à une lettre ne sont pas significativement différentes ($P < 0,05$ au test de Turkey-Kramer).[40]

Contrairement aux résultats obtenus en laboratoire, l'aldéhyde (*Z*)-hexadéc-11-éanal seul ne suffit pas pour attirer les papillons mâles dans le piège. Pour capturer le plus grand nombre d'imagos mâles, un mélange de (*Z*) et de (*E*)-hexadéc-11-éanal doit être utilisé. Différents rapports (*Z*)/(*E*) ont été testés et le rapport (*Z*)/(*E*) de 5:1,25 a permis de capturer le plus grand nombre d'imagos mâles.[40]

Le programme SaveBuxus®, coordonné par Plante & Cité et ASTREDHOR entre 2014 et 2017, a conduit au développement de pièges à phéromones qui utilisent des phéromones sexuelles attractives : le (*Z*)-hexadéc-11-éanal et le (*E*)-hexadéc-11-éanal. Lors des premières utilisations, en condition de forte pression du ravageur, ces pièges ont montré des résultats décevants.[28] En 2014, Santi *et coll.*[41] ont testé l'efficacité de ces pièges pour la détection de la pyrale du buis dans un parc de 60 hectares. Les imagos mâles de la pyrale ont bien été capturés. Le mélange de phéromone (*Z*)/(*E*) de l'hexadéc-11-éanal décrit par Kawazu *et coll.*[40]

s'est montré efficace et la pyrale est capturée sélectivement puisqu'aucune autre espèce de papillon nocturne n'a été attirée dans les pièges.

III. Objectifs de ce travail

Malgré le potentiel qu'elles représentent pour la lutte contre la pyrale du buis, peu de travaux portent sur la synthèse de leurs phéromones sexuelles.[42–46] Avec la forte pression de ce ravageur, la mise en place de voies de synthèse fiables et respectueuses de l'Homme et l'environnement des trois phéromones ciblées, le (*Z*)-hexadéc-11-èn-1-ol, le (*Z*)-11-hexadéc-11-éanal et le (*E*)-hexadéc-11-éanal semble nécessaire.

Ce manuscrit de thèse rapporte le développement de méthodologies efficaces et plus éco-compatibles pour la synthèse de phéromones de la pyrale du buis. Dans ce contexte, l'étude des réactions d'oxydation aérobie d'alcools et d'aldéhydes est proposée en combinaison avec les ultrasons pour l'obtention sélective et contrôlée d'aldéhydes et d'acides carboxyliques.

La première partie de ce manuscrit présente un état de l'art non exhaustif sur la synthèse chimique de phéromones de lépidoptères, sur les réactions d'oxydation aérobie des alcools et des aldéhydes et sur l'utilisation des ultrasons de puissance en tant que méthode d'activation non conventionnelle dans les procédés d'oxydation.

La seconde partie du manuscrit présente et discute les résultats obtenus pour la synthèse de l'hexadéc-11-èn-1-ol *via* la réaction de Wittig. Puis, l'étude de l'oxydation aérobie des alcools puis des aldéhydes est présentée et les résultats sont commentés. L'étude de ces réactions d'oxydation en condition aérobie sous ultrasons a permis de comprendre l'apport de cette technique pour ce type de réactions mais aussi ses limites.

ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Étude Bibliographique - CHAPITRE I :

Synthèse de phéromones sexuelles de la pyrale du buis

I.	VOIES DE SYNTHÈSES CHIMIQUES POUR L'OBTENTION DE PHÉROMONES ALIPHATIQUES	35
I.1.	SYNTHÈSE D'OLÉFINE VIA LA RÉDUCTION D'UNE TRIPLE LIAISON	35
I.2.	LA RÉACTION DE WITTIG	38
II.	VOIES DE SYNTHÈSE DE L'HEXADÉC-11-ÈN-1-OL.....	46
II.1.	VIA LA SYNTHÈSE MALONIQUE	46
II.2.	VIA LA RÉDUCTION D'UNE TRIPLE LIAISON.....	47
II.3.	VIA LA RÉACTION DE WITTIG	47
III.	CONCLUSION	48

CHAPITRE I : Développement d'une voie de synthèse de phéromones sexuelles de la pyrale du buis

À la fin des années 1950, Karlson et Lüscher [47] inventent le terme phéromone dérivé du grec *pherein*, « transporter », et *hormon*, « qui excite ». Une phéromone est donc définie comme une substance qui est sécrétée par un individu et qui est reçue par un autre individu de la même espèce. Cette substance est reliée à une réaction spécifique du receveur comme par exemple un comportement défini ou encore un processus de développement. Les types de comportement engendrés sont très divers chez les insectes : alarme, défense, agrégation, reconnaissance de la famille, marquage du territoire et des sites de dépôt des œufs, comportement d'accouplement, recrutement, suivi d'une trace ou encore la thermorégulation. Les changements physiologiques que le receveur peut subir sont le polyéthisme de caste, qui peut être la division de la population en reine et ouvrières, ou la maturation sexuelle.[48]

En 1959, Butenandt identifie la première phéromone chez les lépidoptères : le (10*E*,12*Z*)-hexadéca-10,12-diénoïl ou bombykol (Figure 10). Cette molécule produite par les femelles adultes est responsable du changement de comportement des mâles adultes du ver à soie (*Bombyx mori*). L'identification du bombykol a nécessité l'élimination d'un demi-million de femelle de ver à soie pour n'obtenir que quelques milligrammes du composé pur par extraction.[48,49]

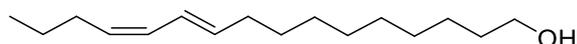


Figure 10 : Bombykol ou (10*E*,12*Z*)-hexadéca-10,12-diénoïl, phéromone sexuelle du ver à soie.

De nos jours, quelques nanogrammes d'extraits bruts sont suffisants pour l'identification des composés actifs issus des glandes sexuelles grâce à la technique de CPG-EAD. Un signal électrique est enregistré lors de l'interaction entre une molécule active et les récepteurs antennaires des lépidoptères. La compréhension de la relation entre la structure et les effets biologiques des phéromones exige que les configurations naturelles de ces molécules soient déterminées.[48]

Dans la pratique, une phéromone ne correspond pas à une seule molécule mais plutôt à un mélange en proportions bien définies de différentes molécules. Aussi, de nombreux papillons sont sensibles à un mélange de composés. Le rapport précis de chaque molécule dans ces mélanges a pour rôle de créer des canaux de communications « exclusifs » pour chaque espèce de lépidoptères. Ces rapports doivent donc être rigoureusement déterminés dans les essais biologiques.[50]

Aujourd'hui, les phéromones sont principalement utilisées dans la lutte contre les parasites. Pour lutter efficacement contre ces ravageurs, le mélange des composés formant les phéromones des insectes doit être bien défini. Afin de formuler la composition adéquate de molécules actives, la synthèse chimique de phéromones s'est donc développée.

Les phéromones des lépidoptères sont généralement des alcools, des aldéhydes ou des esters possédant une longue chaîne carbonée qui peut être ramifiée.[49]

I. Voies de synthèses chimiques pour l'obtention de phéromones aliphatiques

La majorité des composants des phéromones de lépidoptères sont issus de la biosynthèse d'acide gras. Ces phéromones possèdent un squelette carboné avec un nombre de carbone compris entre sept et vingt-neuf. En 2003, sur 540 composés identifiés comme phéromones des lépidoptères 185 composés étaient des acétates. En ce qui concerne les alcools, les aldéhydes, les hydrocarbures et les époxydes, chaque classe chimique compte entre 65 et 85 composés. Parmi ces phéromones, de nombreux composés possèdent une ou plusieurs doubles liaisons de configuration (*Z*) et (*E*).[51]

Différentes voies de synthèses ont été développées pour synthétiser ces phéromones aliphatiques insaturées impliquant la synthèse d'oléfine *via* la réduction d'une triple liaison ou encore la réaction de Wittig.

I.1. Synthèse d'oléfine *via* la réduction d'une triple liaison

Quelques travaux [52,53] présentent la synthèse de phéromones *via* la formation d'une triple liaison entre un alcyne vrai et un composé bromé. L'alcyne obtenu est réduit en

alcène de configuration (*Z*) ou (*E*) en fonction du réducteur utilisé. Pour obtenir l'alcène de configuration (*Z*), l'hydrogénation en présence du catalyseur de Lindlar est utilisée.[52]

De nombreuses molécules composent les phéromones sexuelles de la noctuelle américaine du maïs (*Spodoptera frugiperda*). Corrêa *et coll.* ont réalisé la synthèse de trois de ces molécules, l'acétate de (*Z*)-dodéc-9-èn-1-yle, l'acétate de (*Z*)-tétradéc-9-èn-1-yle et l'acétate de (*Z*)-hexadéc-11-èn-1-yle, *via* la formation d'une triple liaison.[52] La synthèse présentée en Figure 11 est réalisée en quatre étapes. À chaque étape, des rendements supérieurs à 75% sont obtenus.

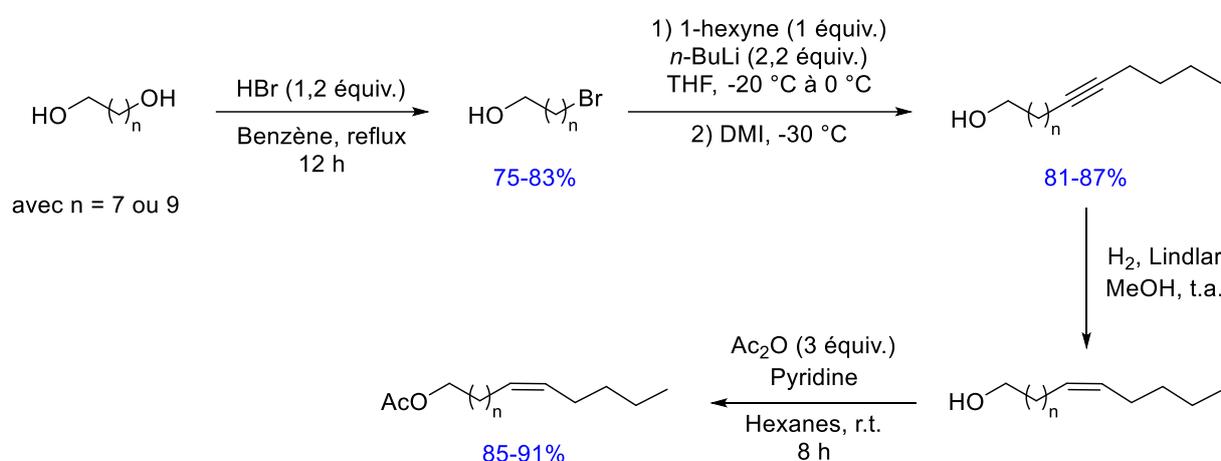


Figure 11 : Voie de synthèse pour la préparation de l'acétate de (*Z*)-tétradéc-9-èn-1-yle et l'acétate de (*Z*)-hexadéc-11-èn-1-yle, phéromones sexuelles de *Spodoptera frugiperda* (adapté de réf [52]).

Les diols de départ subissent une bromation par l'acide bromohydrique (HBr) dans le benzène. Les composés bromés correspondants sont obtenus avec de très bons rendements, entre 75 et 83%. Ils sont ensuite alkylés par le hex-1-yne en présence de *n*-butyllithium (*n*-BuLi) et les alcynes produits sont obtenus avec de très bons rendements, de 81 à 87%. Ces alcynes sont alors réduits en alcènes de configuration (*Z*) correspondants par hydrogénation en présence du catalyseur de Lindlar. Le (*Z*)-tétradéc-9-èn-1-ol est obtenu avec un rendement de 85% et une sélectivité supérieure à 99%. L'alcool insaturé est ensuite acétylé en présence d'anhydride acétique (Ac₂O) et de pyridine. Les acétates sont obtenus avec d'excellents rendements, de 85 à 91%, sans que la configuration de l'isomère ne soit impactée. Malgré de bons rendements à chaque étape, le rendement global de la réaction n'est que de 58% pour la synthèse de l'acétate de (*Z*)-tétradéc-9-ènyle ce qui est dû au nombre d'étapes de réaction.

Zarbin *et coll.* ont également développé une voie de synthèse à partir d'un diol et *via* la formation d'une triple liaison.[53] Dans les glandes sexuelles du ver à soie, un mélange d'isomères (*Z*) et (*E*) de l'hexadéc-11-èn-1-ol et de l'acétate de l'hexadéc-11-èn-1-yle a été identifié. Lors de leur synthèse, le passage par l'alcyne permet d'obtenir chaque isomère (*Z*) et (*E*) avec des rendements globaux de 29% et 22% respectivement (Figure 12).

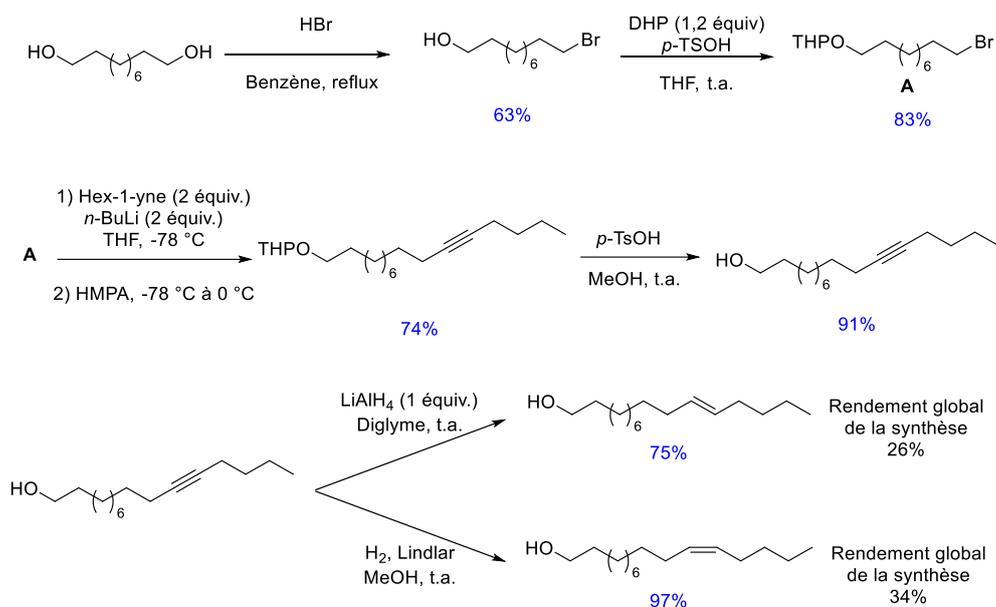


Figure 12 : Synthèse des composants des phéromones du ver à soie proposé par Zarbin *et coll.* (adapté de réf [53]).

Le 1,10-décanediol, subit une monobromation pour donner le 10-bromodécane-1-ol avec 63% de rendement. Le groupement hydroxyle du bromoalcool est ensuite protégé avec du dihydropyrane (DHP) pour donner l'éther correspondant, le 2-((10-bromodécyl)oxy)tétrahydro-2H-pyrane (**A**), avec un excellent rendement de 83%. **A** est alkylé par l'alcyne du hex-1-yne, et 74% d'alcyne sont produits. Ce dernier est alors déprotégé pour donner l'hexadéc-11-yn-1-ol (**B**) avec un excellent rendement de 91%. Ce précurseur est réduit sélectivement à plus de 99% soit en alcène (*Z*) soit en alcène (*E*) avec des rendements respectifs de 97% et 75%. Ces alcools insaturés sont ensuite acétylés pour conduire aux acétates d'hexadéc-11-èn-1-yles, avec des rendements supérieurs à 82%. Les rendements globaux de la réaction sont de 29% pour la formation de l'acétate du (*Z*)-hexadéc-11-ényle et de 22% pour la formation de l'acétate du (*E*)-hexadéc-11-ényle.

Du fait du nombre élevé d'étapes, les rendements globaux des réactions sont relativement faibles. Une diminution du nombre d'étapes de synthèse pourrait permettre d'améliorer les rendements globaux. Dans cet objectif, la réaction de Wittig conduit à la formation de doubles liaisons à partir de carbonyles semble une bonne option.

I.2. La réaction de Wittig

La réaction de Wittig ou oléfination de Wittig a été découverte en 1953 par Wittig et Geißler. En essayant de former du phosphore pentavalent par réaction d'un sel de phosphonium et phényllithium, Wittig et Geißler ont formé l'ylure de phosphonium qui, en réagissant avec la benzophénone a conduit au 1,1-diphényléthylène et à l'oxyde de triphénylphosphine. Puis Wittig et Schöllkopf ont généralisé cette réaction en testant différents types de triphénylphosphoranes sur des aldéhydes et des cétones.[54] Le bilan général de la réaction la réaction de Wittig est présenté en Figure 13.

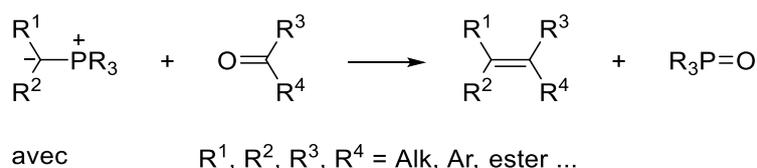


Figure 13 : Bilan général de la réaction de Wittig.

De nombreuses études expérimentales [55,56] et théoriques [57,58] ont permis d'établir le mécanisme général de la réaction qui est généralement admis (Figure 14).

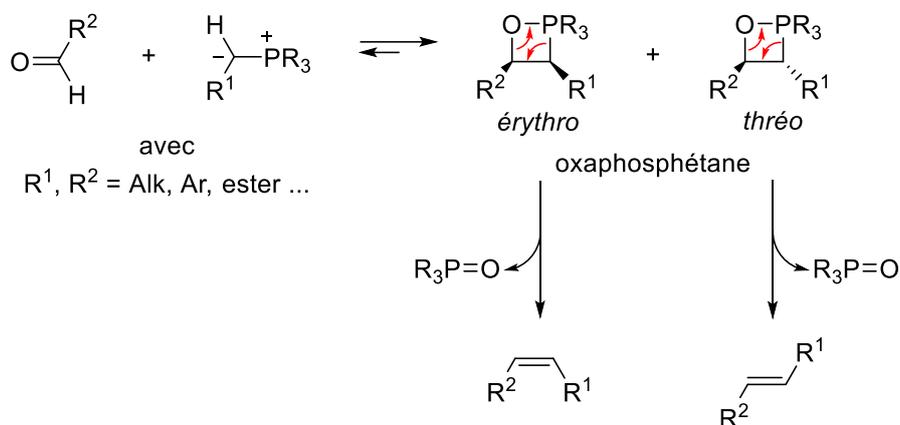


Figure 14 : Mécanisme de la réaction de Wittig (adapté de réf [56]).

La première étape de la réaction de Wittig est une attaque nucléophile du carbone de l'ylure de phosphonium chargé négativement sur le carbone du composé carbonyle. La formation de deux oxaphosphétanes est alors possible. L'oxaphosphétane *érythro* est le produit cinétique, il se forme plus rapidement mais est thermodynamiquement moins stable. Après l'élimination de l'oxyde de phosphine (Ph₃PO), l'alcène (*Z*) est formé. L'oxaphosphétane *thréo*, produit thermodynamique, conduit à l'isomère (*E*) lors de l'élimination de Ph₃PO.[54]

La stéréosélectivité de la réaction est généralement dictée par la nature de l'ylure de phosphonium. Ces ylures peuvent être classés selon la nature du ou des substituants portés par le carbone α (Tableau 1).

Tableau 1 : Classement des ylures de phosphonium en fonction des substituants portés par le carbone α

Ylure	Stabilisé	Semi-stabilisé	Non-stabilisé
Groupe fonctionnel	Carbonyle Ester Nitrile	Phényle Allyle	Alkyle

Lorsque des ylures dérivés de la triphénylphosphine sont utilisés, la stéréosélectivité de la réaction de Wittig est définie par la nature de l'ylure. Les ylures non-stabilisés favorisent la formation de l'isomère (*Z*) alors que les ylures stabilisés conduisent préférentiellement à l'isomère (*E*). Un mélange d'isomère (*Z*) et (*E*) est observé lors de l'utilisation d'ylures semi-stabilisés.[59]

L'isomère (*E*) peut être sélectivement (97-99%) synthétisé en présence d'ylures non-stabilisés et semi-stabilisés lorsque la réaction de Wittig est réalisée dans les conditions réactionnelles développées par Schlosser.[60] Dans ces conditions, l'ajout de sel de lithium, comme le LiBr, a un impact sur le mécanisme réactionnel et induit un changement de sélectivité (Figure 15).[61]

En présence du sel de lithium LiBr, les oxaphosphétanes s'ouvrent pour former les lithiobétaïnes correspondantes. Ces lithiobétaïnes sont déprotonées par le phényllithium au niveau du carbone en α du phosphore et forment un nouvel ylure. Ce dernier après protonation donne la lithiobétaïne *trans*. Le lithium est échangé avec un proton par ajout de *tert*-butanol. L'oxaphosphétane *thréo* est alors formé et conduit à l'alcène (*E*).[62] Les

conditions réactionnelles sont donc déterminantes pour la formation de l'isomère de configuration (*Z*) ou (*E*).

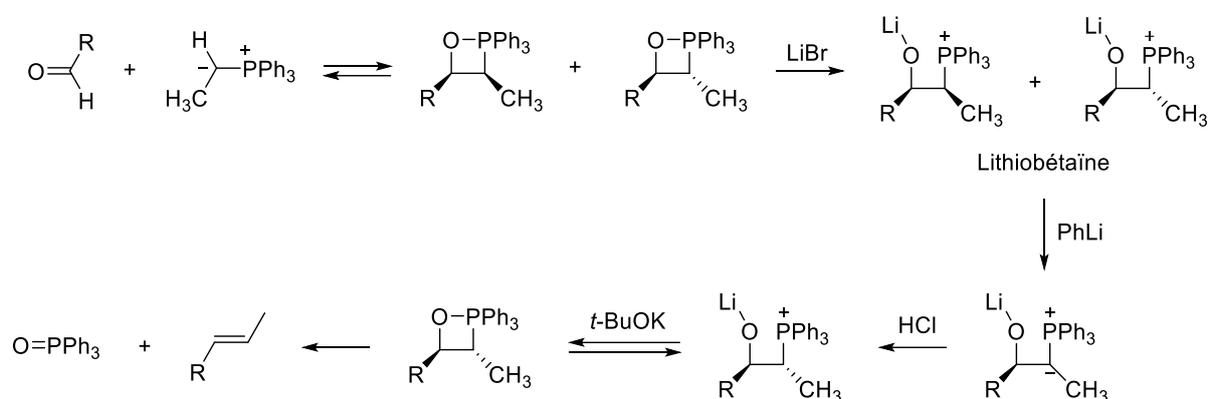


Figure 15 : Mécanisme de la réaction de Wittig en présence de sels de lithium (adapté de la réf [62]).

Pour la plupart des synthèses de phéromones, la réaction de Wittig permet de former une double liaison conjuguée.[63–66] Le choix des conditions réactionnelles conduit soit à l'isomère (*Z*) soit à l'isomère (*E*) à partir des mêmes substrats.

La réaction de Wittig a été utilisée par Santangelo *et coll.* pour la synthèse des quatre stéréoisomères de l'hexadéca-9,11-diéнал, contenus dans les glandes sexuelles de la pyrale de la canne à sucre (*Diatraea saccharalis*), à partir du déc-9-èn-1-ol.[65] La voie de synthèse pour obtenir l'intermédiaire 11-((tétrahydro-2*H*-pyran-2-yl)oxy)undéc-2-yn-1-ol (**C**) est identique pour les quatre isomères (Figure 16).

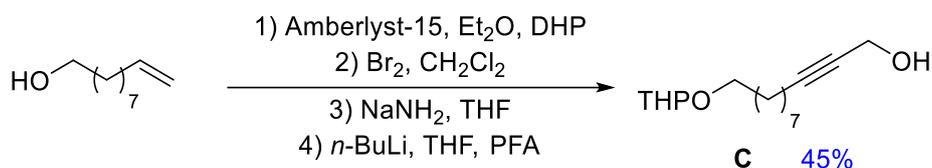


Figure 16 : Synthèse du 11-((tétrahydro-2*H*-pyran-2-yl)oxy)-undéc-2-yn-1-ol, composé intermédiaire pour la formation des isomères du 9,11-hexadécadiéнал.[65]

Dans un premier temps, la fonction alcool du déc-9-èn-1-ol est protégée avec du DHP. L'oléfine est ensuite dibromée par Br₂ dans le dichlorométhane. Puis, ce composé dibromé subit une double déshydrobromation qui conduit au 1-((tétrahydro-2-pyran-2-yl)oxy)déc-9-yne. Cet alcynol mis en présence de *n*-BuLi et de paraformaldéhyde (PFA) conduit au composé **C** avec un rendement de 45%. Ce composé est l'intermédiaire commun aux quatre isomères.

La synthèse du (9*E*,11*E*)-hexadéca-9,11-diène et du (9*E*,11*Z*)-hexadéca-9,11-diène débute par la réduction, par l'hydrure de lithium aluminium (LiAlH₄), du composé **C** en l'alcool (*E*)-allylique correspondant. L'alcool obtenu est ensuite oxydé à hauteur de 61% par le dioxyde de manganèse (MnO₂) en (*E*)-11-((tétrahydro-2*H*-pyran-2-yl)oxy)undéc-2-éanal (**D**). Le composé **D** réagit alors avec le bromure de pentyltriphenylphosphonium en présence de base pour donner les diènes, 2-(((9*E*,11*E*)-hexadéca-9,11-dièn-1-yl)oxy)tétrahydro-2*H*-pyrane ((*E,E*)-**E**) et 2-(((9*E*,11*Z*)-hexadéca-9,11-dièn-1-yl)oxy)tétrahydro-2*H*-pyrane ((*E,Z*)-**E**). Chaque diène est sélectivement formé en fonction de la base choisie (Figure 17).

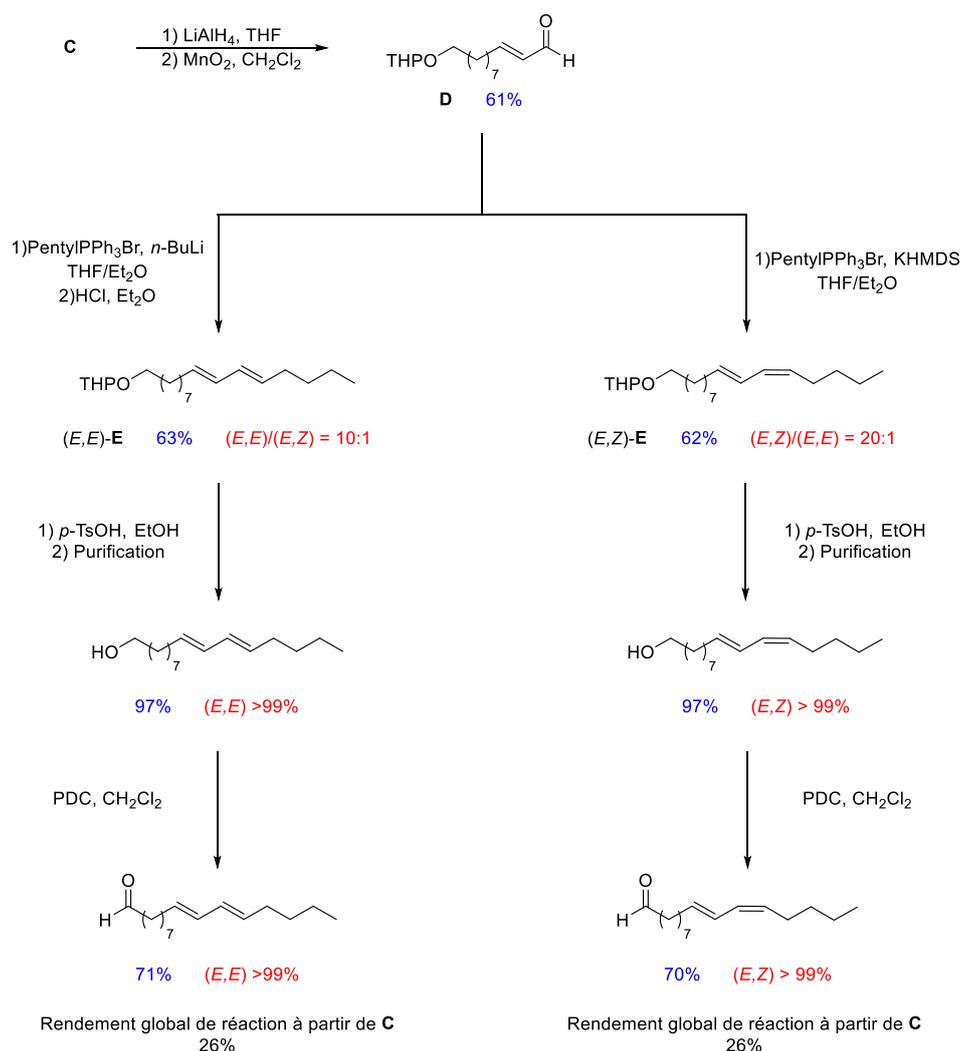


Figure 17 : Synthèse du (9*E*,11*E*)-hexadéca-9,11-diène et du (9*E*,11*Z*)-hexadéca-9,11-diène à partir du 11-((tétrahydro-2*H*-pyran-2-yl)oxy)undéc-2-yn-1-ol (adapté de réf [65]).

Dans les conditions réactionnelles classiques de la réaction de Wittig, le diène est obtenu avec un rendement de 62% et un rapport (*E,Z*)-**E**/*(E,E)*-**E** de 20:1, alors que dans les

conditions de Schlosser, 61% de produit se forment avec un rapport (*E,E*)-**E**/*(E,Z)*-**E** de 10:1. L'alcool est ensuite déprotégé et les isomères sont séparés par purification sur gel de silice imprégné de 10% de nitrate d'argent. Les composés (*9E,11E*)-hexadéca-9,11-diène-1-ol et (*9E,11Z*)-hexadéca-9,11-diène-1-ol sont obtenus avec une pureté >99%. Ces alcools sont finalement oxydés par le dichromate de pyridinium (PDC) en aldéhydes avec des rendements de 71% sans perte de la pureté isomérique.

Les synthèses du (*9Z,11E*)-hexadéca-9,11-diène-1-ol et du (*9Z,11Z*)-hexadéca-9,11-diène-1-ol nécessitent cinq étapes à partir du composé **C**. Dans un premier temps, l'alcool **C** est oxydé par MnO₂ en l'aldéhyde correspondant, le 11-((tétrahydro-2*H*-pyran-2-yl)oxy)undéc-2-ynal (**F**). À partir de **F**, les composés (*E*)-2-(hexadéc-11-èn-9-yn-1-yl)oxy)tétrahydro-2*H*-pyrane (*(E)*-**G**) ou (*Z*)-2-(hexadéc-11-èn-9-yn-1-yl)oxy)tétrahydro-2*H*-pyrane (*(Z)*-**G**) sont obtenus en fonction des conditions réactionnelles utilisées pour l'étape d'oléfination de Wittig (Figure 18).

Dans les conditions de Schlosser, le composé (*E*)-**G** est produit avec un rendement de 61% par réaction de **F** avec le bromure de pentyltriphenylphosphonium en présence de *n*-BuLi. Dans ces conditions réactionnelles, le rapport diastéréoisomérique (*E*)/(*Z*) est de 7:1. Le composé (*Z*)-**G**, est obtenu avec un rendement de 62% et un rapport diastéréoisomérique (*Z*)/(*E*) de 16:1 lorsque la base utilisée est le KHMDS. La triple liaison des composés (*Z*)-**G** et (*E*)-**G** est ensuite réduite par du dicyclohexylborane pour conduire aux diènes correspondants avec des rendements de 68% pour le diène (*Z,E*) et de 65% pour le diène (*Z,Z*). Les diènes sont déprotégés pour former les alcools correspondants et les isomères sont obtenus par purification sur gel de silice imprégné de 10% de nitrate d'argent avec des puretés supérieures à 99%. Les alcools sont finalement oxydés par le PDC en aldéhydes avec 70% de rendements.

Le rendement global de la réaction à partir du composé **C** pour la synthèse des (*9E,11E*)-hexadéca-9,11-diène-1-ol et (*9E,11Z*)-hexadéca-9,11-diène-1-ol est de 26% contre 17% pour la synthèse des (*9Z,11E*)-hexadéca-9,11-diène-1-ol et (*9Z,11Z*)-hexadéca-9,11-diène-1-ol. Ces rendements globaux sont faibles malgré les bons rendements observés lors de chaque étape.

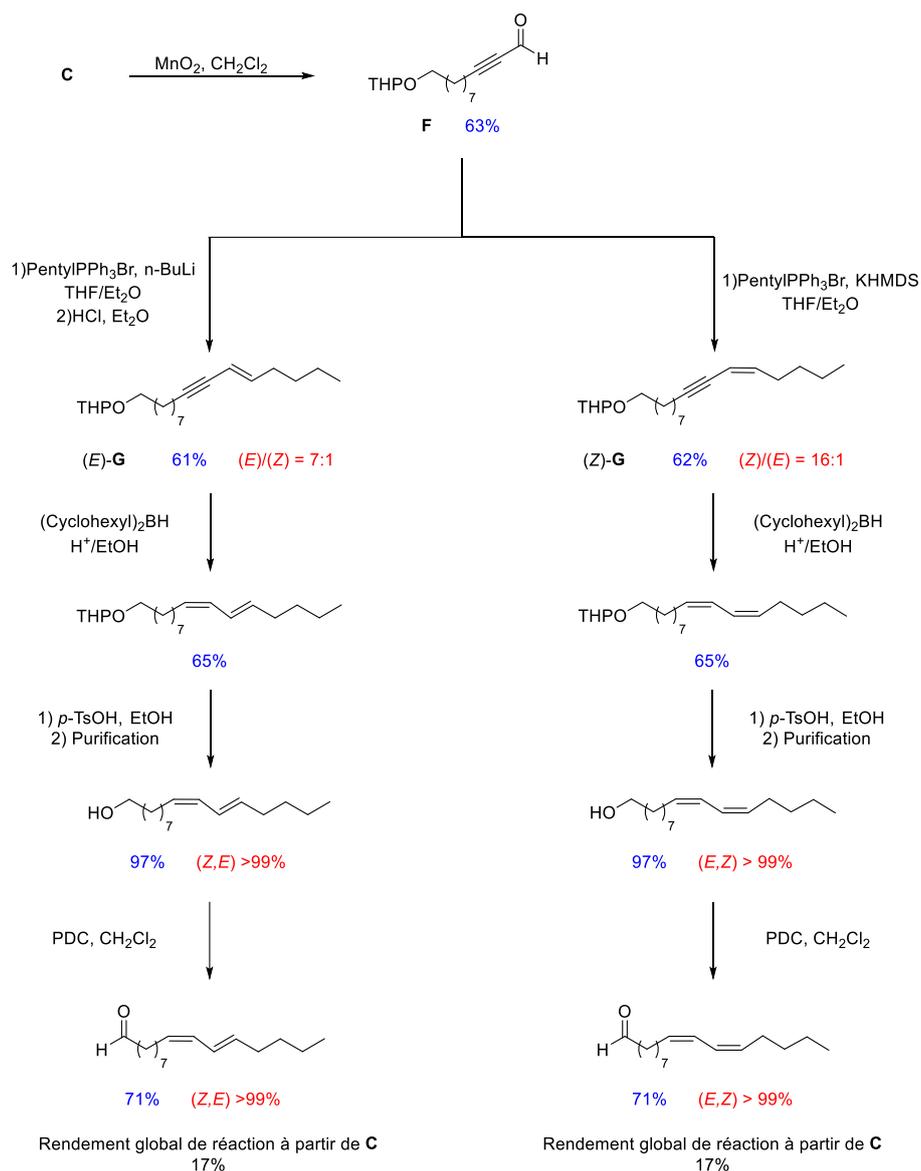


Figure 18 : Synthèse du (9Z,11E)-hexadéca-9,11-diène et du (9Z,11Z)-hexadéca-9,11-diène à partir du 11-((tétrahydro-2H-pyran-2-yl)oxy)undéc-2-yn-1-ol (adapté de réf [65]).

Yadav *et coll.* ont développé la synthèse de deux composés des phéromones sexuelles de la mineuse des agrumes (*Phyllocnistis citrella*), le (7Z,11Z,13E)-hexadéca-7,11,13-triène et le (7Z,11Z)-hexadéca-7,11-diène à partir d'un intermédiaire de réaction commun, l'iodure de (Z)-triphényl(11-((tétrahydro-2H-pyran-2-yl)oxy)undéc-4-èn-1-yl)phosphonium (**H**) (Figure 19).[66]

La réaction de Wittig entre le sel de phosphonium **H** et le (E)-pent-2-ène conduit au composé 2-(((7Z,11Z,13E)-hexadéca-6,9,11-triène-1-yl)oxy)tétrahydro-2H-pyrane ((Z,Z,E)-**I**) avec un rapport diastéréoisomérique (Z,Z,E)/(Z,E,E) de 93:7. En présence de pentanal, le

composé **H** conduit au composé 2-(((7Z,11Z)-hexadéca-6,9-dièn-1-yl)oxy)tétrahydro-2H-pyrane ((Z,Z)-**J**). Les alcools des alcènes protégés lors de la première étape sont alors déprotégés puis oxydés par du periodinane de Dess Martin (PDM) en les aldéhydes correspondants, le (7Z,11Z,13E)-hexadéca-7,11,13-triènal et le (7Z,11Z)-hexadéca-7,11-diènal, avec 85% de rendements.

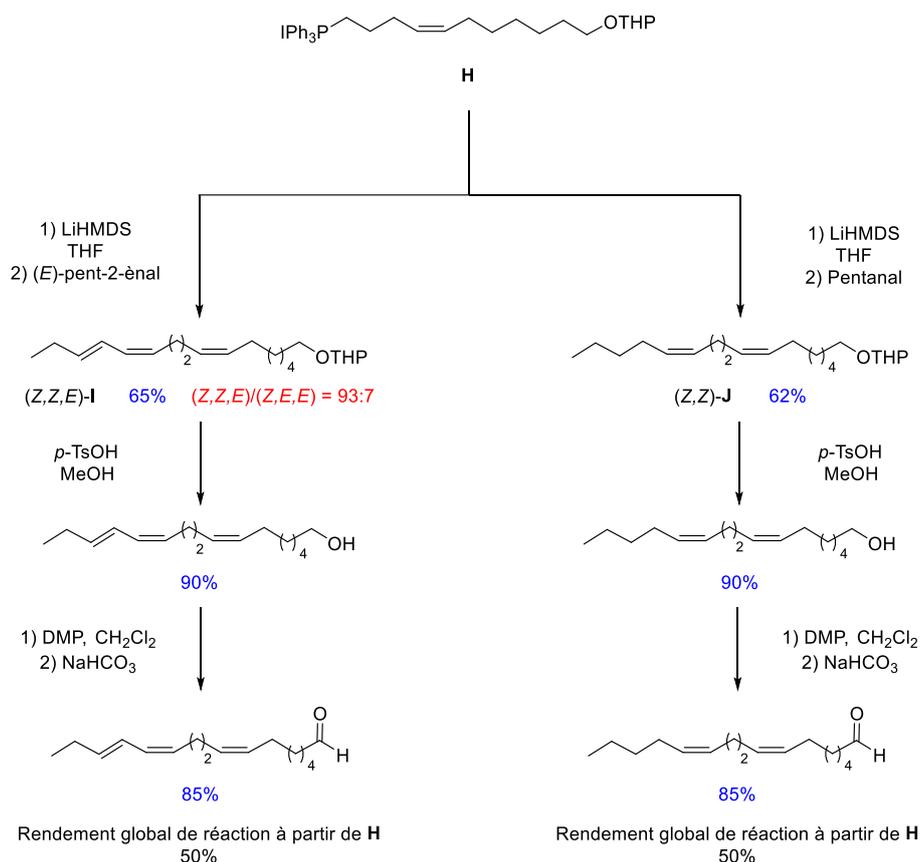


Figure 19 : Synthèse du (7Z,11Z,13E)-hexadéca-7,11,13-triènal et le (7Z,11Z)-hexadéca-7,11-diènal à partir du même yltre de phosphonium (adapté de réf [66]).

Malgré les très bons rendements obtenus lors des étapes de déprotection et d'oxydation des alcools, la réaction de Wittig conduit à des rendements moyens de 62 et 65% et un rendement global de la réaction de l'ordre de 50%.

Dans le cas des doubles liaisons conjuguées, la seconde double liaison est obtenue *via* la réaction de Wittig avec de bonnes sélectivités. La réaction de Wittig peut également être utilisée pour la synthèse de phéromones mono-insaturées.

La synthèse des composés des phéromones sexuelles de la teigne des crucifères (*Plutella xylostella*) est réalisée *via* la réaction de Wittig qui conduit à la formation de la double

liaison de configuration (Z) en position 11.[46] À partir du produit commercial le 11-bromoundécane-1-ol, trois composés sont synthétisés : le (Z)-hexadéc-11-èn-1-ol, le (Z)-hexadéc-11-énal et l'acétate de (Z)-hexadéc-11-èn-1-yle. La première étape de la synthèse est la formation du sel de phosphonium. Ce sel en présence de K_2CO_3 est transformé en l'ylure de phosphonium qui réagit ensuite avec le pentanal pour conduire au (Z)-hexadéc-11-èn-1-ol. Cet alcool est alors soit acétylé pour donner l'acétate du (Z)-hexadéc-11-èn-1-yle, soit oxydé en l'aldéhyde correspondant (Figure 20).

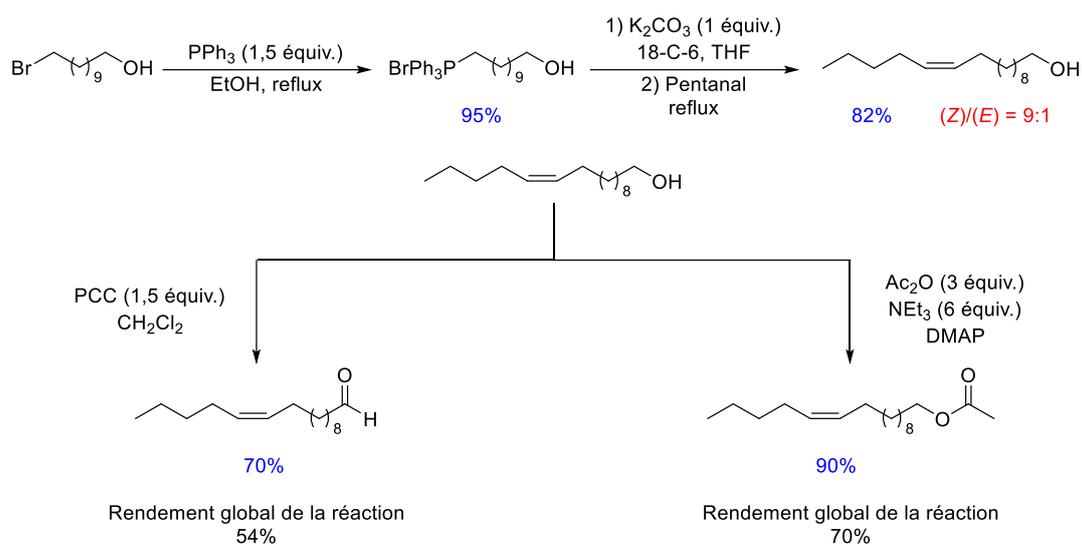


Figure 20 : Synth\u00e8se du (Z)-hexad\u00e9c-11-\u00e8n-1-ol, du (Z)-hexad\u00e9c-11-\u00e8nal et de l'ac\u00e9tate de (Z)-hexad\u00e9c-11-\u00e8n-1-yle via la r\u00e9action de Wittig.[46]

La r\u00e9action de Wittig conduit \u00e0 la formation de la double liaison de configuration (Z) avec un excellent rendement de 82%. L'oxydation de l'alcool par le chlorochromate de pyridinium (PCC) conduit \u00e0 l'ald\u00e9hyde correspondant avec 70% de rendement. Le rendement global de la synth\u00e8se du (Z)-hexad\u00e9c-11-\u00e8nal est de 54% alors qu'il est de 70% pour la synth\u00e8se de l'ac\u00e9tate de (Z)-hexad\u00e9c-11-\u00e8n-1-yle.

Les ph\u00e9romones aliphatiques poss\u00e9dant une double liaison peuvent donc \u00eatre synth\u00e9tis\u00e9es *via* diff\u00e9rentes voies. Certaines m\u00e9thodes de synth\u00e8se donnent acc\u00e8s \u00e0 un alc\u00e8ne de configuration (Z) ou (E) pr\u00e9f\u00e9rentiellement, comme c'est le cas pour la r\u00e9action de Wittig. Les m\u00e9thodes permettant la formation des deux alc\u00e8nes \u00e0 partir du m\u00eame substrat sont les plus utilis\u00e9es.

II. Voies de synthèse de l'hexadéc-11-èn-1-ol

Les phéromones sexuelles de la pyrale du buis ont été identifiées par CPG-EAD par Kawazu *et coll.*, et sont composées d'un mélange d'alcools, le (Z)-11-hexadéc-1-ol, et d'aldéhydes, les isomères (Z) et (E) de l'hexadéc-11-ènal.[40]

La synthèse de l'hexadéc-11-èn-1-ol peut être réalisée par différentes voies. L'hexadéc-11-èn-1-ol peut être obtenu en cinq étapes *via* la synthèse malonique. Cet alcool insaturé est également obtenu *via* la formation d'une triple liaison puis sa réduction pour obtenir les deux isomères sélectivement. Enfin, la dernière synthèse décrite dans la littérature utilise la réaction de Wittig qui en seulement deux étapes conduit à l'alcool insaturé de configuration (Z).

II.1. *Via* la synthèse malonique

Mangold et Becker ont proposé une voie de synthèse de l'hexadéc-11-èn-1-ol *via* l'estérification de l'acide (Z)-tétradéc-9-énoïque en ester méthylique.[44] Ce produit est ensuite transformé en hexadéc-9-èn-1-ol par synthèse malonique (Figure 21).

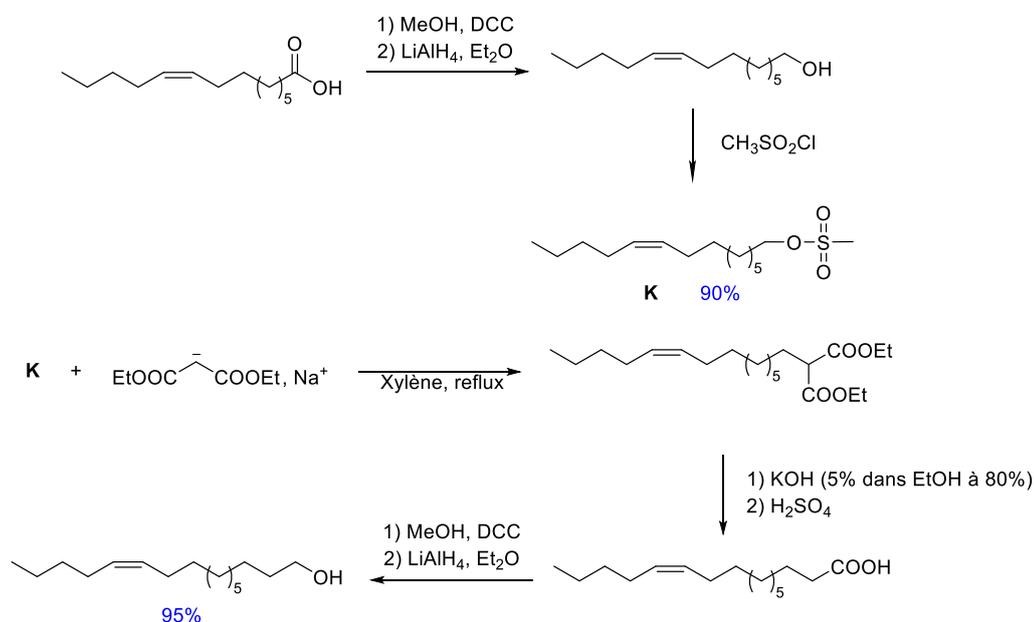


Figure 21 : Synthèse du (Z)-hexadéc-11-èn-1-ol via la synthèse malonique (adapté de réf [44,67,68]).

L'acide (Z)-tétradéc-9-énoïque est transformé en ester méthylique qui est ensuite réduit en l'alcool correspondant ; l'alcool réagit alors avec le chlorure de mésyle pour former le méthanesulfonate de (Z)-tétradéc-9-èn-1-yle (**K**). Le composé **K** réagit avec le malonate de diéthyle pour donner le diester correspondant. Ce diester est saponifié en carboxylate de potassium qui est transformé en acide (Z)-hexadéc-11-énoïque en milieu sulfurique. L'acide carboxylique est alors réduit en alcool primaire avec un excellent rendement de 95%.

Cette synthèse permet la formation du (Z)-hexadéc-11-èn-1-ol en 5 étapes. Le rendement global de réaction ne peut pas être calculé puisque les rendements de chaque étape ne sont pas précisés. Cette synthèse n'est pas attractive d'un point de vue de la chimie verte car elle est peu performante en terme d'économie d'atomes, de nombreux atomes de réactifs ne sont pas incorporés dans le produit final, et des solvants toxiques tel que le xylène sont utilisés. De plus, un seul des deux isomères est obtenu alors que la synthèse du (Z)-hexadéc-11-èn-1-ol *via* le passage par une triple liaison permet d'obtenir les deux isomères.

II.2. Via la réduction d'une triple liaison

Le (Z)-hexadéc-11-èn-1-ol et le (E)-hexadéc-11-èn-1-ol sont obtenus à partir du même substrat de départ, le 1,10-décanediol. Cette synthèse (Figure 12) est décrite dans la [section I.1.](#) de ce chapitre.[53]

Bien que de bons rendements soient obtenus à chaque étape, le rendement global de la réaction est faible, entre 26 et 34%, en fonction de l'isomère synthétisé. De plus, des solvants toxiques, tels que le benzène, le méthanol ou encore le diglyme, sont utilisés pour réaliser cette synthèse. Enfin, l'hydrogénation nécessite des équipements spécifiques. Ces différents inconvénients rendent cette synthèse peu attractive. Pour pallier à ces différents problèmes, la synthèse de Wittig semble une bonne alternative.

II.3. Via la réaction de Wittig

La réaction de Wittig est utilisée pour la formation du (Z)-hexadéc-11-èn-1-ol à partir du produit commercial, le 11-bromoundéc-1-ol. La formation de l'alcool désiré est possible en seulement deux étapes (Figure 22).[46]

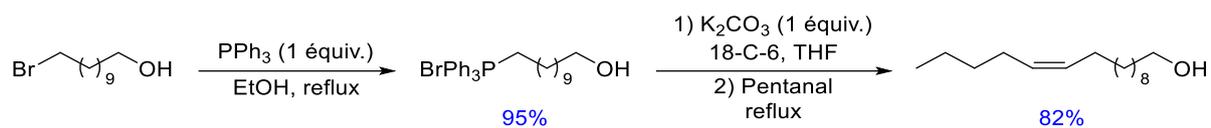


Figure 22 : Synthèse du (Z)-hexadéc-11-èn-1-ol via la réaction de Wittig.[46]

La première étape de la synthèse consiste en la formation du sel de phosphonium avec un excellent rendement de 95%. Ce sel réagit ensuite avec le K_2CO_3 en présence d'éther couronne pour conduire à l'ylure de phosphonium. La réaction de Wittig entre cet ylure et le pentanal conduit au (Z)-hexadéc-11-èn-1-ol avec 82% de rendement.

La synthèse du (Z)-hexadéc-11-èn-1-ol est effectuée en seulement deux étapes grâce à la réaction de Wittig avec un excellent rendement global de 78%. Malgré la faible économie d'atome de la réaction de Wittig, cette synthèse utilise des solvants et des réactifs toxiques en faibles quantités.

III. Conclusion

Les phéromones des lépidoptères sont généralement des acétates, des aldéhydes et des alcools aliphatiques qui possèdent une ou plusieurs insaturations.[69] Plusieurs voies de synthèses ont été développées pour les obtenir.

La formation de double liaison *via* une triple liaison nécessite de nombreuses étapes de réaction, ce qui conduit à la production d'une grande quantité de déchets. Cependant, à partir de l'alcyne, les alcènes sont obtenus sélectivement sous une configuration, (Z) ou (E), en fonction des conditions réactionnelles utilisées.

La réaction de Wittig est une voie de synthèse permettant d'obtenir les alcènes désirés avec des rendements modérés à bons (60-85%). De plus, cette méthode a l'avantage de produire les deux isomères sélectivement en fonction des conditions réactionnelles.

Trois méthodes de synthèse de l'hexadéc-11-èn-1-ol, un des composés des phéromones sexuelles de la pyrale du buis, ont été décrites dans la littérature. La synthèse malonique [44] possède de nombreux inconvénients dont la formation de grands volumes de déchets. La synthèse *via* la formation d'une triple liaison [53] a l'avantage de fournir les isomères (Z) et (E) de l'hexadéc-11-èn-1-ol. Cependant, cette voie de synthèse nécessite cinq

étapes et son rendement global de réaction est faible (26-34%). Malgré une économie d'atome affaiblie par la production de triphénylphosphine pour la réaction de Wittig [46], cette voie de synthèse semble la plus attractive. En effet, les deux isomères peuvent être obtenus sélectivement en fonction des conditions réactionnelles [65,66], et le rendement de la réaction peut s'élever jusqu'à de 78% [46].

Malgré la présence de l'hexadéc-11-èn-1-ol dans les ovipositeurs de la femelle de la pyrale du buis, l'hexadéc-11-énal est le composé actif de ces phéromones.[40] Dans de nombreuses synthèses de phéromones, l'oxydation des alcools primaires en aldéhydes est généralement effectuée avec des oxydants à base de chrome [46,63,65], de periodinane de Dess Martin [66], de chlorure d'oxalyle [70] ou encore de MnO_2 [65]. Ces oxydants sont considérés comme polluants et toxiques et rendent donc la synthèse moins respectueuse de l'environnement. Le développement de réaction d'oxydation verte semble donc nécessaire pour que les synthèses de phéromones soient plus respectueuses de l'environnement.

Étude Bibliographique - CHAPITRE II :

Oxydation aérobie sélective d'alcools et d'aldéhydes

I.	SYSTÈMES D'OXYDATION DES COMPOSÉS ORGANIQUES	52
I.1.	LES OXYDANTS CLASSIQUEMENT UTILISÉS AU LABORATOIRE ET DANS L'INDUSTRIE PHARMACEUTIQUE ET DE CHIMIE FINE ...	53
I.2.	OXYGÈNE MOLÉCULAIRE COMME OXYDANT	54
II.	OXYDATION AÉROBIE DES ALCOOLS EN ALDÉHYDES	56
II.1.	ALDÉHYDES : COMPOSÉS IMPORTANTS EN CHIMIE ORGANIQUE.....	56
II.2.	MÉTHODES USUELLES POUR L'OXYDATION DES ALCOOLS	57
II.3.	OXYDATION AÉROBIE DES ALCOOLS	59
II.3.a.	<i>En présence de complexe de cuivre</i>	60
II.3.b.	<i>En présence du système catalytique Cu/TEMPO</i>	61
II.4.	CONCLUSIONS	65
III.	OXYDATION AÉROBIE DES ALDÉHYDES EN ACIDES CARBOXYLIQUES.....	66
III.1.	ACIDES CARBOXYLIQUES ALIPHATIQUES : PRODUCTIONS ET UTILISATIONS.....	66
III.2.	L'AUTO-OXYDATION DES ALDÉHYDES.....	68
III.3.	ORGANOCATALYSE POUR L'OXYDATION AÉROBIE DES ALDÉHYDES.....	71
III.4.	CATALYSE MÉTALLIQUE POUR L'OXYDATION AÉROBIE DES ALDÉHYDES	73
III.5.	CONCLUSIONS	75

CHAPITRE II : Oxydation aérobie sélective d'alcools et d'aldéhydes

Les réactions d'oxydation font partie des classes de réactions les plus utilisées dans l'industrie chimique.[71] Parmi elles, l'oxydation des alcools primaires est essentielle pour l'obtention d'aldéhydes, qui sont des composés très présents dans l'industrie des parfums et des arômes, par exemple avec le 2-méthylundécanal qui est utilisé dans le N°5 de Chanel ou encore le benzaldéhyde qui est utilisé comme arôme artificiel d'amande et de cerise.[72] Les acides carboxyliques, obtenus par oxydation des aldéhydes ou des alcools primaires, sont des intermédiaires très utilisés dans l'industrie chimique. Pour exemple, l'acide 2-éthylhexanoïque est l'acide carboxylique aliphatique le plus produit au monde et il est majoritairement utilisé comme lubrifiant synthétique. Cet acide sert également de stabilisateur dans le PVC et il est présent dans les liquides de refroidissement.[73]

Ainsi, les aldéhydes et les acides carboxyliques sont très présents dans les produits du quotidien. Lorsque ces composés sont produits à l'échelle industrielle, l'oxygène moléculaire est majoritairement utilisé comme oxydant. Cependant, dans le monde pharmaceutique et en chimie fine, d'autres oxydants sont utilisés pour leur sélectivité, leur efficacité, ils permettent généralement de travailler à conversion complète et ne causent pas de problème de sécurité vis-à-vis des infrastructures. Cependant, ces oxydants conduisent à la formation de produits toxiques comme déchet. L'utilisation d'oxygène moléculaire comme oxydant est une alternative intéressante puisqu'il ne produit pas de sous-produit toxique et que des travaux de la littérature ont montré qu'il était très efficace pour l'oxydation aérobie sélective d'alcools et d'aldéhydes.[74,75]

I. Systèmes d'oxydation des composés organiques

Dans l'industrie chimique, les réactions d'oxydations catalytiques représentent le domaine le plus important en catalyse homogène. En 2015, plus de 250 millions de tonnes de composés oxydés ont été produits à l'échelle mondiale *via* des procédés catalytiques. La majorité des oxydations industrielles de gros volumes utilise l'oxygène moléculaire comme oxydant en présence de catalyseur.[71,76]

L'utilisation de l'oxygène moléculaire à l'échelle industrielle présente de nombreux avantages. En effet, le dioxygène est l'oxydant le plus abondant sur terre, il est très bon marché et sans danger pour l'environnement. De plus, l'oxydation aérobie est généralement considérée comme une réaction qui répond aux trois premiers principes de la chimie verte [77,78] : la **prévention**, générant soit de l'eau comme sous-produit ou soit aucun sous-produit [76], l'**économie d'atomes** avec 50 à 100% d'oxygène incorporé dans le produit final [79] et la **synthèse** est considérée comme **moins toxique** que lorsque d'autres oxydants sont utilisés puisque O_2 et son sous-produit d'oxydation H_2O ne sont toxiques ni pour la santé humaine ni pour l'environnement. Pourtant, l'oxygène moléculaire est sous-utilisé comme oxydant en chimie fine et pharmaceutique puisqu'il peut présenter des problèmes de sécurité au niveau des installations et que peu de protocoles conduisent à des sélectivités équivalentes à celles obtenues avec les méthodes usuelles d'oxydation. [80–83]

I.1. Les oxydants classiquement utilisés au laboratoire et dans l'industrie pharmaceutique et de chimie fine

Les méthodes usuelles d'oxydation utilisent des quantités stœchiométriques d'oxydants inorganiques toxiques tels que CrO_3 , $KMnO_4$, MnO_2 etc. Ces oxydants sont toujours très utilisés à l'échelle du laboratoire mais aussi dans l'industrie pharmaceutique et en chimie fine puisqu'ils sont très sélectifs et qu'ils permettent l'obtention d'une large gamme de molécules organiques oxydées telles que les alcools, les aldéhydes, les cétones, les acides carboxyliques, les esters, les époxydes etc. [79]. Bien qu'ils présentent de nombreux avantages, leur utilisation rend les synthèses pauvres en économie d'atomes et mène à la formation de sous-produits toxiques (Tableau 2).

Tableau 2 : Comparaison des différents oxydants utilisés pour l'oxydation de composés organiques, teneur en oxygène actif et sous-produits associés.[79]

Oxydant	Teneur en oxygène actif (% wt.)	Sous-produits
O ₂	100	Aucun
O ₂ / réducteur	50	Aucun ou H ₂ O
H ₂ O ₂	47	H ₂ O
O ₃	33,3	O ₂
HNO ₃	25,4	NO _x
NaOCl	21,5	NaCl
CH ₃ CO ₃ H	21,1	CH ₃ CO ₂ H
KMnO ₄	20,2	MnO ₂
<i>t</i> -BuOOH	17,8	<i>t</i> -BuOH
CrO ₃	16	Sels de Cr(III)
<i>m</i> -ClC ₆ H ₅ CO ₃ H (<i>m</i> -CPBA)	9,3	<i>m</i> -ClC ₆ H ₅ CO ₂ H
NaIO ₄	7,5	NaIO ₃
C ₆ H ₅ IO	7,3	C ₆ H ₅ I

Pour substituer ces oxydants classiques dont l'utilisation est peu respectueuse de l'Homme et de l'environnement, l'emploi d'oxygène moléculaire comme oxydant s'est révélé comme une alternative intéressante au regard des critères de chimie verte.

I.2. Oxygène moléculaire comme oxydant

La réaction de l'oxygène moléculaire avec des molécules organiques à température ambiante et sans catalyseur se nomme l'auto-oxydation. Ce type de réaction est la voie préférentielle pour l'obtention de nombreux produits chimiques commerciaux tels que l'acide téréphtalique, le phénol, l'acétone ou encore les acides carboxyliques aliphatiques.[84]

Bien que l'oxygène moléculaire possède de nombreux avantages par rapport aux oxydants classiquement utilisés dans l'industrie pharmaceutique et en chimie fine, son utilisation reste limitée dans les procédés d'oxydation de ces industries à cause de deux facteurs importants :

- (i) Peu de protocoles et de catalyseurs conduisent à des activités et sélectivités suffisantes pour être utilisés pour la production de produits ou d'intermédiaires en chimie pharmaceutique.

-
- (ii) La combinaison du solvant organique et de l'oxygène moléculaire gazeux peut présenter des problèmes de sécurité

En effet, de nombreuses réactions sont effectuées dans des solvants organiques qui, lorsqu'ils sont sous forme de vapeur et en présence d'air, sont inflammables. La plupart des protocoles mis en jeu pour les réactions d'oxydation aérobie nécessitent de hautes pressions et de hautes températures pour atteindre des vitesses de réaction raisonnables. De plus, un mélange combustible/comburant est capable de combustion s'il y a suffisamment de combustible et de comburant en présence d'une source d'ignition. Le risque d'explosion est augmenté lorsque O_2 et des hydrocarbures sont présents simultanément au sein d'un réacteur. Les réactions d'oxydation aérobie doivent donc être réalisées soit en dessous de la limite inférieure d'explosivité ou soit au-dessus de la limite supérieure d'explosivité.[85] Cependant, peu de données sur les limites d'explosivité en fonction du solvant de réaction à haute température et pression sont disponibles dans la littérature rendant la mise en œuvre de réactions d'oxydation aérobie difficile.[86] De plus, les réactions d'oxydation aérobie sont généralement exothermiques. Pour l'oxydation aérobie des aldéhydes, l'enthalpie de réaction, ΔH , qui représente la chaleur de la réaction libérée dans son environnement, est de -287 kJ.mol^{-1} . [87] La chaleur générée doit donc être dissipée efficacement afin de limiter la hausse de température dans le milieu réactionnel.

Pour diminuer les risques d'explosion dans les espaces clos, la concentration en O_2 peut être diminuée par dilution avec des gaz inertes tels que N_2 ou CO_2 . Cependant, O_2 est faiblement soluble dans les solvants organiques et dans l'eau (Tableau 3).[88] Ce problème peut être résolu en augmentant la pression et ainsi en réduisant les effets de transfert de masse comme le stipule la loi de Henry. En effet, en augmentant la pression partielle de O_2 la quantité d'oxygène moléculaire dissous dans un liquide augmente.

La faible solubilité de l'oxygène dans les solvants organiques et dans l'eau, la diminution de la surface de contact entre le gaz et le liquide lors de la montée en échelle des procédés et le fait que les réactions utilisant O_2 sont potentiellement inflammables sont les différentes raisons pour lesquelles l'industrie pharmaceutique et la chimie fine utilise que très rarement l'oxygène moléculaire comme oxydant.[76]

Tableau 3 : Solubilité de l'oxygène moléculaire dans différents solvants sous 8 bar d'air comprimé (20% en oxygène).[88]

Solvant	Solubilité de O ₂ sous 8 bar d'air (mol.L ⁻¹)
Eau	0,01
Heptane	0,15
Dibutyléther	0,20
Isopropanol	0,23
Acétonitrile	0,35
Acide hexanoïque	0,46

Malgré ces limitations, les réactions aérobie sont très étudiées au laboratoire dans l'objectif de remplacer certaines méthodes d'oxydation sélectives mais polluantes. L'étude de ces réactions permet également d'améliorer les procédés industriels par la compréhension des mécanismes d'oxydation aérobie. L'oxydation aérobie des alcools en aldéhydes ainsi que l'auto-oxydation des aldéhydes en acides carboxyliques sont deux réactions utilisant l'oxygène moléculaire comme oxydant terminal.

II. Oxydation aérobie des alcools en aldéhydes

L'oxydation des alcools en composés carbonylés est une des classes de réaction d'oxydation très utilisées en recherche.[89] Alors que l'oxydation des alcools primaires en aldéhydes peut mener à leur suroxydation en acides carboxyliques, les aldéhydes sont généralement obtenus *via* des méthodes polluantes mais sélectives. Néanmoins, le développement de conditions réactionnelles en milieu aérobie pour oxyder ces alcools primaires sélectivement en aldéhydes a montré d'excellents résultats.

II.1. Aldéhydes : composés importants en chimie organique

En faible concentration dans les huiles essentielles extraites des plantes, les aldéhydes sont connus pour leurs propriétés olfactives dans l'industrie du parfum. Ces composés sont aussi très présents dans de nombreux mécanismes biologiques.[90] Par exemple le 11-cis-rétinal obtenu à partir du rétinol, ou vitamine A, fait partie des molécules nécessaires à la vision en se liant à la rhodopsine.[91] Enfin, les aldéhydes ont également la fonction de messagers chimiques chez les insectes (cf [Chapitre I](#)).[39]

II.2. Méthodes usuelles pour l'oxydation des alcools

De nombreuses méthodes d'oxydation des alcools en aldéhydes existent.[80] L'oxydation de Sarret, les réactifs de Collins, le PCC et le PDC sont largement connus et utilisés. Cependant, ces méthodes d'oxydation sont toxiques puisqu'elles utilisent des oxydants à base de chrome hexavalent. Pour remplacer ces oxydants chromés, l'oxydation de Pfitzner-Moffat est effectuée avec le système oxydant comprenant du N,N'-dicylohexylcarbodiimide (DCC) et du DMSO en milieu acide. Néanmoins cette méthode est moins utilisée que l'oxydation de Swern qui utilise du DMSO en présence de chlorure d'oxalyle. Le periodinane de Dess-Martin ou son intermédiaire, l'acide iodobenzoïque ou IBX, sont également très utilisés dans l'industrie pharmaceutique. [80] Malgré leur grande sélectivité et leur efficacité, ces méthodes sont difficilement applicables à grande échelle puisque les réactifs sont coûteux, peu économes en atomes et toxiques pour l'environnement.[92] Des méthodes plus respectueuses de l'environnement utilisant de l'eau de javel ou encore des radicaux nitroxyles ont donc été développées (Figure 23).

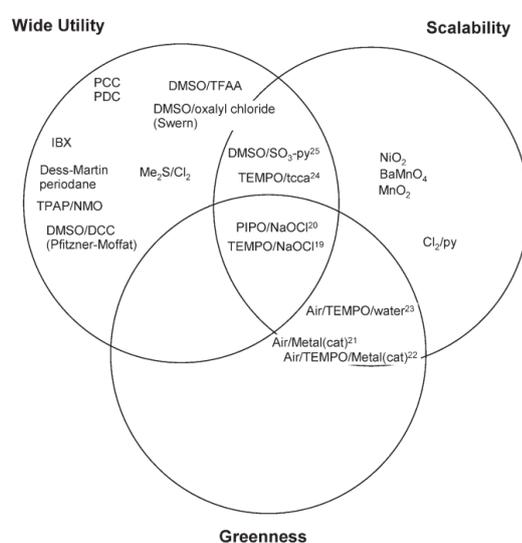


Figure 23 : Méthodes d'oxydation des alcools primaires en aldéhydes [80]

Le (2,2,6,6-tétraméthylpipéridin-1-yl)oxyl (TEMPO), radical nitroxy stable et commercialement disponible, est une alternative à ces oxydants. Il est oxydé en espèces oxoammonium (Figure 24) qui peuvent être isolées et utilisées comme oxydant stœchiométrique.[93]

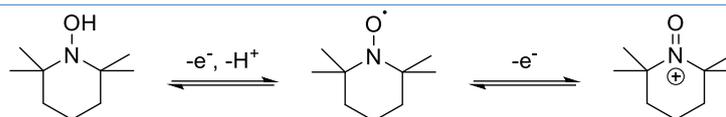


Figure 24 : Formation d'ion oxoammonium par oxydation du TEMPO.[93]

Au début des années 1970, Cella *et coll.* ont publié des résultats sur l'oxydation des amines en nitroxydes.[94] En utilisant le *m*-CPBA pour l'oxydation d'une amine secondaire très encombrée, la 2,2,6,6-tetraméthylpiperidin-4-ol, la réaction conduit à un composé nitroxyde et à l'oxydation de l'alcool en cétone (Figure 25).

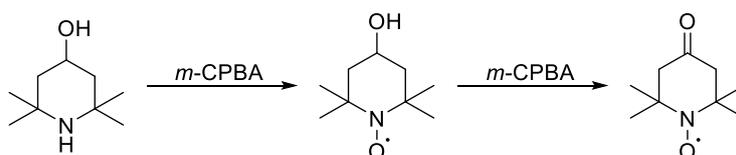


Figure 25 : Oxydation des amines en nitroxyde via *m*-CPBA.[94]

La réaction entre les peracides et l'alcool étant cinétiquement lente, la question du rôle du nitroxyde dans l'oxydation de l'alcool s'est alors posée. La sérendipité a alors conduit à la première description de l'oxydation des alcools par le TEMPO simultanément par Ganem [95] et par Cella *et coll.*[96]. De leurs observations, un mécanisme réactionnel a été proposé où le *m*-CPBA oxyde le TEMPO en sel d'oxoammonium qui peut ensuite réagir avec l'alcool pour donner l'intermédiaire **K** de la Figure 26. Cet intermédiaire, par élimination de Cope, conduit au composé carbonylé souhaité.

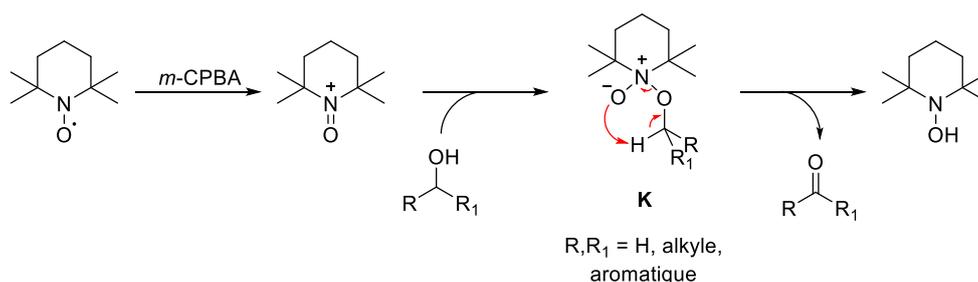


Figure 26 : Mécanisme réactionnel de l'oxydation des alcools par le TEMPO.[95]

L'hydroxylamine formée peut alors réagir avec le sel d'oxoammonium pour donner deux molécules de TEMPO pouvant de nouveau entrer dans le cycle catalytique (Figure 27).

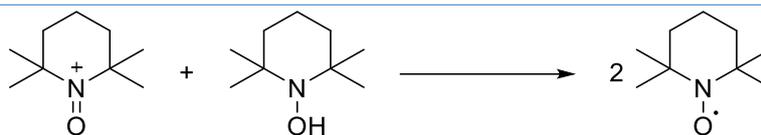


Figure 27 : Dismutation de l'hydroxylamine avec le sel d'oxoammonium

L'oxydation stœchiométrique des alcools par les espèces oxoammonium est sélective et a donc lieu en conditions douces. Malgré ces bons résultats, des procédures catalytiques ont été développées. La plus connue et utilisée, est l'oxydation d'Anelli.[97] Le TEMPO est utilisé en quantité catalytique en présence de NaOCl, permettant d'obtenir de hautes sélectivités (>95%).[98] Cependant, cette méthode présente de nombreux inconvénients. La sélectivité de la réaction avec le cinnamaldéhyde est faible puisqu'elle est en compétition avec l'addition de HOCl formé *in situ* sur la double liaison du substrat. Cette réaction de chloration est observée sur les composés organiques riches en électrons.[99] Lorsqu'une molécule possède une fonction hydroxyle et une fonction thioéther, seule la fonction thioéther est oxydée en sulfoxyde.[100]

Pour éviter la formation de sous-produits indésirables et diminuer la quantité de déchets formés, l'oxydation aérobie par des métaux de transition a été largement étudiée, en particulier avec des métaux nobles tels que le ruthénium [101–105] et le palladium [106–112] mais également avec des métaux de transition tels que le cuivre [113–115].

II.3. Oxydation aérobie des alcools

De nombreux systèmes catalytiques à base de métaux nobles comme le palladium [106,107,110,116] et le ruthénium [101–103,117–119] ont été développés pour l'oxydation aérobie des alcools aliphatiques primaires. Cependant ces métaux nobles ont de nombreux inconvénients.

Les catalyseurs à base de ruthénium permettent l'oxydation aérobie d'une large gamme d'alcools et sont tolérants à de nombreux groupements fonctionnels mais ils sont généralement coûteux [120,121] et considérés comme toxique pour l'Homme [122]. De plus, lors de la suroxydation des alcools primaires [102,103], les acides carboxyliques formés empoisonnent les catalyseurs à base de ruthénium [105], ce qui entraîne une diminution de l'activité du catalyseur.

L'oxydation aérobie des alcools catalysée par le palladium a été très étudiée et de nombreux désavantages liés à son utilisation ont été observés. Les alcools possédant des groupements fonctionnels composés d'hétérocycles et/ou d'hétéroatomes peuvent empoisonner le catalyseur de Pd(II), limitant ainsi la gamme d'alcools pouvant être oxydée par le palladium. De plus, les alcools primaires sont susceptibles de subir une suroxydation en acides carboxyliques qui empoisonnent le palladium entraînant donc une diminution de la vitesse de la réaction.[110] Enfin, à haute température, les complexes de palladium ont tendance à se décomposer au cours de la réaction et à former du palladium noir qui est inactif.[123]

Face aux nombreux inconvénients liés à l'utilisation de métaux nobles, le cuivre semble une bonne alternative puisqu'il surmonte un grand nombre de limites observées avec le palladium et le ruthénium et que les résultats obtenus en présence de cuivre sont excellents pour l'oxydation aérobie des alcools aliphatiques primaire.

II.3.a. En présence de complexe de cuivre

Le cuivre a été fortement étudié pour l'oxydation des alcools en aldéhydes car dans la nature, les enzymes oxygénase et oxydase ont pour centre actif des atomes de cuivre.[124] En s'inspirant de ces enzymes, Sawyer *et coll.* ont été les premiers à travailler avec un complexe homogène simple de cuivre (II), le $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$, en présence de ligand azoté, la bipyridine (bpy) à température ambiante.[113] Dans ces conditions, l'alcool benzylique est oxydé en benzaldéhyde avec un rendement de 37% après 8 h de réaction. L'hexanol réagit encore plus lentement puisqu'après 8 h de réaction, moins de 10 % d'hexanal est formé.

En 2015, Arndsten *et coll.* ont développé un système catalytique inspiré de l'enzyme tyrosinase. Un sel de Cu(I), le $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$, est utilisé en présence de ligand diamine et d'une base, le 4-diméthylaminopyridine (DMAP).[115] Le système catalytique développé favorise l'oxydation des alcools secondaires. Cependant, un excellent rendement de 89% a été obtenu pour l'oxydation du tridécan-1-ol en tridécanal.

Malgré les bons résultats obtenus grâce aux sels de cuivre, la sélectivité de la réaction ainsi que la conversion des alcools en aldéhydes peuvent encore être améliorées. Une des

voies d'oxydation d'alcools en aldéhydes avec de bonnes conversions implique l'utilisation du TEMPO ((2,2,6,6-tétraméthylpipéridin-1-yl)oxyl) comme co-catalyseur.

II.3.b. En présence du système catalytique Cu/TEMPO

Les sels de cuivres utilisés en combinaison avec les radicaux nitroxyles ont prouvé leur efficacité pour l'oxydation aérobie d'alcools.[115,125–128]

Brackman et Gaasbeek ont été les premiers à rapporter l'oxydation d'un alcool, le méthanol, *via* un complexe organométallique composé de Cu^{II}/phénantroline et un co-catalyseur, le di-*tert*-butylnitroxyle.[129] Leurs observations ont permis de proposer l'hypothèse selon laquelle le N-oxyde est à l'origine de l'abstraction d'un atome d'hydrogène du ligand méthanoate coordonné au Cu(II).

En 1984, Semmelhack réalise la première étude de méthodologie synthétique de l'oxydation aérobie d'alcools catalysée par Cu^I/TEMPO dans le diméthylformamide (DMF) et à température ambiante.[130] Ce système catalytique permet d'oxyder les alcools primaires en aldéhydes correspondants avec de très bons rendements, de 74 à 100%. Les alcools primaires activés de types benzyliques et allyliques sont oxydés plus rapidement, environ 5 h de réaction, que les alcools primaires aliphatiques qui nécessitent jusqu'à 17 h de réaction. Ce système Cu^I/TEMPO est efficace pour l'oxydation sélective des alcools en aldéhydes sans suroxydation. De nombreuses études ont été réalisées avec le système Cu^I/TEMPO avec différents ligands pour améliorer les rendements et rendre la réaction plus chimiosélective vis-à-vis des alcools primaires.

Par la suite Knochel *et coll.* ont étudié l'oxydation aérobie des alcools catalysée par Cu^I/TEMPO en milieu biphasique, entre le chlorobenzène et le perfluorooctane.[131] Les catalyseurs perfluoroalkylés ont une haute sélectivité dans les solvants perfluorés tandis que les réactifs sont solubles en phase aqueuse, ce qui permet une séparation facilitée entre le catalyseur et les produits en fin de réaction. Les ligands utilisés sont des bipyridines substituées par des alkyles perfluorés. Ces conditions réactionnelles ont permis de recycler le catalyseur huit fois avec une faible perte d'activité. Le rendement en 4-nitrobenzaldéhyde est de 86% après la huitième réutilisation contre 93% après la première utilisation. Ce système catalytique est plus efficace pour oxyder les alcools aliphatiques primaires, avec 73 à 81% de

rendement, que pour oxyder les alcools aliphatiques secondaires, avec des rendements de 31 à 71%. Malgré l'efficacité pour l'oxydation des alcools primaires aliphatiques, cette méthode nécessite que le milieu réactionnel soit chauffé à 90 °C en présence de solvants dangereux pour l'environnement.

Punniyamurthy *et coll.* ont travaillé avec le système catalytique Cu^{II}/TEMPO dans le toluène en présence de salen comme ligand.[132] Le milieu réactionnel est chauffé à 100 °C pour obtenir de très bons rendements avec les alcools benzyliques, de 70 à 99%, et les alcools allyliques, de 79 à 98%. Les alcools aliphatiques sont oxydés en aldéhydes correspondants avec d'excellents rendements, de 84 à 90%, mais la quantité de complexe de Cu(II) et de TEMPO est augmentée à 7% molaire contre 5% molaire pour les alcools benzyliques et allyliques. Dans les conditions réactionnelles développées, le catalyseur est recyclé jusqu'à trois fois sans perte d'activité catalytique. En effet, le rendement en aldéhyde est identique du premier et au troisième essais à hauteur de 97%.

Sheldon *et coll.* ont proposé un système Cu^{II}/TEMPO pour l'oxydation d'alcools à température ambiante en condition biphasique MeCN/H₂O (2:1).[133] L'ajout d'une base, le *tert*-butylate de potassium (KO^tBu), permet de diminuer le temps de réaction de 24 h à 2,5 h et de convertir totalement et sélectivement l'alcool benzylique en benzaldéhyde. Un premier mécanisme proposant le rôle du TEMPO a été proposé. Dans ce mécanisme, le TEMPO se lie directement au cuivre par ses atomes d'azote et d'oxygène. Le développement de ce système catalytique permet l'oxydation d'une grande variété d'alcools primaires benzyliques, allyliques mais aussi aliphatiques en aldéhydes correspondants avec l'obtention de rendements modérés à excellents, de 61 à 100%. Néanmoins, il ne permet pas l'oxydation des alcools secondaires.

Koskinen et Kumpulainen ont suivi les travaux de Sheldon et y ont apporté des modifications concernant la base utilisée. Le système catalytique étudié est Cu(OTf)₂/bpy/TEMPO.[134] Les conditions réactionnelles ont été étudiées et optimisées. Dans un premier temps, deux bases ont été testées : le N-méthylimidazole (NMI) et le 1,8-diazobicyclo[5.4.0]undéc-7-ène (DBU). Les auteurs ont observé que lorsque le DBU est utilisé, l'alcool n'est pas totalement converti. Ils ont émis comme hypothèse que le DBU devait rendre les conditions réactionnelles trop basiques. Cette hypothèse a été confirmée en remplaçant

le DBU par une base moins forte, le NMI, permettant ainsi de convertir totalement l'alcool en aldéhyde. Ensuite, différents solvants et mélange de solvants ont été testés. Les rendements les plus élevés, 99%, ont été obtenus dans le MeCN après seulement 1 h de réaction. Avec les conditions réactionnelles développées, de nombreux alcools aliphatiques sont oxydés en aldéhydes correspondants avec des rendements modérés à excellents, de 55 à 95%, sous atmosphère d'oxygène moléculaire et en moins de 5 h. Ce système catalytique est compatible vis-à-vis des groupements portant des hétéroatomes ainsi que des groupements fonctionnels comme les alcènes.

Une amélioration importante du système catalytique précédent a été réalisée par Hoover et Stahl[135], le remplacement de la source de Cu(II) par du Cu(I). L'importance du contre-anion du sel de Cu(I) a été étudiée et il a été démontré que ce contre-anion joue un rôle important. En effet, les contre-anions non coordinants sont particulièrement efficaces. Ainsi, le système catalytique développé, CuOTf/bpy/TEMPO/NMI, permet l'oxydation des alcools primaires, activés et non activés, à température ambiante et air à pression atmosphérique. L'utilisation de NMI à la place de DBU permet l'oxydation sélective d'alcools (Z)-allyliques sans isomérisation *cis-trans*.

Les études mécanistiques du système catalytique Cu/TEMPO ont permis l'identification des interactions du N-oxyde avec le substrat permettant la chimiosélectivité et la régiosélectivité de la réaction.[74,129] En effet, l'ajout de TEMPO et d'autres N-oxydes permet de rendre une réaction plus sélective pour l'oxydation des alcools primaires, mais son rôle dans le cycle catalytique est longtemps resté inexpliqué. Stahl et ses collaborateurs[74] ont étudié la réaction d'oxydation aérobie des alcools avec un système catalytique composé de sel de cuivre (I) ($[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{OTf}$) et de TEMPO. L'oxydation du cuivre (I) en cuivre (II) est effectuée grâce à l'oxygène. Dès lors que le Cu(II) est présent dans le milieu catalytique, l'oxydation de l'alcool par le système catalytique Cu^{II}/TEMPO s'effectue *via* le passage par un complexe Cu^{II}-alcoxyde suivi de l'abstraction d'un atome d'hydrogène par TEMPO (Figure 28 ; étapes 6 et 7).

Lors de l'étape 7 (Figure 28), la formation de l'aldéhyde, à partir de l'intermédiaire Cu^{II}-alcoxyde, passe par un processus concomitant d'échange de deux électrons et d'un proton avec le Cu(II) et le TEMPO.

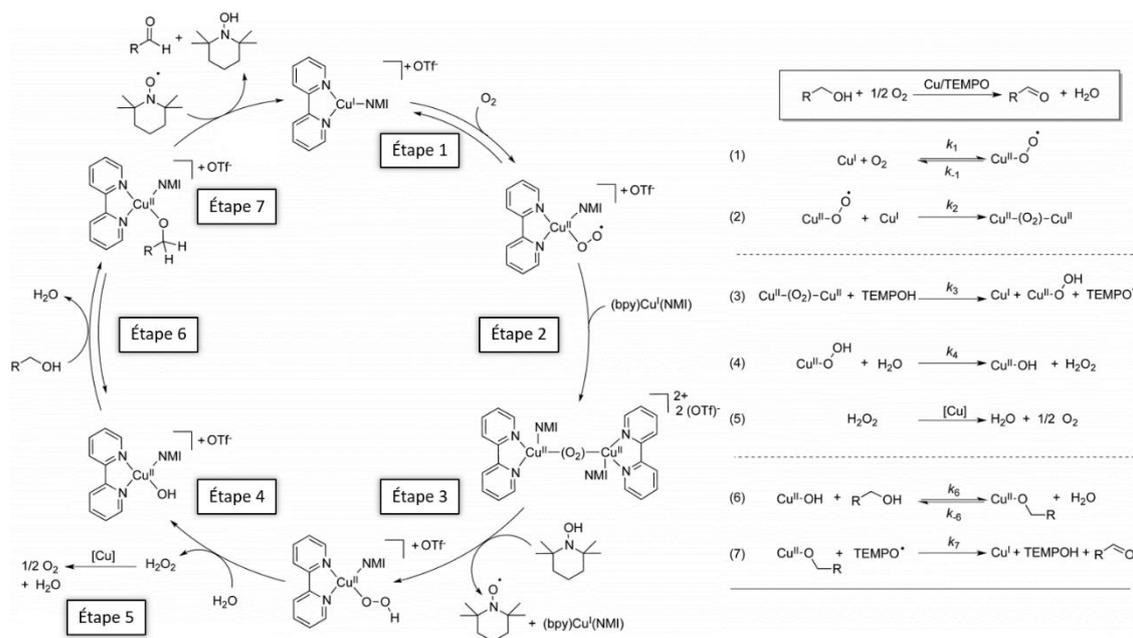


Figure 28 : Mécanisme de l'oxydation aérobie des alcools par le système catalytique Cu/TEMPO proposé par Stahl et coll.[74]

Le mécanisme présenté sur la Figure 28 apporte une première explication quant à la justification des différences de vitesse entre la réaction d'oxydation des alcools aliphatiques et celle des alcools benzyliques. Les alcools aliphatiques ont des valeurs de pKa de deux unités supérieures à celles de l'alcool benzylique. Ceci a un impact non négligeable sur la formation de l'intermédiaire Cu^{II}-alcoxyde puisqu'avec une même base, la déprotonation des alcools benzyliques est plus rapide que la déprotonation des alcools aliphatiques. De même, les énergies des liaisons α-C-H des alcools aliphatiques sont de 8 à 10 kcal.mol⁻¹ supérieures à celles des alcools benzyliques.[136] Le processus de β-élimination nécessite donc une plus grande énergie d'activation pour les alcools aliphatiques (Figure 29).



$$BDE_{\text{benzylique}} = \sim 83-85 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

$$BDE_{\text{aliphatique}} = \sim 93 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

Figure 29 : Énergie de liaison des liaisons α-C-H des alcools aliphatiques et benzyliques [136]

Contrairement à l'oxydation des alcools benzyliques, dont la loi de vitesse dépend exclusivement du Cu et de O₂, la loi de vitesse de l'oxydation des alcools aliphatiques dépend

des mêmes espèces mais aussi de la concentration en alcools aliphatiques dans le milieu réactionnel. Selon les auteurs, la loi de vitesse d'oxydation aérobie des alcools benzyliques est exclusivement contrôlée par l'oxydation aérobie du Cu(I) alors que pour les alcools aliphatiques plusieurs étapes sont cinétiquement limitantes. Ces étapes limitantes sont la vitesse d'oxydation aérobie du Cu(I) par O₂ et la vitesse de formation de l'aldéhyde. Pour les alcools aliphatiques, cette dépendance à la vitesse de formation de l'aldéhyde semble être expliquée par l'étape 7 (Figure 28) d'abstraction d'un atome d'hydrogène à partir de l'intermédiaire Cu^{II}-alcoxyde par TEMPO. Cette étape est intéressante puisque la liaison O–H dans la molécule TEMPOH présente une énergie de liaison de 71 kcal.mol⁻¹ qui est donc inférieure à l'énergie de la liaison α-C–H (~93 kcal.mol⁻¹) des alcools aliphatiques (Figure 29).[136] Il faut donc que la liaison α-C–H des alcools aliphatiques soit fortement affaiblie lors de la formation de l'intermédiaire Cu^{II}-alcoxyde.

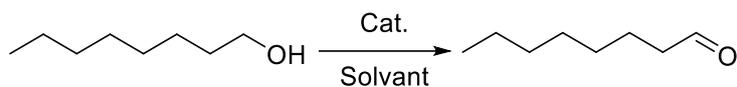
Le mécanisme proposé par Stahl *et coll.* [74] est largement accepté même s'il est encore discuté. [129,137] Ces nombreux mécanismes montrent que l'oxydation du Cu(I) en Cu(II) par O₂ constitue la principale limitation du cycle catalytique de l'oxydation aérobie des alcools par le complexe Cu/TEMPO.

II.4. Conclusions

Les catalyseurs à base de ruthénium et de palladium présentent de nombreux inconvénients qui sont surmontés par l'utilisation de catalyseurs à base de cuivre, capable de mener à de meilleurs résultats (Tableau 4).

L'utilisation du cuivre en présence de ligands azotés permet d'oxyder sélectivement les alcools aliphatiques primaires en aldéhydes. Son association au TEMPO comme co-catalyseur a permis d'améliorer les rendements. Dans ces conditions, les méthodes développées pour l'oxydation aérobie des alcools primaires permettent l'obtention des aldéhydes correspondants avec de très bons rendements et d'excellentes sélectivités. Malgré ces bons résultats, la réaction d'oxydation aérobie des alcools primaires reste limitée par le transfert de masse de O₂ qui impacte l'oxydation de Cu(I) en Cu(II).

Tableau 4 : Représentation de systèmes catalytiques développés pour l'oxydation aérobie de l'octanol en présence de catalyseur à base de Ru, de Pd et de Cu en phase homogène.



Entrée	Cat.	Solvant	Gaz	Rdt (%)	Réf
1	RuCl ₂ (PPh ₃) ₃ (2 mol%) TEMPO (5 mol%) 100 °C – 7h	PhCl	O ₂ /N ₂ 8:92 ; v/v 10 mL.min ⁻¹	85	[101,119]
2	Pd(OAc) ₂ (5 mol%) Pyridine (20 mol%) 80 °C – 2 h	Toluène	O ₂ 1 atm	92	[106]
3	Cu(OTf) (5 mol%) Bpy (5 mol%) TEMPO (5 mol%) NMI (10 mol%) 25 °C – 22 h	MeCN	Air 1 atm	>98	[135]

III. Oxydation aérobie des aldéhydes en acides carboxyliques

III.1. Acides carboxyliques aliphatiques : productions et utilisations

De nos jours, la valeur commerciale des acides carboxyliques aliphatiques de quatre à onze carbones (C4 à C11) est fondée sur leur grande diversité d'applications. Les industries cosmétiques, pharmaceutiques ou encore alimentaires les utilisent comme arômes dans le cas des acides pentanoïque ou hexanoïque, ou comme composés olfactifs pour l'acide geranique. L'acide butyrique est proposé comme complément alimentaire et l'acide octanoïque comme adjuvant dans certains médicaments. En agriculture, les acides heptanoïque et nonanoïque sont utilisés comme herbicides. Enfin, les Neo acids[®], Versatic acids[®] ou CeKznoic acids[®], produits commerciaux constitués de mélanges d'acides carboxyliques ramifiés, sont utilisés comme lubrifiant ou pour l'extraction de métaux.[138]

Le groupement carboxyle porté par les acides carboxyliques est également présent dans un grand nombre de médicaments, tels que l'aspirine, l'ibuprofène ou encore le diclofénac.[139]

Parmi ces acides carboxyliques, l'acide 2-éthylhexanoïque (2-EHA) est l'acide carboxylique aliphatique le plus produit du fait de sa large gamme d'application. Utilisé comme lubrifiant synthétique, il peut également servir comme produit chimique intermédiaire dans les produits pharmaceutiques, les colorants et les arômes. De plus, cet acide sert de stabilisateur de PVC et est également présent dans les liquides de refroidissement pour automobile.[138,140]

De ces acides carboxyliques, de nombreux composés organiques peuvent être obtenus comme les esters, les amides, les anhydrides d'acides ou encore les sels d'acides carboxyliques. Ces derniers sont facilement synthétisés et ont les mêmes utilisations que les acides carboxyliques. De même, les esters obtenus à partir de ces acides carboxyliques sont utilisés comme lubrifiants, émulsifiants ou encore plastifiants.[138]

De nombreuses méthodes ont été développées au laboratoire pour la production d'acides carboxyliques par des voies d'oxydation. La plupart de ces méthodes nécessitent des oxydants tels que les chlorites de sodium [141], les réactifs au Cr(VI) [142], le permanganate de potassium [143], l'Oxone® [142,144], les periodates [145,146] ou encore les peroxydes [147,148] en quantité stœchiométrique. Le principal inconvénient de ces méthodes est la formation de grande quantité de déchets et certains de ces oxydants sont même toxiques. Pour pallier aux problèmes liés à l'utilisation de ces oxydants coûteux et polluants, des oxydants plus bénins pour l'environnement tels que les peracides [149–151] et l'eau oxygénée [150,152,153] sont utilisés, et conduisent à d'excellents rendements.

Cependant, dans le cadre de la production de grands volumes d'acides carboxyliques aliphatiques linéaires, l'industrie a recours au procédé d'hydroformylation (Figure 30).[73,88]

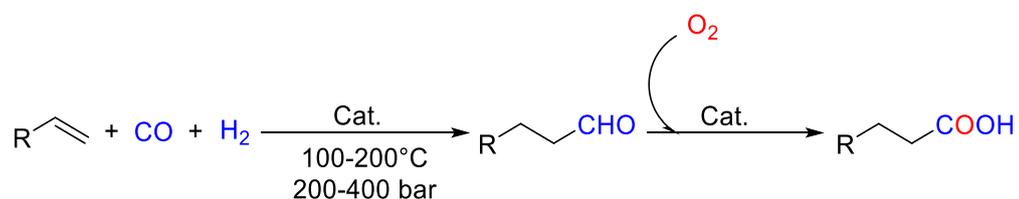


Figure 30 : Hydroformylation d'aldéhydes linéaires pour l'obtention des acides carboxyliques correspondants. [73,88]

Les aldéhydes sont généralement préparés à partir d'oléfines terminales qui sont oxydées en présence de syngas (CO/H₂) et de catalyseurs. Cette synthèse est nommée

synthèse oxo. Une fois l'aldéhyde obtenu, il est oxydé à l'air ou sous oxygène moléculaire pur avec ou sans catalyseur.[73,138,154] Cette méthode d'hydroformylation tire avantage de l'auto-oxydation des aldéhydes.

III.2. L'auto-oxydation des aldéhydes

En présence d'oxygène, les aldéhydes se transforment en acides carboxyliques *via* la réaction d'auto-oxydation. Observée et décrite dans les années 1830 simultanément par Wöhler et Liebig [155,156] ainsi que par le français Robiquet [157], la transformation du benzaldéhyde en acide benzoïque est une réaction très lente lorsque cet aldéhyde est exposé à l'air libre. En 1900, Baeyer et Villiger ont proposé un mécanisme d'oxydation aérobie des aldéhydes dans lequel un intermédiaire, l'acide perbenzoïque ou peroxybenzoïque, oxyde une seconde molécule de benzaldéhyde (Figure 31).[84,156]

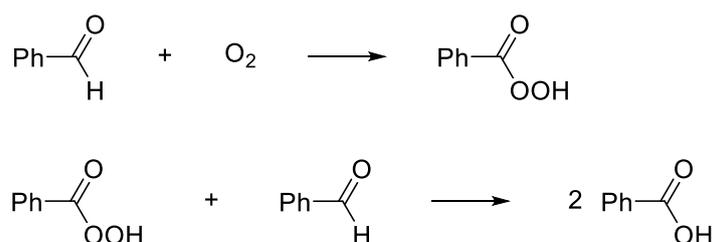


Figure 31 : Mécanisme proposé par Baeyer et Villiger en 1900.[84,156]

Au cours des années 1920, des études de la cinétique d'auto-oxydation des aldéhydes et d'inhibition de la réaction lors d'ajout d'antioxydants dans le milieu réactionnel ont permis à Bäckström de démontrer que le mécanisme d'auto-oxydation des aldéhydes est de nature radicalaire.[84,156,158] Ces observations ont mené Bäckström à proposer un mécanisme global de la réaction qui est largement accepté dans la littérature (Figure 32 et Figure 33).[88,159,160] Ce mécanisme peut être divisé en deux étapes distinctes : (i) l'oxydation de l'aldéhyde en peracide (Figure 32) puis (ii) la transformation du peracide en acide carboxylique correspondant (Figure 33). L'oxydation de l'aldéhyde en peracide passe par un mécanisme de réaction radicalaire en chaîne qui peut être défini en trois étapes : l'initiation, la propagation et la terminaison.

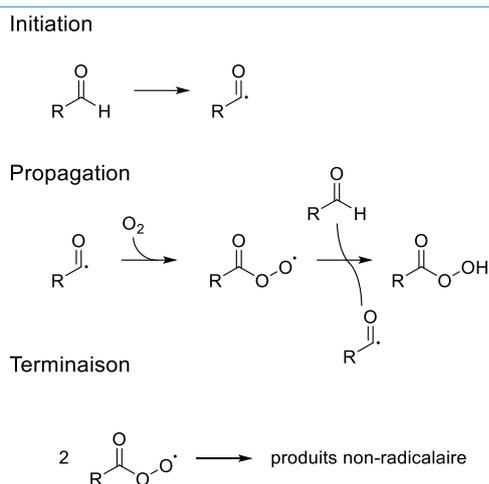


Figure 32 : Mécanisme de la réaction d'auto-oxydation de l'aldéhyde : conversion de l'aldéhyde en peracide par réaction radicalaire en chaîne (adapté références [88,159,160]).

L'étape d'initiation de cette oxydation passe par la formation du radical acyle à partir de l'aldéhyde en présence d'un initiateur pouvant être un ion métallique. Puis, lors de l'étape de propagation, un radical peroxyacyle en présence d'une molécule d'aldéhyde conduit à une molécule de peracide. Finalement, lors de l'étape de terminaison les radicaux peroxyacyles se recombinent pour donner un intermédiaire qui libère du CO_2 , du O_2 et des radicaux alkyles par décomposition. Le peracide produit lors de l'étape de propagation peut se transformer en acide carboxylique correspondant par deux voies (Figure 33).[159,160] La première voie est la décomposition du peracide, qui est spontanée en solution aqueuse [161] mais elle peut également être initiée *via* l'utilisation de composés organiques [162,163], métalliques [159,160,164–166] ou encore par chauffage (Figure 33, partie gauche) [167]. La seconde voie passe par la formation de l'intermédiaire de Criegee par réaction entre le peracide et une molécule d'aldéhyde (Figure 33, partie droite). Cet intermédiaire peut alors subir deux types de réarrangement selon si une migration d'hydrogène ou d'alkyle a lieu. La migration d'un atome d'hydrogène au cours de ce réarrangement a pour résultat la formation de deux molécules d'acides carboxyliques. Dans le cas de la migration d'un groupement alkyle, un mélange équimolaire d'acide carboxylique et de formate est produit. Les facteurs contrôlant la migration soit d'un groupement alkyle soit d'un hydrogène ne sont pas encore complètement identifiés, cependant il a été montré que cette voie était défavorisée lors de l'auto-oxydation des aldéhydes sur les aldéhydes aliphatiques ramifiés et linéaires.[159,168] De plus, l'oxydation des aldéhydes aliphatiques linéaires montrent une plus grande sélectivité que l'oxydation des aldéhydes ramifiés.[88]

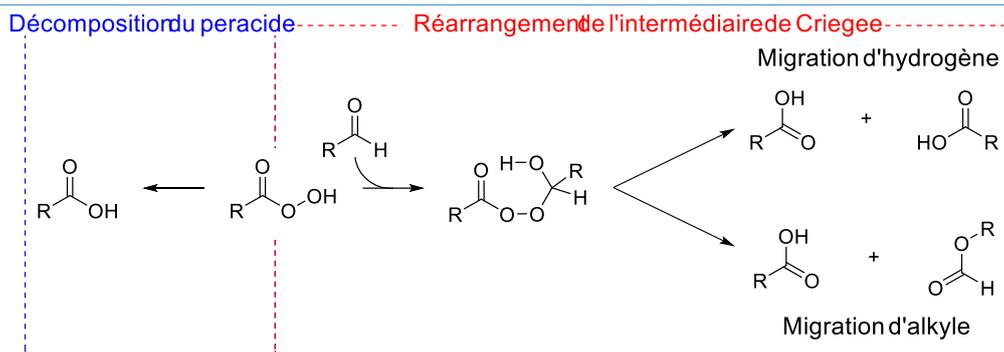


Figure 33 : Mécanisme de la réaction d'auto-oxydation des aldéhydes : transformation du peracide en acide carboxylique (adapté réf [159,160]).

Lehtinen *et coll.* ont étudié l'effet du solvant sur le mécanisme réactionnel.[168] Dans le cas de l'oxydation des aldéhydes ramifiés en absence de solvant, 25% de produit issus de la migration d'un groupement alkyle sont formés. Lorsque la réaction est effectuée dans le dichloroéthane (DCE), le ratio formate/acide augmente jusqu'à 0,43. L'effet de solvant a ensuite été étudié sur la réaction d'oxydation aérobie du 2-éthylhexanal [169] ; une différence entre la réactivité de la réaction et la sélectivité a été observée. En effet, dans l'acétone la réaction est rapide mais 17% de sous-produits autres que les formates sont formés. Dans l'acétonitrile, l'acide octanoïque et l'acide acétique, moins de 4% de produits issus de réactions secondaires sont observés. Enfin, le méthanol est le solvant dans lequel la réactivité est la plus faible, avec 8% d'acide carboxylique obtenu, mais la sélectivité est la meilleure, 100%. Favre-Réguillon *et coll.* [88] ont montré que dans le dibutyl-éther (DBE) et l'isopropanol, la vitesse de réaction diminue. Dans les procédés d'auto-oxydation, le DBE peut former des peroxydes aptes à entrer en compétition avec les peracides dans le mécanisme de réactions radicalaires en chaîne et ainsi inhiber la réaction. La vitesse de la réaction est plus élevée dans l'heptane malgré la faible solubilité de l'oxygène dans ce solvant (0,15 mol.L⁻¹ sous 8 bars d'air) [88] comparé à l'acétonitrile et l'acide hexanoïque. L'étude de l'oxydation aérobie dans différents alcanes a permis de montrer que la viscosité du solvant est importante pour la réaction d'auto-oxydation. En effet, dans les solvants ayant une viscosité proche de celle de l'eau (0,895 cP à 25°C) [170], les réactions de recombinaison radicalaire qui requièrent peu d'énergie d'activation sont généralement contrôlées par diffusion dans le solvant.[171] Ainsi, lorsque la viscosité augmente, la diffusion des espèces radicalaires hors de la « cage de solvant » peut décroître et ainsi favoriser leur recombinaison, diminuant alors la vitesse globale de réaction.

L'utilisation de l'eau en présence d'aldéhydes hydrophobes, dans un rapport volumique 30:1 permet d'atteindre des vitesses de réaction comparables à celles observées dans les solvants organiques. Sous agitation mécanique, les gouttelettes d'aldéhydes insolubles dans l'eau permettent une meilleure diffusion de l'air vers l'aldéhydes à la surface des gouttelettes, ce qui augmente la surface de contact entre l'oxygène moléculaire et la phase organique.[172–174]

En fonction des solvants utilisés, des sous-produits autres que les formates ont été identifiés ; la formation de cétones et d'alcools à chaîne plus courte a été expliquée par un mécanisme réactionnel décrit en Figure 34.

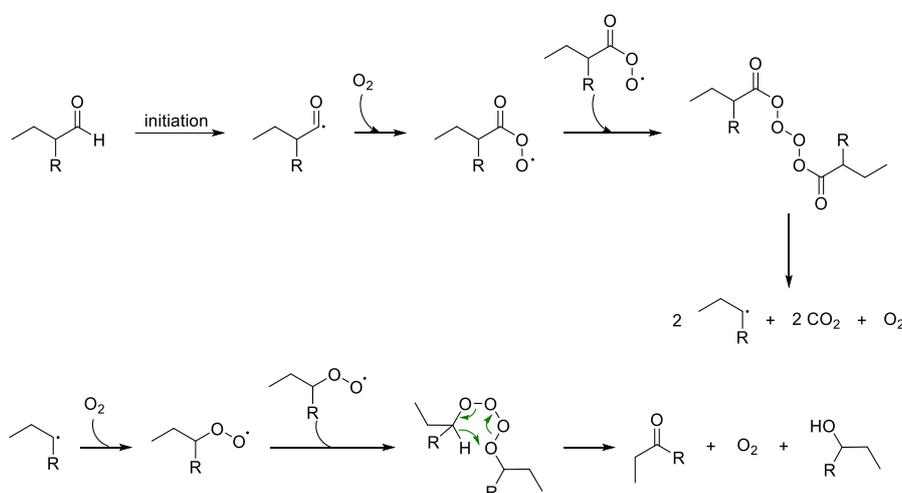


Figure 34 : Mécanisme proposé par Lehtinen et coll. pour expliquer la formation de sous-produits indésirables lors de l'oxydation aérobie du 2-éthylhexanal.[160]

Lors de l'étape de propagation, des radicaux peroxyacyles sont générés. Ces radicaux peuvent se recombiner et le composé alors formé se décompose en radicaux alkyles et libère du CO₂ et du O₂. Ensuite, les radicaux alkyles s'oxydent en radicaux peroxy en présence d'oxygène moléculaire. Ces derniers se recombinent entre eux puis le composé obtenu se décompose en cétone, en alcool et libère également du O₂. Pour limiter la formation de ces sous-produits et ainsi augmenter la sélectivité de la réaction, l'influence de catalyseurs organiques, métalliques mais aussi de sels de métaux sur la réaction a été largement étudiée.

III.3. Organocatalyse pour l'oxydation aérobie des aldéhydes

La catalyse de la réaction d'oxydation aérobie des aldéhydes par des composés organiques peut être intéressante pour l'industrie pharmaceutique car aucune trace de

métaux n'est détectée dans les produits formés. Cependant, l'utilisation de ce type de catalyse pour l'oxydation aérobie des aldéhydes est très récente.

Stahl *et coll.* ont développé une méthode d'oxydation des aldéhydes en acides carboxyliques *via* les composés radicalaires nitroxyles.[163] Avec le système TEMPO/NO_x, seul 14% d'acide (*R*)-2-phénylpropanoïque sont obtenus à partir du *R*-2-phénylpropanal alors que le produit majoritaire est la 2-phényléthan-2-one avec 26% de rendement. Différents radicaux nitroxyles ont été testés et le 9-azabicyclo[3,3,1]nonan-3-one *N*-oxyl (ketoABNO) en présence de NaNO₂ permet de convertir l'aldéhyde à hauteur de 97% et d'obtenir un rendement de 85% en acide carboxylique sans impacter la chiralité du composé. Cette méthode montre de bons résultats en termes de rendements, de 82 à 91%, avec les aldéhydes aliphatiques et linéaires mais nécessite l'ajout de HNO₃ dans le milieu réactionnel pour l'obtention de l'acide carboxylique. Malgré la présence de nombreuses espèces, HNO₃, NaNO₂ et ketoABNO, dans le milieu réactionnel, ce système catalytique est le premier qui permet l'oxydation des aldéhydes chiraux.

Le premier exemple d'organocatalyse avec le *N*-hydroxyphthalimide (NHPI) pour l'oxydation aérobie des aldéhydes a été reporté en 2019 par Kang et Qu *et coll.*[175] Dans l'acétonitrile, l'utilisation du NHPI comme catalyseur de l'oxydation du cyclohexanal montre une excellente conversion de 99% et une sélectivité de 100% en acide cyclohexanecarboxylique. Cependant, Favre-Réguillon *et coll.*[176] ont montré que ces résultats étaient faussés. Dans leurs travaux, les concentrations de benzaldéhyde, d'acides perbenzoïque et benzoïque ont été suivies *in situ* par infrarouge et *ex situ* par CPG. Lors de l'analyse CPG, l'acide perbenzoïque est titré par réaction avec le sulfure de *p*-tolyle formant ainsi l'acide carboxylique et la sulfone correspondants. En effet, la réaction entre le sulfure et le peracide est très rapide, seulement quelques secondes, et la conversion des peracides en acides carboxyliques est totale. De plus, à température ambiante cette réaction est sélective, le sulfure de *p*-tolyle ne s'oxyde pas en présence de peroxyde d'hydrogène ou de O₂. [177] Après 4 h de réaction, des concentrations élevées de peracide sont présentes dans le milieu réactionnel. La même observation est faite pour les aldéhydes aliphatiques. En effet, lorsque le 2-éthylhexanal est totalement converti, le peracide correspondant est obtenu avec une sélectivité de 78%. Alors que si le mélange est directement analysé en CPG sans traitement préalable au sulfure *p*-tolyle, la sélectivité en acide carboxylique est proche de 80%, ce qui est

comparable aux sélectivités observées avec les catalyseurs métalliques homogènes.[140,164,168,169,178]

L'oxydation aérobie organocatalysée par NHPI des aldéhydes en acides conduit majoritairement à la production de peracides. Dans leurs travaux, Kang, Qu *et coll.* [175] n'ont pas identifié les peracides comme produits majoritaires car lors de la purification et de l'isolation du produit les peracides sont transformés en acides carboxyliques.

L'organocatalyse aérobie des aldéhydes par le NHPI favorise donc l'accumulation de peracides en solution, ce qui pose des problèmes de sécurité qui ne peuvent pas être négligés. Néanmoins, ces peracides accumulés peuvent être décomposés en acides carboxyliques correspondants *via* l'utilisation de charbon actif [162] mais aussi de catalyseurs métalliques.

III.4. Catalyse métallique pour l'oxydation aérobie des aldéhydes

La réaction catalysée par des métaux de transition de l'oxydation aérobie des aldéhydes a été très étudiée et diverses conditions réactionnelles ont été proposées avec des métaux tels que Ag [179], Au [180,181], Co [182–184], Cu [185,186], Fe [183,187–190], Ir [191], Mg [192], Mn [88,160,178,193], Ni [183,194,195] et aussi des hétéropolyanions [196,197]. Toutes ces conditions réactionnelles rendent difficiles la comparaison entre les méthodes proposées. En effet, certains travaux décrivent majoritairement le développement de nouveaux catalyseurs hétérogènes pour la réaction d'oxydation aérobie des aldéhydes.[180,181,184,186,188,192,196] De plus, les réactions d'oxydation peuvent être réalisées sous flux d'air [191], sous flux d'oxygène [182–190] ou sous pression d'oxygène [181]. Enfin certaines réactions sont effectuées sans solvant [192] et d'autres en milieu aqueux [179,181,185,186]. Cependant, les nombreux travaux effectués sur le Mn sont majoritairement réalisés en phase organique, sous flux d'oxygène et avec des catalyseurs homogènes. De plus, les études sur le Mn ont permis de définir les effets de ce métal sur la réaction d'oxydation aérobie des aldéhydes.[159,160,164,198]

L'oxydation du 2-méthylpropanal en absence de catalyseur conduit à l'obtention de l'acide 2-méthylpropanoïque et du 2-propylformate. En présence d'acétate de Mn(II), le 2-propylformate n'est présent qu'à l'état de trace. L'étude cinétique de la réaction révèle que les ions Mn^{2+} catalysent la réaction de décomposition des peracides en acides et en accélèrent

la vitesse globale. Néanmoins, la vitesse de conversion de l'aldéhyde en peracides est ralentie en présence de Mn(II). Malgré cette diminution de la vitesse de conversion, le complexe 2-éthylhexanoate de Mn(II) permet la décomposition des peracides en acides carboxyliques ce qui a pour effet d'augmenter la sélectivité de la réaction vis-à-vis de l'acide jusqu'à 81% contre 71% en absence de catalyseur.[159]

L'étude de la réaction d'oxydation aérobie du 2-éthylhexanal en acide 2-éthylhexanoïque par le Mn(II) 2-éthylhexanoate a permis de déterminer l'impact de la charge catalytique sur la réaction. Cette charge catalytique n'a aucun effet sur la sélectivité de la réaction mais seulement sur sa vitesse. En revanche, l'influence du solvant s'est révélée importante sur la sélectivité de la réaction. Notamment dans l'acide octanoïque, l'acide 2-éthylhexanoïque est obtenu avec 84% de sélectivité. La meilleure sélectivité observée avec ce solvant comparé aux autres solvants étudiés est due à l'action synergique de l'acide octanoïque qui a tendance à réduire la formation des radicaux acyles à partir du 2-éthylhexanal, et de l'acétate de Mn(II) qui améliore la conversion de l'acide 2-éthylperhexanoïque en l'acide carboxylique correspondant.[160]

Favre-Réguillon *et coll.* ont étudié les différents paramètres de la réaction d'oxydation aérobie des aldéhydes en présence de catalyseur métallique pour en augmenter la sélectivité.[164] Divers sels de métaux ont été testés mais aucun n'a permis d'atteindre une sélectivité supérieure à 80% à l'exception du $\text{Cu}(\text{acac})_2$. Avec ce catalyseur, la conversion de l'aldéhyde fait partie des plus faibles. Cependant, le mélange équimolaire de métaux Cu(II)/Mn(III) permet d'atteindre une sélectivité de 90% et une conversion de 95%. Le Mn(II) a ensuite été choisi pour optimiser les paramètres de réaction puisque ce métal permet d'obtenir une conversion supérieure à 95% et que la sélectivité de la réaction est supérieure en présence de Mn(II) que de Mn(III). Quelques brevets affirment que la sélectivité de la réaction d'oxydation aérobie des aldéhydes augmente en présence de sels de métaux alcalins et alcalino-terreux et de bases comme les hydroxydes, les acétates et les sels d'acides carboxyliques.[199,200] Favre-Réguillon *et coll.* ont donc testé l'effet du 2-éthylhexanoate de sodium sur la réaction d'oxydation 2-éthylhexanal en acide correspondant.[164] En absence de catalyseur, la sélectivité de la réaction atteint plus de 95% de sélectivité en présence de 2% massique de 2-éthylhexanoate de sodium. La synergie entre le Mn(II) (100 ppm) et le sel du 2-éthylhexanoate de sodium (2 % massique) permet d'atteindre une sélectivité et une

conversion de l'aldéhyde supérieures à 95%. L'acétate de 1-butyl-3-méthylimidazolium a également été testé et la sélectivité de la réaction atteint 98% ce qui montre que les sels de métaux alcalins et alcalino-terreux ne sont pas les seuls à accroître la sélectivité de la réaction.

L'efficacité du Mn pour de l'oxydation aérobie du 2-éthylhexanal a été étudiée et les limites de la réaction ont été testées.[198] Sous flux continu, la charge catalytique de Mn nécessaire pour effectuer la réaction d'oxydation est de l'ordre du ppm. De 5 à 100 ppm de Mn(II), la vitesse initiale de réaction augmente de $5 \text{ mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$ à $25 \text{ mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$. Au-delà de 100 ppm, la vitesse initiale de la réaction ne croît plus, montrant que la réaction est limitée par le transfert de masse de l'oxygène dans le milieu réactionnel. Pour limiter l'impact du transfert de masse, la réaction est effectuée en absence de solvant, avec seulement 10 ppm de Mn(II) et 2% massique de sel de 2-éthylhexanoate de sodium sous oxygène. Dans ces conditions, plus de 99,5% de 2-éthylhexanal sont convertis en acide carboxylique avec une excellente sélectivité de 97%. Dans cette étude, le flux continu permet de diminuer l'impact du transfert de masse de O_2 grâce à l'augmentation de la surface de contact entre la phase gazeuse et la phase liquide entraînant une augmentation de la vitesse globale de réaction. Le système catalytique Mn(II)/2-éthylhexanoate de sodium permet la réduction sélective du peracide en l'acide carboxylique correspondant. En effet, lorsque la réaction d'oxydation aérobie des aldéhydes en acides carboxyliques est effectuée sous flux d'oxygène et en absence de catalyseur, la sélectivité est de l'ordre de 75% [178] alors que cette sélectivité atteint 97% en présence du système catalytique Mn(II)/2-éthylhexanoate de sodium. L'effet synergique du flux continu et du système catalytique Mn(II)/2-éthylhexanoate de sodium permet d'améliorer les résultats de la réaction d'oxydation aérobie des aldéhydes aliphatiques ramifiés.

III.5. Conclusions

De manière générale, l'oxydation aérobie des aldéhydes est limitée par différents facteurs : la sélectivité de la réaction et le transfert de masse de l'oxygène.

La sélectivité de la transformation des aldéhydes en acides carboxyliques peut être augmentée jusqu'à 97% *via* la réduction sélective des peracides en acides carboxyliques en présence de composés métalliques tels que les sels métalliques d'acides carboxyliques.

L'impact du transfert de masse de l'oxygène vers la phase liquide peut être atténué grâce à l'utilisation d'un dispositif à microflux continu qui conduit à une forte augmentation de la surface de contact entre la phase liquide et la phase gazeuse accélérant ainsi la vitesse globale de la réaction.

Lors des réactions d'oxydation aérobie l'un des principaux problèmes reste le transfert efficace de l'oxygène vers la phase liquide. Les ultrasons sont connus pour augmenter le transfert de masse lorsque les réactions sont effectuées en conditions biphasiques.[201] Les ultrasons pourraient donc avoir un impact sur les réactions aérobie en augmentant le transfert de masse de l'oxygène vers la phase liquide

Étude Bibliographique - CHAPITRE III :

Ultrasons de puissance en synthèse organique

I.	GÉNÉRALITÉS SUR LES ULTRASONS	80
II.	À L'ORIGINE DES EFFETS SONOCHIMIQUES : LA CAVITATION ACOUSTIQUE	82
II.1.	SEUIL DE CAVITATION	82
II.2.	NAISSANCE DES BULLES DE CAVITATION	83
II.3.	CROISSANCE DES BULLES DE CAVITATION	83
II.3.a.	<i>Cavitation stable</i>	83
II.3.b.	<i>Cavitation transitoire</i>	84
III.	CONSÉQUENCES LIÉES À L'IMPLOSION DE LA BULLE DE CAVITATION	84
III.1.	EFFETS PHYSIQUES	85
III.2.	EFFETS CHIMIQUES	85
IV.	DISPOSITIFS ULTRASONORES UTILISÉS EN SONOCHIMIE AU LABORATOIRE	86
V.	FACTEURS INFLUENÇANT LA CAVITATION ACOUSTIQUE	90
V.1.	LA PUISSANCE	90
V.2.	LA FRÉQUENCE ULTRASONORE	91
V.3.	LA PRESSION	91
V.4.	LA TEMPÉRATURE DU MILIEU RÉACTIONNEL	91
V.5.	LES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DU MILIEU	92
V.6.	LA PRÉSENCE DE GAZ DISSOUS DANS LE MILIEU	92
V.7.	LA GÉOMÉTRIE DU RÉACTEUR	93
VI.	DÉTERMINATION DES PARAMÈTRES ULTRASONORES	94
VI.1.	LA PUISSANCE ÉLECTRIQUE	94
VI.2.	LA PUISSANCE ACOUSTIQUE	94
VI.3.	L'INTENSITÉ ULTRASONORE	95
VI.4.	LA PRODUCTION DE RADICAUX	96
VI.5.	L'EFFICACITÉ SONOCHIMIQUE	97
VII.	SONOCHIMIE : LES ULTRASONS AU SERVICE DE L'OXYDATION	97
VII.1.	DÉVELOPPEMENT DE LA SONOCHIMIE	97
VII.2.	SONOCHIMIE ORGANIQUE	98
VII.3.	OXYDATION ET ULTRASONS	100
VII.4.	OXYDATION DES ALCOOLS EN COMPOSÉS CARBONYLÉS SOUS ULTRASONS	103

VII.5. OXYDATION DES ALDÉHYDES EN ACIDES CARBOXYLIQUES SOUS ULTRASONS	108
VIII. CONCLUSIONS	110
IX. STRATÉGIE D'ÉTUDE POUR LA SYNTHÈSE DE PHÉROMONES DE LÉPIDOPTÈRE PLUS RESPECTUEUSE DE L'ENVIRONNEMENT	112

CHAPITRE III : Ultrasons de puissance en synthèse organique

Découverts en 1883 par le physiologiste Francis Galton [202], les ultrasons sont présents dans la nature depuis l'éocène il y a 50 millions d'années, avec l'apparition des chauves-souris. En effet, l'une des manifestations les plus connues des ultrasons est l'écholocation. Les chauve-souris, ainsi que les grands mammifères marins, se servent de ces ondes sonores pour se déplacer mais également pour chasser.[203] Face à ces techniques de chasse, certaines proies ont développé des mécanismes de défense [203–205], comme l'émission de sons semblables à ceux des chauves-souris lors de l'écholocation [204] ou encore l'absorption des ondes sonores par la fourrure présente sur le thorax de certains papillons [205].

La découverte de l'effet piézoélectrique par les frères Curie [206] en 1880 a permis à l'Homme de produire les ultrasons. En 1917, Pierre Langevin et l'ingénieur Constantin Chilowski mettent au point l'Asdic (Anti-submarine detection investigation committee), ancêtre du SONAR (SOund Navigation And Ranging) pour la détection de sous-marins au moyen des ultrasons.[202,207] De nombreuses découvertes et le perfectionnement des convertisseurs vibrationnels ont permis une plus large utilisation des ultrasons.[207] De la rupture cellulaire en biologie, en passant par la soudure, le nettoyage ou la localisation de gisement de minéraux et de pétrole, l'emploi des ultrasons est très diversifié dans l'industrie. En médecine, ils sont également connus depuis le premier échographe mis au point par J.J Wild et J. Reid pour la recherche de tumeurs cérébrales en 1951.[207,208] Depuis, l'obstétrique se sert de cette technique pour suivre l'évolution du fœtus. En médecine thérapeutique, la dissolution de caillots sanguins ou encore le traitement de certains cancers sont également réalisés *via* les ultrasons.

Les travaux de A.L. Loomis et W. Wood [209] menés en biologie et ceux de T. H. Richards [210] en chimie ont permis d'observer la capacité des ultrasons à modifier le milieu dans lequel ils se propagent. Ces travaux sont aujourd'hui considérés comme les premières expériences de sonochimie en milieu aqueux.

I. Généralités sur les ultrasons

Le son est une onde mécanique produite par la vibration d'un corps solide, liquide ou gazeux qui constitue la source sonore. Cette onde mécanique se propage dans tout milieu élastique sous forme d'ondes longitudinales (Figure 35).

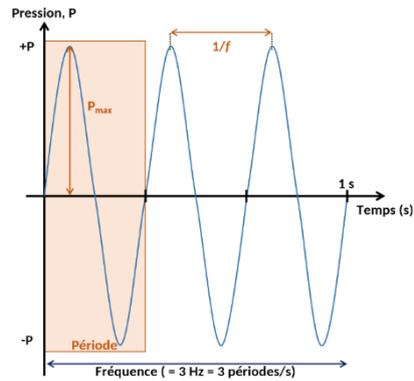


Figure 35 : Propagation de l'onde sonore dans un milieu élastique.

Le spectre sonore peut être divisé en quatre intervalles qui sont définis en fonction de la fréquence du son (Figure 36)[202,203,207,208,211] :

- De 0 à 16 Hz : les infrasons. Ces sons ne sont pas audibles par l'Homme mais certains mammifères peuvent les percevoir (éléphants, oiseaux) ;
- De 16 Hz à 20 kHz : les sons audibles par l'Homme. Le spectre de l'audible regroupe les sons graves (16 Hz – 300 Hz), les sons médiums (300 Hz – 6 kHz) et les sons aigus (6 kHz – 20 kHz) ;
- De 20 kHz à 10 THz : les ultrasons. Ces sons non perçus par l'Homme sont perçus par certains animaux (chauve-souris, dauphins) ;
- > 10 THz : les hypersons.

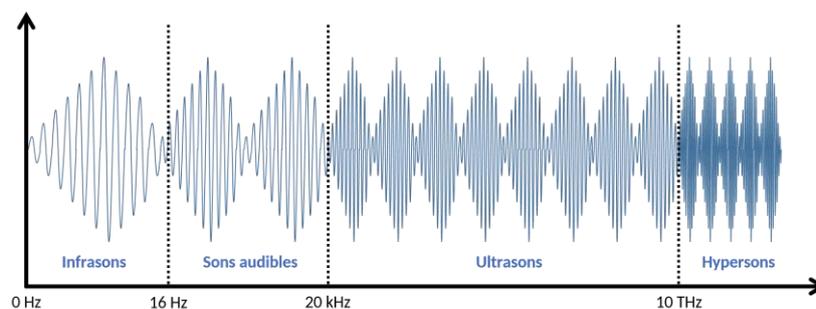


Figure 36 : Spectre sonore en fonction de la gamme de fréquence. [211]

Les ultrasons possèdent une large gamme de fréquence. Leurs applications sont nombreuses mais dépendent de la fréquence. On peut classer les ultrasons en deux catégories :

- De 16 kHz à 1 MHz : les **ultrasons de puissance**. Caractérisés par une forte intensité et une faible fréquence, ils sont capables d'induire une modification physico-chimique du milieu qu'ils traversent. Les ultrasons de puissance sont utilisés pour le nettoyage de pièces mécaniques et de verrerie, la soudure plastique ou encore en sonochimie (pour la sonochimie la gamme est élargie jusqu'à 2 MHz)
- De 1 MHz à 10 MHz : les **ultrasons de diagnostic**. Ils sont utilisés à des fins analytiques : imagerie médicale, analyses chimiques et étude de phénomène de relaxation en radioactivité.[207] Dans cette gamme de puissance, l'onde sonore, de faible intensité et forte fréquence, ne modifie pas le milieu dans lequel elle se propage.

Les ultrasons répondent aux propriétés générales des ondes progressives périodiques telles que la propagation, la réflexion et l'atténuation. Ce sont des ondes de pression définies par leur fréquence f et leur amplitude P . La fréquence peut s'exprimer en fonction de la vitesse du son c dans le milieu traversé et de sa longueur d'onde λ (Équation 1).

$$f = \frac{c}{\lambda}$$

Équation 1 : Fréquence ultrasonore f en s^{-1} , avec c la vitesse du son en $m.s^{-1}$ et la longueur d'onde λ en m

La célérité de l'onde dépend du milieu traversé puisqu'elle est fonction de sa masse volumique et de son élasticité. Dans les milieux denses, la célérité est donc plus élevée. Néanmoins à pression atmosphérique, la diminution de la température entraîne une diminution de la célérité. En effet, à 20 °C, la célérité de l'onde ultrasonore dans l'eau pure est de 1482 $m.s^{-1}$ contre 1403 $m.s^{-1}$ à 0 °C.

Lors de la traversée de l'onde sonore dans un milieu, celui-ci a une résistance spécifique à la propagation de l'onde nommée impédance acoustique. Cette grandeur est définie par le produit de la masse volumique du milieu traversé et de la célérité de l'onde qui s'y propage.

Enfin, l'énergie transmise par l'onde ultrasonore lors de sa propagation n'est pas totalement conservée et se dissipe à mesure que l'on s'éloigne de la source ultrasonore : c'est l'atténuation de l'onde ultrasonore.

II. À l'origine des effets sonochimiques : la cavitation acoustique

Le phénomène de cavitation a été identifié pour la première fois en 1895 par Sir John Thornycroft et Sydney Barnaby.[207] L'installation d'un propulseur sur un navire devait lui permettre d'atteindre de hautes vitesses. Cependant, ces vitesses n'ont pu être enregistrées. En effet, de minuscules bulles se formaient au niveau des bords de fuites des pâles de l'hélice lorsque celles-ci tournaient à grande vitesse. Ces bulles s'effondraient sur elles-mêmes en libérant une énergie locale intense qui engendrait l'érosion de la surface métallique des lames du propulseur. L'installation incorrecte du propulseur favorisait la cavitation hydrodynamique. C'est ainsi que le terme de cavitation fut introduit pour la première fois.[212]

À la différence de la cavitation hydrodynamique qui a lieu sous l'effet de mouvements de liquides rapides, le phénomène de cavitation acoustique a lieu lors de la propagation d'ondes ultrasonores dans un milieu. Ce phénomène de cavitation acoustique fut observé quelques années plus tard par Langevin au cours de ses recherches sur les champs ultrasoniques.[212]

Au cours de la cavitation acoustique, il n'y a pas d'interaction directe entre l'onde ultrasonore et la matière. C'est un processus indirect qui permet cette interaction *via* une concentration locale d'énergie au cours de la propagation des ultrasons et qui peut affecter les molécules.[212]

II.1. Seuil de cavitation

À très faible puissance, les ultrasons traversent le milieu dans lequel ils se propagent sans le modifier. La cavitation peut être observée lorsqu'un certain seuil de puissance est atteint. Ce seuil est nommé seuil de cavitation.

La sonochimie n'a lieu que lorsque dans le milieu irradié les puissances appliquées sont supérieures à celle nécessaire pour atteindre le seuil de cavitation. À ces puissances, l'effondrement des bulles de cavitation libère beaucoup d'énergie dans le liquide environnant.

Ces bulles de cavitations peuvent être induites de façon acoustique, optique par laser, ou encore hydrodynamique par écoulement d'un liquide à forte vitesse.[213]

II.2. Naissance des bulles de cavitation

Au-dessus du seuil de cavitation, les bulles de cavitation se forment lors de la phase de raréfaction (Figure 37). Lors de l'application d'une forte pression négative dans le liquide, les forces intermoléculaires de Van der Waals deviennent insuffisantes pour maintenir la cohésion du liquide.[214] Des inhomogénéités se forment au sein du liquide et de petites cavités ou microbulles sont générées dans le milieu, c'est la naissance des bulles de cavitation.[212]

La croissance de la bulle est cyclique. La taille de la bulle oscille en fonction des cycles de compression et de raréfaction. L'amplitude de l'oscillation est régie par la compressibilité du gaz au sein de la cavité. En fonction du comportement de la bulle, deux formes de cavitation peuvent être observées : la cavitation stable ou la cavitation transitoire.[214,215]

II.3. Croissance des bulles de cavitation

II.3.a. Cavitation stable

Lorsque l'intensité acoustique est faible ($1 \text{ à } 3 \text{ W.cm}^{-2}$) [216,217], les variations de pression subies par la bulle sont insuffisantes pour perturber l'équilibre des forces subies par la bulle. Le diamètre de la bulle oscille de façon sinusoïdale en fonction de la pression. À une amplitude de variation de pression donnée dans un liquide, la bulle de gaz produite par cavitation possède une fréquence de résonance propre appelée fréquence de Minnaert [218]. Cette fréquence permet aux bulles de tailles microscopiques essentiellement remplies de gaz d'avoir une durée de vie moyenne de plusieurs cycles ultrasonores.[214]

La taille des bulles oscille donc de manière périodique sous l'effet des variations de pressions subies par le milieu sans le modifier.

II.3.b. Cavitation transitoire

Lorsque que l'intensité acoustique est élevée ($>10 \text{ W.cm}^{-2}$) [216,217], les variations de pression induites par le champ acoustique font fluctuer le volume des bulles de gaz, les rendant ainsi instables. Le rayon moyen de la bulle n'est pas constant, il croît progressivement puisque la quantité de gaz diffusant au sein de la bulle est supérieure à la quantité de gaz diffusant vers le liquide environnant. Ce phénomène se nomme la diffusion rectifiée.[212,217] Le volume de la bulle augmente donc jusqu'à atteindre une taille critique où la tension de surface de la bulle n'est plus suffisante pour la maintenir stable (Figure 37). La bulle s'effondre alors violemment en focalisant la totalité de son énergie en un point, conduisant ainsi à des conditions de pression et de température extrêmes qui engendrent une modification physique et chimique du milieu.[219,220]

En modifiant le milieu irradié, les ultrasons sont donc à l'origine des effets sonochimiques recherchés lors d'études de réactions sous irradiation ultrasonore.

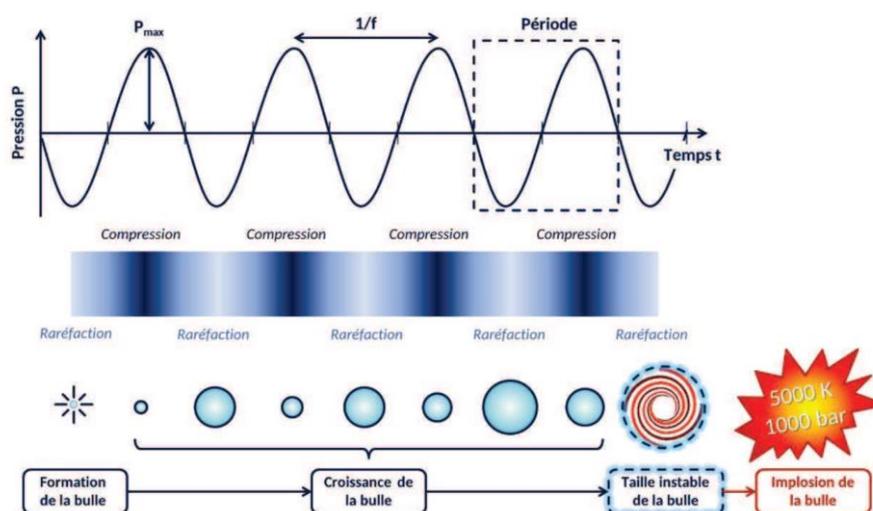


Figure 37 : Représentation schématique du phénomène de cavitation acoustique sous ultrasons.[211,212]

III. Conséquences liées à l'implosion de la bulle de cavitation

Lors de l'implosion de la bulle et en fonction du milieu irradié, les effets observés peuvent être différents. En milieu hétérogène, les ultrasons sont connus pour avoir principalement des effets physiques, tels que des effets de mélange, alors qu'en milieu homogène, les ultrasons peuvent être à l'origine d'effets chimiques.

III.1. Effets physiques

Au cours de la propagation de l'onde ultrasonore dans un liquide, une partie de son énergie est atténuée par le milieu et une autre partie est dissipée. La combinaison de ces processus permet de convertir l'énergie acoustique en énergie thermique.

Lors de l'implosion de la bulle proche d'une surface solide, la formation de jets de liquide violents (jusqu'à $100 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) au cœur de la bulle peut être observée. À la fin de l'effondrement, des forces de cisaillement et des ondes de chocs sont générées. Ces effets ont pour conséquences d'augmenter microscopiquement le mélange du liquide au sein du réacteur.[212]

Dans le cas des réactions hétérogènes, les ultrasons sont connus pour augmenter la surface de contact entre les différentes phases. Dans le cas de réaction solide-liquide, une meilleure dispersion des particules solides ainsi que l'augmentation de la surface active des catalyseurs ont été observées. Pour les réactions liquide-liquide, les ultrasons permettent de générer de fines émulsions qui permettent d'accroître le transfert de masse. Du fait de l'action de dégazage des ultrasons, les réactions gaz-liquide n'ont que très peu été étudiées sous irradiation ultrasonore.[221]

III.2. Effets chimiques

La bulle de cavitation est généralement considérée comme un microréacteur. Trois zones ont pu être définies en fonction des réactions qui y sont associées (Figure 38)[212,214,219,222] :

- **Intérieur de la bulle** : production de radicaux par la sonolyse des solvants et des composés organiques volatils.
- **Enveloppe liquide** :
 - Les gradients de température et de pression permettent la sonolyse des composés organiques non volatils,
 - Les radicaux expulsés du centre de la bulle conduisent à des réactions avec les composés non-volatils.

- **Liquide environnant :**

- Les espèces réactives qui proviennent de la bulle peuvent réagir avec des réactifs solides ou dissous,
- Le transfert d'électrons célibataires provenant de la bulle semble être favorisé.

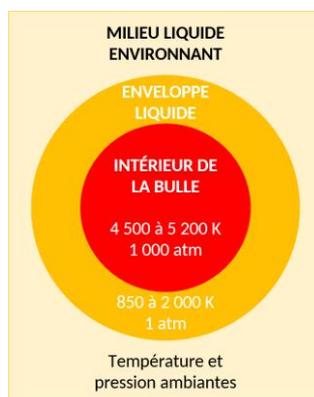


Figure 38 : Représentation schématique de la bulle de cavitation selon la théorie du point chaud (adapté de réf [211,212,219]).

Lors de l'implosion de la bulle, la compression des gaz et vapeurs au sein de cette dernière génère de hautes températures dans le liquide avoisinant et crée alors un point chaud local [222]. Dans ces conditions extrêmes, des radicaux peuvent se former par pyrolyse des molécules présente au sein de la cavité ou à proximité.[216] En plus de la formation de radicaux, dans certaines conditions de la luminescence peut être observée, c'est la sonoluminescence.[223,224]

Pour favoriser ces effets et permettre leur étude, des réacteurs adaptés à la production et la propagation d'ultrasons ont été développés.

IV. Dispositifs ultrasonores utilisés en sonochimie au laboratoire

Le développement des générateurs ultrasonores fiables n'a été rendu possible que dans les années 1950. Ce n'est qu'à cette époque que les effets des ultrasons en chimie organique ont été étudiés.[225–227]

Le matériel produisant les ultrasons utilise majoritairement deux phénomènes physiques à l'origine de l'onde ultrasonore [228,229] :

- **Magnétostriction** : Ce phénomène a été découvert en 1842 par J.P. Joule. Dans un champ magnétique oscillant, les matériaux ferromagnétiques transforment ce champ magnétique en vibration mécanique.[228] Les fréquences ultrasonores émises par ces matériaux ne dépassent pas 70 kHz. Leur application majeure reste le SONAR.[229]

- **Piézoélectricité** : Découverte en 1880 par les frères Curie[206] qui ont observé que certains cristaux, lorsqu'ils sont soumis à une déformation mécanique, présentent une différence de potentiel électrique entre leurs faces. Pour générer des ultrasons, le phénomène inverse est utilisé. Sous l'effet d'un champ électrique alternatif, les matériaux piézoélectriques se contractent et se dilatent périodiquement, produisant des vibrations mécaniques menant à l'onde ultrasonore. C'est ainsi que l'énergie électrique est transformée en énergie mécanique.[228,229] Ce phénomène est le plus largement utilisé dans les appareils à ultrasons.

Les matériaux céramiques les plus utilisés pour générer les ultrasons sont le titanate de baryum (BaTiO_3), les cristaux synthétiques de niobate de lithium (LiNbO_4) ou encore le titano-zirconate de plomb (PZT : PbTiZrO_3). Ce dernier est majoritairement utilisé dans l'appareillage ultrasonore de laboratoire.[229]

La fréquence de l'appareillage ultrasonore est définie par la céramique. En effet, chaque céramique possède sa propre fréquence de résonance. Chaque matériau a donc son domaine d'application (Figure 39).[230]

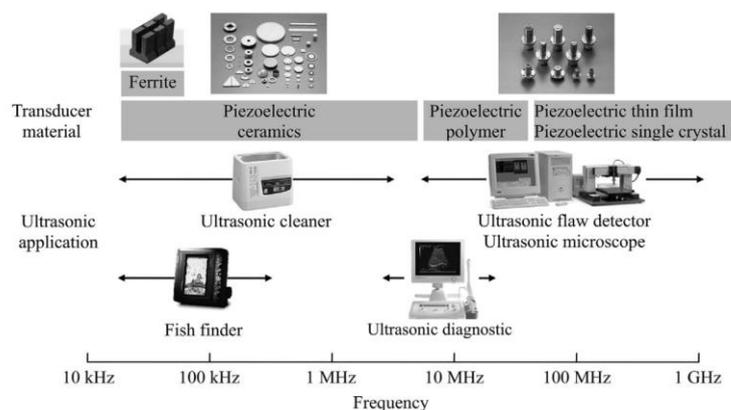


Figure 39 : Différents matériaux des transducteurs avec les fréquences opérantes dans l'application des instruments ultrasonores. [230]

Les essais en laboratoires sont essentiels pour optimiser les conditions de réactions mais aussi pour comprendre l'apport des ultrasons à la réaction choisie. De plus, l'optimisation du dispositif expérimental est importante pour faire bénéficier au milieu irradié du maximum des effets ultrasonores.

En fonction du design du réacteur sonochimique, l'irradiation ultrasonore est soit directe soit indirecte. Au laboratoire, il existe trois grands types de réacteurs permettant de transmettre l'irradiation ultrasonore au milieu irradié (Figure 40).

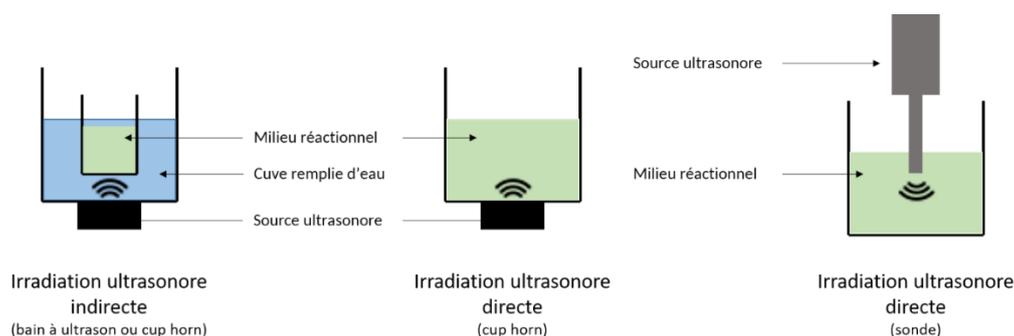


Figure 40 : Représentation schématique des trois grands types d'appareils permettant la transmission des ondes ultrasonores au milieu irradié (adapté de réf [215]).

Les bacs à ultrasons : ce type d'appareil est le plus communément utilisé dans les laboratoires. Facile d'utilisation, il permet de tester rapidement et facilement les effets des ultrasons. Mono- ou multifréquences, la fréquence d'irradiation, généralement entre 20 et 60 kHz, est fixée par le constructeur.[202] Le volume que le bac peut contenir varie d'une centaine de millilitres à plusieurs litres [229]. L'intensité acoustique délivrée varie de 1 à 5 W.cm⁻² afin de ne pas endommager les parois de la cuve.[231]

Les émetteurs sont collés dans le fond et/ou sur les parois du bac métallique. Le réacteur est plongé dans le bac rempli d'un liquide transmettant les ultrasons au mélange réactionnel, l'irradiation ultrasonore est donc indirecte. Pour rendre les expérimentations répétées et reproductibles, la position du réacteur [232], la hauteur du liquide dans la cuve [233] et la géométrie [232] du réacteur sont à prendre en compte.

Les sondes ultrasonores : elles peuvent irradier des volumes de quelques millilitres à plusieurs litres.[229] Les ultrasons produits sont focalisés et l'irradiation ultrasonore est directe. La sonde est composée d'un alliage de titane et est constituée de 3 grandes parties (Figure 41).[234]

- (a) Le **générateur** : le courant électrique provenant du réseau est transformé en courant alternatif avec une fréquence située entre 20 et 100 kHz.
- (b) Le **convertisseur** : le transducteur est constitué d'un empilement de céramiques compressées entre la contre-masse et le pavillon. Le convertisseur transforme l'énergie électrique en énergie mécanique.
- (c) **Sonde ultrasonore** ou **sonotrode** : permet de focaliser l'onde sur une plus petite surface afin d'augmenter l'amplitude de l'onde ultrasonore. Une micro-pointe (d) peut s'adapter à la sonde pour accroître l'intensité ultrasonore transmise au milieu irradié.

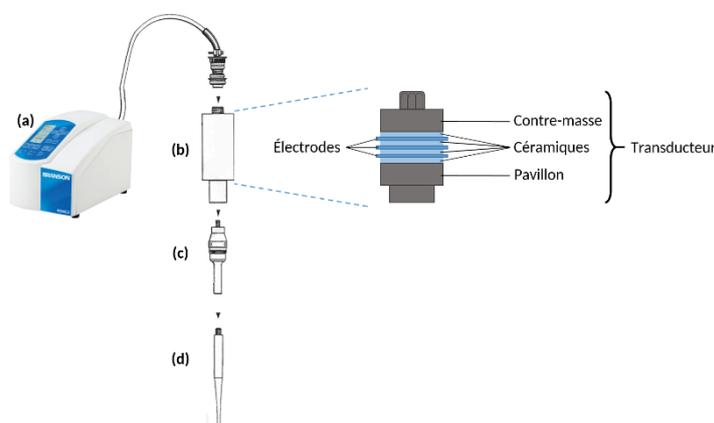


Figure 41 : Représentation schématique de l'appareillage d'une sonde ultrasonore : (a) générateur, (b) convertisseur, (c) sonotrode, (d) micropointe (adapté de réf [211]).

L'intensité ultrasonore générée est inversement proportionnelle à la surface irradiante, plus cette surface est petite, plus l'intensité acoustique délivrée au milieu est élevée.[202,231] La pointe de la sonde subit l'érosion due à la cavitation, elle doit être aplanie par un ponçage léger.[234]

L'irradiation directe avec les sondes permet de délivrer au milieu irradié des puissances ultrasonores cent fois supérieures à celles délivrées par les bacs à ultrasons.[234]

Le cup-horn : ce système est utilisé pour générer des ultrasons de basses et de hautes fréquences. Généralement mis en œuvre pour irradier directement le milieu réactionnel, il peut servir à une irradiation indirecte comme un bac à ultrasons. Ces dispositifs sont généralement équipés d'une double enveloppe qui permet d'assurer un meilleur contrôle de la température lors de l'irradiation ultrasonore. L'efficacité du cup-horn dépend de la hauteur du liquide irradié mais aussi de la fréquence ultrasonore.[233]

L'ajustement optimal des paramètres ultrasonores d'un cup-horn est repéré par l'apparition d'un petit geyser en surface du liquide irradié appelé fontaine acoustique (Figure 42).[235]

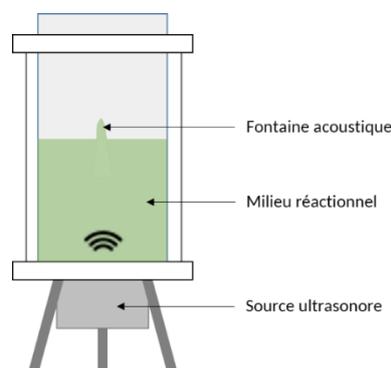


Figure 42 : Schéma d'un réacteur cup horn de haute fréquence avec la fontaine acoustique à l'interface liquide-air.

À l'échelle industrielle, les effets mécaniques des ultrasons sont très exploités. Les ultrasons sont utilisés pour le nettoyage industriel de pièces ou composants (Guysen International [236], Société nouvelle N.P.I 25 [237], Omegasonics [238], etc. ...) et le soudage (Sonics & Materials Inc. [239], Telsonic Ultrasonics [240], Eurosonic Ultrasonic Technology [241], etc. ...).

V. Facteurs influençant la cavitation acoustique

L'intensité de la cavitation est influencée par les paramètres propres à l'onde ultrasonore, les conditions auxquelles le système réactionnel est soumis mais également par les propriétés du milieu, qui impactent soit la vitesse de réaction soit son rendement.[202,214,246–249,216,229,231,233,242–245]

V.1. La puissance

Ce paramètre a l'effet le plus marqué sur la cavitation. En effet, pour former les bulles de cavitation, une puissance minimale est requise. Cette puissance est de l'ordre de $0,5 \text{ W.cm}^{-2}$ dans l'eau et de quelques W.cm^{-2} dans les solvants organiques.[202,231]

L'augmentation simultanée de l'intensité des ultrasons et de la puissance délivrée au milieu atteint une valeur limite où un bouclier se forme autour de la surface émettrice par des bulles de cavitation. Ce bouclier entraîne un fort amortissement de l'intensité de l'onde ultrasonore diminuant ainsi l'efficacité ultrasonore.[243]

V.2. La fréquence ultrasonore

Il est admis que lors de l'irradiation ultrasonore de basse fréquence (20-80 kHz) d'eau peu de bulles [202] de cavitation transitoire sont formées et de grandes tailles (de 37,5 à 150 μm dans l'eau, calculés d'après réfs [250,251]) (Figure 43). Les effets physiques sont alors favorisés dans ces conditions.[202,231] Au contraire, sous irradiation ultrasonore de haute fréquence (150 à 2 000 kHz), les bulles sont nombreuses [202] et de petites tailles (de 1,5 à 20 μm dans l'eau, calculés d'après réfs [250,251]) favorisant ainsi la production de radicaux et, par extrapolation, les réactions d'oxydation radicalaires.[202,231]

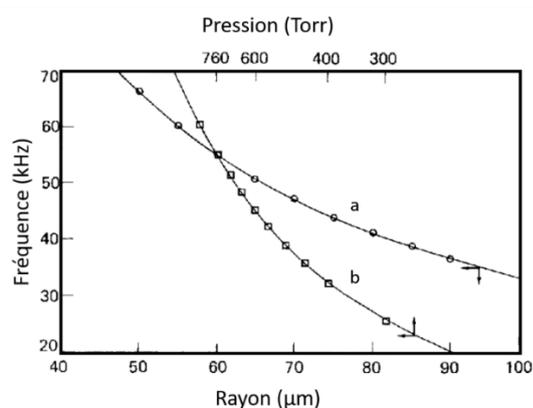


Figure 43 : Relation entre la fréquence de résonance et le rayon des bulles de cavitation (a) et entre la fréquence de résonance et la pression (b) (adapté de réf [251]).

L'augmentation de la fréquence engendre une diminution de la profondeur de pénétration de l'onde ultrasonore et de la pression maximale atteinte lors de l'effondrement de la bulle de cavitation. Ainsi, l'action mécanique et les effets de mélange sur les systèmes hétérogènes sont généralement plus intenses à basse fréquence ultrasonore.[229]

V.3. La pression

Le seuil de cavitation est plus élevé lorsque la pression croît dans le milieu, engendrant un effondrement des bulles de cavitation plus intense et violent.[242]

V.4. La température du milieu réactionnel

Ce paramètre est très important et exerce une influence complexe. Le changement de température impacte la viscosité du milieu, la pression de vapeur mais aussi la concentration en gaz dissous. Une augmentation de la température a pour effet de diminuer la solubilité des

gaz dans les liquides, abaissant alors le seuil de cavitation. Une augmentation de température entraîne alors une diminution de l'efficacité des ultrasons.[216,219] Enterazi *et coll.* ont observé que l'oxydation de l'ion iodure de par les radicaux hydroxyles diminue lorsque la température augmente.[252] À une fréquence de 20 kHz et en dessous de 20 °C, la production de radicaux I_3^- est supérieure à $12 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ alors que lorsque la température dépasse 44 °C, cette production de radicaux I_3^- est d'environ $6 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$. Pour chaque réaction chimique, une température optimale est ainsi observée sous irradiation ultrasonore.[243]

V.5. Les propriétés physiques du milieu

Les propriétés physico-chimiques du milieu réactionnel peuvent avoir un impact sur l'intensité de la cavitation. Parmi ces propriétés, trois d'entre elles ont des effets importants sur la cavitation : la tension de vapeur, la tension interfaciale et la viscosité.[202,229,244]

La diminution du seuil de cavitation lorsque le liquide a une pression de vapeur élevée a pour conséquence une diminution des pressions et températures atteintes lors de l'implosion de la bulle. Le nombre de bulles augmente et l'expansion des bulles est alors plus rapide et plus importante. Néanmoins, l'énergie dissipée dans le liquide irradié lors de l'implosion de la bulle est plus faible.[229]

De même, une tension interfaciale et une viscosité élevée augmente la cohésion du liquide en abaissant le seuil de cavitation. De plus, l'onde ultrasonore qui se propage dans le liquide irradié est plus facilement absorbé quand la viscosité est élevée [244], et la dynamique de la bulle est amortie par dissipation de l'énergie dans les forces de cohésion du liquide.[229]

V.6. La présence de gaz dissous dans le milieu

La présence de gaz dissous dans le milieu réactionnel impacte la cavitation acoustique. La nature de ce gaz peut mener à différents effets.[246,253]

Si le gaz dissous est un gaz monoatomique, les températures et pressions au sein de la bulle sont plus élevées que celles obtenues en présence de gaz polyatomiques.[253]

Les gaz monoatomiques se comportent aussi différemment en fonction de leur conductivité thermique. Si le gaz conduit faiblement la chaleur, lors de l'implosion de la bulle

les températures et pressions sont plus élevées que lorsque le gaz conduit fortement la chaleur. Ainsi moins un gaz conduit la chaleur, plus elle est transmise au milieu. C'est pourquoi, en présence d'argon ou de xénon qui ont une capacité calorifique élevée, les températures atteintes dans le milieu sont supérieures à celles obtenues avec de l'hélium.[254]

La cavitation est facilitée lorsque le liquide irradié contient un gaz très soluble. Cependant, un gaz très soluble entraîne une augmentation de la population de bulles qui peuvent coalescer. Le milieu réactionnel peut alors dégazer et l'onde de propagation est amortie.[229]

Les gaz moléculaires (N_2 , O_2 , CO_2 , CH_4 , etc. ...) ont la faculté de se dissocier à hautes températures affectant la réactivité des réactions chimiques sous ultrasons.[229] La présence d'oxygène dissous dans les solutions aqueuses irradiées provoque généralement une augmentation de la production de radicaux. Les radicaux H^\bullet réagissent avec O_2 pour donner du peroxyde d'hydrogène.[246] Lorsque les réactions sonochimiques nécessitent de l'oxygène moléculaire, l'utilisation du mélange Ar/O_2 permet d'obtenir de plus hautes températures et une production de radicaux plus élevée au sein de la bulle que celle observée avec de l'oxygène pur.[247,248]

V.7. La géométrie du réacteur

Le choix du réacteur est important puisque sa géométrie peut avoir des conséquences sur la réaction. La répartition de l'onde dans le réacteur est dépendant de sa géométrie, de la hauteur de la sonotrode dans le liquide mais aussi du diamètre du transducteur et de la fréquence.[233,249]

Afin de pouvoir comparer et reproduire les résultats obtenus sous irradiation ultrasonore, de nombreux paramètres ultrasonores doivent alors être déterminés.

VI. Détermination des paramètres ultrasonores

VI.1. La puissance électrique

La puissance électrique consommée pour l'irradiation ultrasonore est définie par la différence entre la puissance électrique totale (P_{total}), fournie par l'appareil pendant la réaction, et la puissance électrique nominale (Équation 2), qui est la puissance consommée par le générateur lorsque l'appareil est en stand-by (P_0).

$$P_{elec} = P_{total} - P_0 \quad \text{Équation 2}$$

Cependant seule, cette valeur de puissance n'est pas suffisante pour caractériser le système ultrasonore utilisé.

VI.2. La puissance acoustique

La puissance acoustique correspond à la puissance qui est réellement dissipée dans le liquide lors de l'irradiation ultrasonore. Elle est exprimée en $W.m^{-3}$ ou $W.L^{-1}$ de liquide irradié.

Différentes méthodes sont décrites dans la littérature pour évaluer cette puissance dissipée dans le milieu réactionnel. La calorimétrie est une méthode simple à mettre en œuvre.[255] Au-dessus du seuil de cavitation, l'énergie acoustique est convertie en chaleur par absorption par le milieu et implosion des bulles de cavitation. Pour estimer la puissance acoustique, l'augmentation de température est relevée au cours du temps d'exposition à l'irradiation ultrasonore. En connaissant la capacité calorifique (C_p , en $J.kg^{-1}.K^{-1}$) et la masse (m , en kg) du liquide irradié, la puissance acoustique peut alors être estimée par l'Équation 3 :

$$P_{acous} = \left(\frac{dT_{temp}}{dt} \right)_{t=0} \times m \times C_p \quad \text{Équation 3}$$

Calcul de la puissance acoustique avec $\left(\frac{dT}{dt} \right)_{t=0}$ représentant la pente à l'origine de la courbe de l'augmentation de la température en fonction du temps d'exposition à l'irradiation ultrasonore.

Dans l'eau, l'augmentation de la température du système irradié est indépendante de la température initiale, de la hauteur du liquide dans le réacteur et de la taille de la sonde, tant que la température est inférieure à 40 °C.[256]

Cette méthode calorimétrique est soumise à de nombreux artéfacts la rendant peu précise. Les capteurs de température peuvent subir un sur-échauffement lié aux forces de friction. De plus, la perte de chaleur à l'interface liquide-air est négligée et le réacteur est considéré comme adiabatique. Enfin, cette méthode considère que la totalité de la puissance transmise par les ultrasons est transformée en chaleur. Néanmoins, cette méthode permet une approximation du rendement de conversion de la puissance électrique transformée en puissance acoustique.

Ce paramètre essentiel pour caractériser l'énergie dissipée dans le milieu irradié n'est cependant que très peu communiqué dans les travaux publiés dans la littérature et utilisant les ultrasons, les rendant difficiles à comparer ou à reproduire.

VI.3. L'intensité ultrasonore

L'amplitude de pression (P_A) d'une onde progressive plane ou sphérique est relié à l'intensité ultrasonore maximum (I_{max}) par l'Équation 4 :

$$I_{max} = \frac{P_A^2}{2\rho c} \quad \text{Équation 4}$$

L'intensité ultrasonore maximale est donc inversement proportionnelle à l'impédance acoustique du milieu irradié qui est égal au produit de la masse volumique du fluide irradié (ρ , en kg.m^{-3}) par la célérité du son dans le milieu irradié (c , m.s^{-1}).

L'intensité de l'onde ultrasonore diminue à mesure que la distance (d_r) avec la source émettrice augmente (Figure 44).

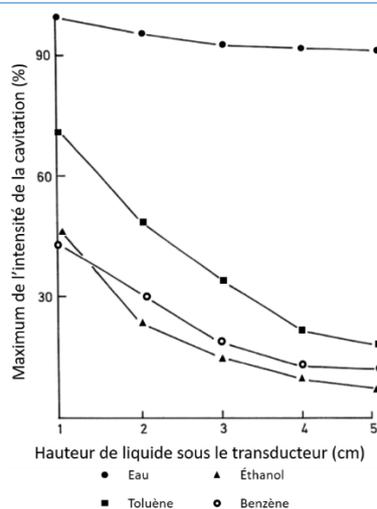


Figure 44 : Maximum de l'intensité de l'onde ultrasonore à 46 kHz en fonction de la distance avec le transducteur dans quatre liquides (adapté de réf [257]).

VI.4. La production de radicaux

Les températures et pressions obtenues lors de l'implosion de la bulle de cavitation sont à l'origine de la formation d'espèces chimiques radicalaires. En milieu aqueux, la rupture homolytique des molécules d'eau conduit à la production de HO^\bullet et H^\bullet . La dosimétrie chimique permet la quantification de ces radicaux. La méthode la plus conventionnelle est la dosimétrie par l'iodure de potassium par la réaction de Weissler.[258] Les ions iodures, I^- , sont oxydés en présence de radicaux HO^\bullet en ions triiodures, I_3^- (Figure 45).

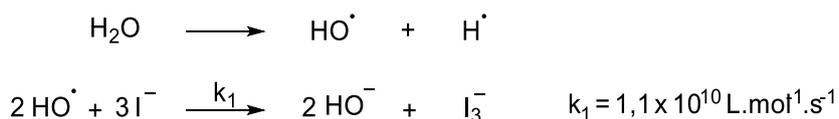


Figure 45 : Réaction entre les ions iodures et les radicaux HO^\bullet .

La concentration d'ions triiodures formés est évaluée par spectroscopie UV-Visible à la longueur d'onde de 355 nm, ce qui permet d'en déduire la concentration en HO^\bullet .

Une autre méthode permettant de quantifier les radicaux hydroxyles formés est la dosimétrie de Fricke.[259,260] Le Fe(II) est oxydé en Fe(III) en présence de HO^\bullet . La quantité de Fe(III) formée est déterminée par spectroscopie UV-Visible à la longueur d'onde de 304 nm permettant d'en déduire la concentration en HO^\bullet .

Ces méthodes ne sont efficaces que lorsque des radicaux hydroxyles sont formés. D'autres méthodes existent pour quantifier d'autres espèces radicalaires. L'une de ces méthodes est le spin trapping de radicaux libre monitoré par spectroscopie RPE.[261–263] Cette méthode est plus précise que celle utilisant la dosimétrie chimique mais n'est pas disponible dans tous les laboratoires.

VI.5. L'efficacité sonochimique

L'efficacité sonochimique (SE , en $\text{mol}\cdot\text{J}^{-1}$) est définie par la quantité de radicaux formés par unité d'énergie ultrasonore délivrée au milieu réactionnel. SE mesure donc le degré d'efficacité chimique de l'irradiation ultrasonore.[215] Cette efficacité peut être calculée en fonction de l'énergie électrique transmise au milieu (Équation 6) ou en fonction de l'énergie acoustique apportée au milieu irradié (Équation 7).

$$SE_{\text{élec}} = \frac{n_{\text{ion}}}{E_{\text{élec}}} = \frac{v_{\text{ion}}}{P_{\text{élec}}} \quad \text{Équation 6} \qquad SE_{\text{acous}} = \frac{n_{\text{ion}}}{E_{\text{acous}}} = \frac{v_{\text{ion}}}{P_{\text{acous}}} \quad \text{Équation 7}$$

Avec v_{ion} la vitesse de formation de l'ion considéré (en $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$), n_{ion} le nombre de mole d'ion considéré en mole, $E_{\text{élec}}$ l'énergie électrique (en J), $P_{\text{élec}}$ la puissance électrique (en W), E_{acous} l'énergie acoustique (en J) et P_{acous} la puissance acoustique (en W).

SE donne une valeur d'efficacité globale du système ultrasonore en prenant en compte les pertes de puissance et la formation de radicaux. C'est la méthode la plus efficace pour comparer les différents systèmes ultrasonores dans les mêmes conditions réactionnelles.

VII. Sonochimie : les ultrasons au service de l'oxydation

VII.1. Développement de la sonochimie

Le terme « sonochimie » est introduit pour la première fois en 1980 par Ernest Arthur Neppiras dans une revue dédiée à la cavitation.[242] En effet, ce n'est seulement que dans les années 1980 que les chercheurs montrent l'apport des ultrasons pour la chimie grâce au développement d'appareils ultrasonores commerciaux et fiables.[207]

Depuis les années 1980, le nombre de travaux publiés annuellement en sonochimie a augmenté de moins de 10 publications dans les années 1980 à plus de 400 en 2015.[264] Cette augmentation est initiée par les recherches pionnières de Kenneth S. Suslick [265], de Timothy J. Mason [212,220,266] et de Jean-Louis Luche [267,268] qui ont permis d'améliorer la

compréhension des aspects pratiques mais aussi fondamentaux des ultrasons dans de nombreux domaines comme la physique, la biologie mais aussi la chimie.

VII.2. Sonochimie organique

En commençant par l'utilisation d'un bac à ultrasons, Luche *et coll.* ont réalisé de nombreuses réactions sous ultrasons, comme la formation de composés organométalliques de zinc et de cuivre et leurs applications sur des énones [267,269] ou encore sur la réaction de Wittig-Horner [270]. De ces nombreuses expérimentations, Luche [268] a essayé de formuler une théorie permettant d'expliquer les résultats expérimentaux obtenus sous irradiation ultrasonore. Ces règles empiriques ont permis de distinguer trois types de réactions :

- a) **Réaction de type I** : ce sont des réactions en phase homogène. Le transfert d'électrons est favorisé sous irradiation ultrasonore et conduit à la formation de radicaux ou d'intermédiaires radicalaires.

En conditions silencieuses, lorsque l'octanol est en présence d'acide nitrique à 60% dans l'eau, l'alcool s'estérifie quantitativement en ester de nitrate. Sous irradiation de basse fréquence (20 kHz), l'alcool s'oxyde exclusivement en acide octanoïque en seulement 20 min (Figure 46).[271] L'hypothèse avancée dans ces travaux est que le mécanisme de cette réaction implique la formation soit du radical NO^\bullet soit celle du cation NO^+ qui peut expliquer ce changement de voie réactionnelle sous ultrasons aussi appelée commutation sonochimique.[272]

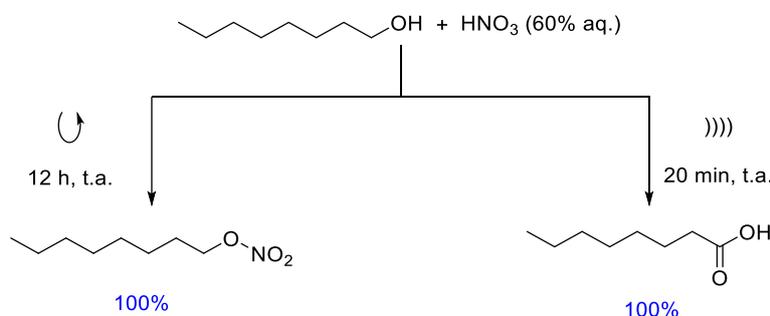


Figure 46 : Estérification de l'octanol en ester de nitrate sous conditions silencieuses et oxydation de l'octanol en acide octanoïque sous irradiation ultrasonore (20 kHz – puissance non indiquée).[271]

b) **Réaction de type II** : ce sont des réactions ioniques hétérogènes liquide-liquide ou liquide-solide. Les effets physiques des ultrasons, tels que la réduction de la taille des particules ou encore l'augmentation du transfert de masse, permettent l'amélioration de la vitesse de réaction et/ou des rendements. Ce type de réaction est souvent appelé « fausse sonochimie ».

Cooney *et coll.* ont montré que sous irradiation ultrasonore, l'augmentation du transfert de masse entre le 2,4-diméthylbenzoate de méthyle et la solution aqueuse de soude augmente la cinétique de la réaction de saponification (Figure 47) et conduit à d'excellents rendements en moins d'une heure. Le produit final est identique à celui obtenu en conditions silencieuses.[201]

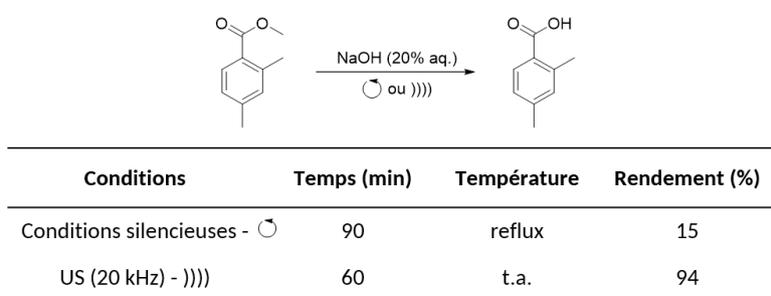


Figure 47 : Saponification du 2,4-diméthylbenzoate de méthyle sous irradiation ultrasonore (20 kHz – puissance non indiquée) et conditions silencieuses.[201]

c) **Réaction de type III** : ce sont des réactions hétérogènes qui suivent soit une voie réactionnelle radicalaire soit un mécanisme mixte, radicalaire et ionique. Ces systèmes biphasiques sont sensibles aux effets physiques des ultrasons mais également à l'activation chimique. Il est souvent difficile de déterminer l'effet majeur de ces derniers. Si le mécanisme radicalaire et le mécanisme ionique mènent à des produits différents, l'irradiation ultrasonore doit favoriser la voie radicalaire, qui peut mener à une commutation sonochimique.

Ando *et coll.* ont étudié la réaction de Friedel et Craft en conditions silencieuses.[273] Le mélange de toluène et de bromure de benzyle mis en contact avec de l'alumine et du cyanure de potassium conduit à l'*o*-benzyltoluène ou au *p*-benzyltoluène avec un rendement de 75% à 50°C en conditions silencieuses. Dans les mêmes conditions réactionnelles mais sous irradiation ultrasonore de basse fréquence, 45 kHz, la réaction de Friedel et Craft n'a pas lieu et c'est une substitution nucléophile qui conduit au cyanure de benzyle (Figure 48).[273]

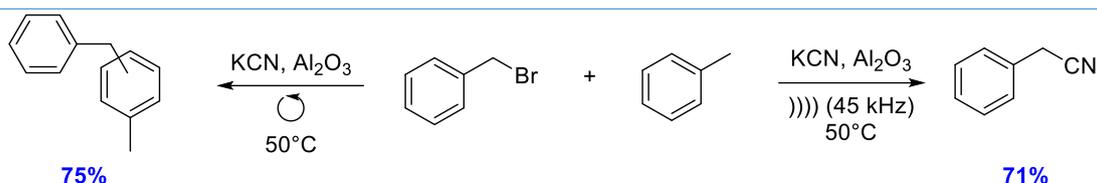


Figure 48 : Commutation sonochimique entre la réaction de Friedel et Craft et une substitution nucléophile dans le toluène.

La formation de nouvelles espèces chimiques lors de la propagation des ultrasons en milieu aqueux a suscité un grand intérêt pour l'oxydation de composés organiques.

VII.3. Oxydation et ultrasons

Les réactions d'oxydation en solution aqueuse ont été très étudiées sous irradiation ultrasonore. En effet, lors de l'implosion de la bulle de cavitation en solution aqueuse, il se produit la sonolyse de l'eau qui conduit à la formation des radicaux H^{\bullet} et HO^{\bullet} au cœur de la bulle. Les espèces radicalaires HO^{\bullet} diffusent ensuite jusqu'à l'interface bulle/liquide environnant (Figure 49). [235] La durée de vie de ces radicaux n'est seulement que de quelques nanosecondes, mais ils sont capables d'oxyder les composés organiques situés à proximité de la bulle de cavitation.

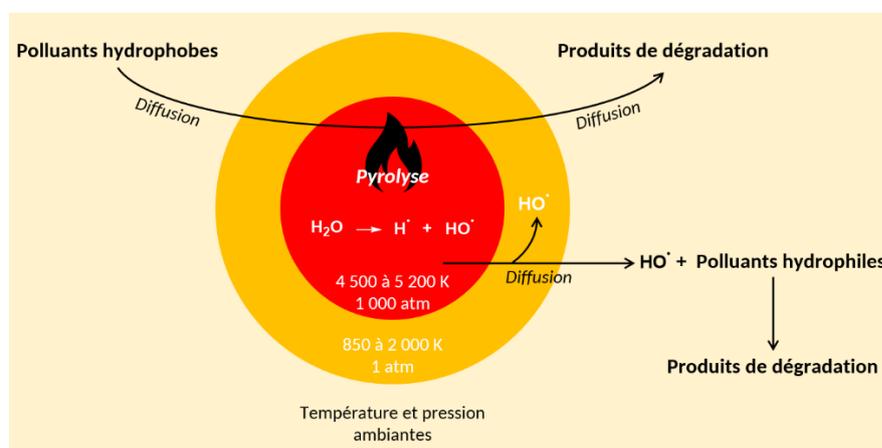


Figure 49 : Dégradation sonochimique des polluants par les espèces radicalaires HO^{\bullet} produites via la sonolyse de l'eau (adapté de la réf [235]).

L'introduction de certains gaz, comme l'argon ou les mélanges Ar/O_2 , permet de favoriser la formation d'espèces radicalaires et oxydantes. [274] En effet, lorsque la sonolyse de l'eau est réalisée sous irradiation ultrasonore haute fréquence à 362 kHz ($P_{\text{ac}} = 73$ W) et sous bullage de Ar ou d' O_2 pur, le rendement de formation sonochimique de H_2O_2 est inférieur

à $0,5 \mu\text{mol.kJ}^{-1}$. Lorsqu'un mélange Ar/O₂ (8:2) est introduit dans le milieu réactionnel, le rendement de formation sonochimique de H₂O₂ augmente alors jusqu'à $1,75 \mu\text{mol.kJ}^{-1}$. La cavitation acoustique est favorisée par l'argon, et l'oxygène réagit avec les espèces radicalaires H• pour donner de nouvelles espèces oxydantes telles que HO₂•. L'eau oxygénée est donc produite à la fois par la recombinaison des radicaux HO• mais aussi des radicaux HO₂• (Figure 50).

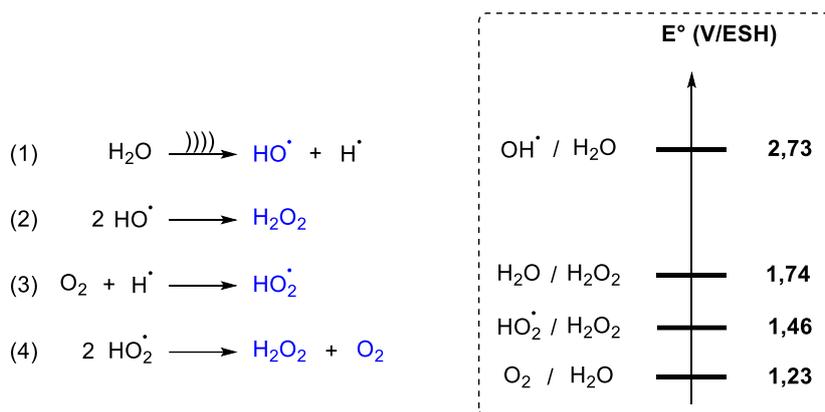


Figure 50 : Formation des espèces oxydantes (en bleu) lors de la sonolyse de l'eau en présence Ar/O₂ (8:2). Couple oxydo-réducteurs mis en jeu et leur potentiels standards associés à 25 °C et pH = 0 (avec l'autorisation de [211]).[275,276]

Les espèces oxydantes, telles que HO•, HO₂• et H₂O₂, produites directement dans l'eau grâce aux ultrasons ont été étudiées sur la dépollution d'effluents aqueux sous ultrasons, notamment pour la dégradation de pesticides, de composés aromatiques ou encore de dérivés chlorés.[277] La décomposition de différents composés organiques en présence de catalyseurs métalliques a été étudiée par Nikitenko *et coll.*[278,279] En présence de catalyseur à base de platine, Pt 3% massique sur P25 TiO₂, l'acide oxalique est dégradé à une vitesse de $8,9 \mu\text{mol.min}^{-1}$ en conditions silencieuses à 40 °C alors que sous irradiation ultrasonore de haute fréquence (360 kHz – P_{ac.vol} = 0,29 W.mL⁻¹) cette vitesse de dégradation augmente jusqu'à $13,9 \mu\text{mol.min}^{-1}$. [279] Les ultrasons permettent donc d'accélérer la décomposition des composés organiques en favorisant la formation de radicaux. Grâce à cet apport, les ultrasons sont parfois associés à d'autres techniques physico-chimiques de dépollution des eaux comme la réaction de Fenton ou à des systèmes photochimiques à base de TiO₂.

La réaction de Fenton conduit à la décomposition catalytique du peroxyde d'hydrogène par les ions fer (II) pour former les radicaux hydroxyles, HO•. Ces radicaux

réagissent alors avec les composés cibles pour les dégrader.[280] Ioan *et coll.* ont montré que l'utilisation des ultrasons avec la réaction de Fenton permettait d'accélérer la dégradation du Bisphénol A (BPA).[281] En effet, une solution aqueuse de BPA à 25 mg.L^{-1} a été traitée soit par la méthode de Fenton simple soit par Sono-Fenton. Sous conditions silencieuses, 86% du BPA est dégradé en seulement 10 min. Grâce à un bac à ultrasons permettant l'irradiation ultrasonore de basses fréquences, 43-47 kHz, cette dégradation de BPA augmente jusqu'à 93%.

Pirola *et coll.* ont étudié la dégradation d'un médicament anti-inflammatoire non stéroïdien, le diclofénac.[282] Ils ont comparé la dégradation du diclofénac photocatalysée en présence de TiO_2 à la dégradation sonophotocatalysée à basses fréquences, 20 kHz. La synergie entre la photocatalyse et les ultrasons permet de dégrader le diclofénac plus efficacement sous sonophotocatalyse que sous photocatalyse seule (Figure 51).

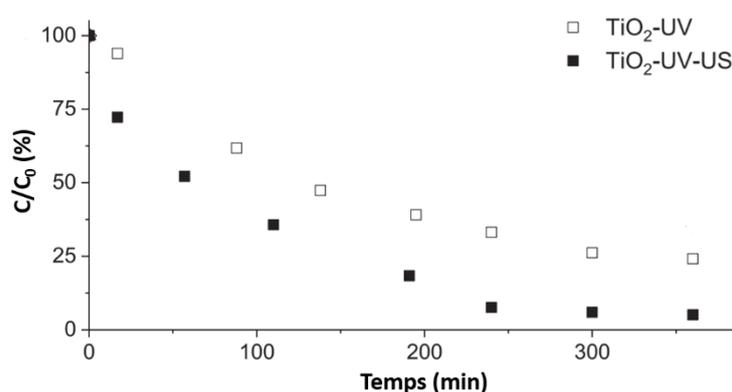


Figure 51 : Dégradation du diclofénac dans l'eau potable ; Concentration initiale en diclofénac $C_0 = 25 \text{ ppm}$, $0,1 \text{ g.L}^{-1}$ de TiO_2 et US BF 20 kHz et $P_{ac.vol} = 0,038 \text{ mW.mL}^{-1}$.

L'association des ultrasons, du système de Fenton et des systèmes photochimiques est particulièrement efficace pour la dégradation de polluants organiques jusqu'à leur minéralisation [280], cependant la dégradation sélective des composés organiques est difficile.

Pour l'oxydation sélective de composés organiques sous ultrasons, des catalyseurs homogènes ou hétérogènes, souvent métalliques, sont nécessaires.[283] Quelques exceptions ont cependant permis l'oxydation sélectives de composés organiques sans catalyseur en présence d'oxydant.

Jérôme, Chatel *et coll.* ont étudié l'apport des ultrasons de hautes fréquences (550 kHz – $P_{ac.vol} = 0,36 \text{ W.mL}^{-1}$) sur l'oxydation aérobie du D-glucose en acide D-glucuronique.[284] La présence d' O_2 bullé dans le milieu réactionnel a une forte influence sur les résultats obtenus. En l'absence du flux d'oxygène, la production des radicaux HO^\bullet est de $0,12 \text{ mmol.L}^{-1}$. Dans ces conditions, le glucose est oxydé en acide gluconique comme produit majoritaire (Figure 52). Sous flux d'oxygène, la production de radicaux HO^\bullet augmente jusqu'à $0,16 \text{ mmol.L}^{-1}$, et le glucose est alors oxydé en acide glucuronique avec d'excellents rendement et sélectivité, respectivement 94% et 98%.

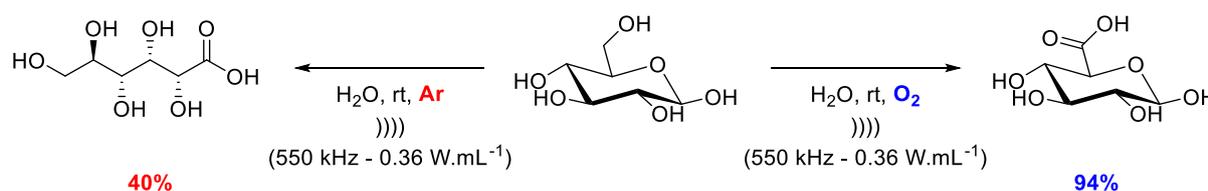


Figure 52 : Oxydation du D-glucose sous irradiation ultrasonore de hautes fréquences (550 kHz – $P_{ac.vol} = 0,36 \text{ W.mL}^{-1}$) dans l'eau à 25 °C, en présence d'une faible agitation mécanique (100 rpm) et sous bullage d'argon ou d'oxygène (10 mL.min^{-1}).[284]

En absence d'ultrasons mais sous bullage d'oxygène, aucune réaction ne se produit. Selon les auteurs, la différence de réactivité entre les conditions ultrasonores et les conditions silencieuses peut être expliquée par la formation d'espèces radicalaires oxydantes HO^\bullet et HO_2^\bullet sous irradiations ultrasonores.

Malgré cet exemple d'oxydation sélective en l'absence de catalyseur, certaines réactions d'oxydation comme l'oxydation d'alcools en composés carbonylés nécessitent un catalyseur pour que le système oxydant soit sélectif.

VII.4. Oxydation des alcools en composés carbonylés sous ultrasons

L'oxydation d'alcools en aldéhydes sous ultrasons a été décrite dans la littérature et de nombreux systèmes oxydants sont utilisés.

Le système H_2O_2 en présence d'acide tungstique comme catalyseur a été étudié pour l'oxydation du cyclohexanol en cyclohexanone.[285] Draye *et coll.* ont montré que sous irradiation ultrasonore de basse fréquence, 20 kHz ($P_{ac.vol} = 0,787 \text{ W.mL}^{-1}$), une forte émulsion

est produite entre les deux phases, la phase aqueuse comportant H_2O_2 et le sel de tungstène, et la phase organique constituée par l'alcool. Cependant, cette forte émulsion ne permet pas à elle seule de remplacer le catalyseur par transfert de phase (CTP). Avec le CTP, les ultrasons permettent d'obtenir un rendement quasi quantitatif, 98%, en cyclohexanone en seulement 15 min alors qu'en conditions silencieuses le rendement atteint 87% après 15 min de réaction. Dans ces conditions, les ultrasons permettent une accélération de la cinétique de réaction.

L'eau oxygénée a aussi été testée en présence de sel de fer. L'oxydation de l'alcool benzylique en benzaldéhyde par H_2O_2 en milieu aqueux a été étudiée sous ultrasons de basse fréquence (20 kHz, $P_{\text{ac.vol}} = 47,9 \text{ W.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$) en présence de sulfate de fer (FeSO_4). [286] En conditions silencieuses, l'alcool est converti à 48% après 1 h de réaction, cependant les produits obtenus évoluent au cours du temps. En effet, après 15 min de réaction le rendement en aldéhyde est de 20% puis il décroît jusqu'à 4% après 60 min d'agitation. Sous irradiation ultrasonore, l'alcool benzylique est converti à 40% après une heure de réaction. Dans ce cas, le rendement atteint après 15 min de réaction est de 29% et il reste stable jusqu'à 60 min d'irradiation. Selon les auteurs, les ultrasons ont un effet de préservation de la dégradation de l'aldéhyde en autres composés, ce qui permet d'augmenter la sélectivité de la réaction de Fenton pour l'oxydation de l'alcool benzylique en benzaldéhyde. Cependant, le mécanisme qui opère n'est pas encore complètement identifié.

Les sels de fer sont également utilisés avec d'autres oxydants pour l'oxydation catalytique des alcools.

Le système catalytique $\text{HNO}_3/\text{FeCl}_3$ [287] a été utilisé pour l'oxydation de l'alcool benzylique en benzaldéhyde (Figure 53). En conditions silencieuses, ce système catalytique permet une conversion quantitative de l'alcool benzylique après 12 h de réaction. Cependant un mélange équimolaire de benzaldéhyde et d'acide benzoïque est obtenu, alors que sous irradiation ultrasonore de basse fréquence, 35 kHz, le rendement en benzaldéhyde augmente pour atteindre 94% en seulement 10 min.

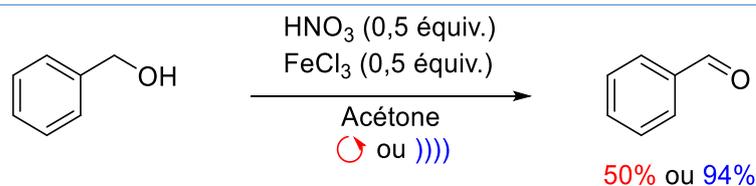


Figure 53 : Oxydation de l'alcool benzylique par le HNO_3 (0,5 équiv.) en présence de FeCl_3 (0,5 équiv.) dans l'acétone en conditions silencieuses (12 h) ou ultrasonores de basse fréquence (35 kHz – bac à ultrasons – puissance non indiquée – 10 min).[287]

Les ultrasons permettent donc d'augmenter la sélectivité de la réaction et aussi d'accélérer la cinétique de réaction. Néanmoins, cette méthode ne fonctionne que pour l'alcool benzylique et ses dérivés.

Les sels de fer ont aussi été utilisés avec l'Oxone® (ou hydrogénopersulfate de potassium) et l'oxyde de graphite (GO) comme oxydants. Dans une étude préliminaire, Mirza-Aghayan *et coll.* ont étudié la réaction d'oxydation des alcools primaires en aldéhydes en présence de GO (200% massique).[288] L'oxydation de l'alcool benzylique en benzaldéhyde en présence d'oxyde de graphite s'effectue généralement en 24 h, à 100 °C et sans solvant pour avoir une conversion totale en aldéhyde. L'utilisation d'un bac à ultrasons a permis de diminuer ce temps de réaction à 2 h. Dans le toluène, à 80 °C et sous conditions ultrasonores, le benzaldéhyde est obtenu avec un rendement de 98%.[288] Ces conditions réactionnelles ont ensuite été appliquées à une large gamme de dérivés de l'alcool benzylique. Les substrats portant des groupements électro-attracteurs sont oxydés en aldéhydes correspondants avec des rendements de modérés à excellents, 45-98%, alors que pour les substrats possédant des groupements électro-donneurs et des hétérocycles, les rendements restent faibles, 10-24%. Pour diminuer la quantité d'oxyde de graphite utilisé, l'influence de l'ajout d'oxone et de sulfate de fer a été étudiée.[289] L'ajout d'oxone et de sulfate de fer permet l'oxydation de l'alcool en acide carboxylique. Après optimisation de différents paramètres, tels que le solvant et les rapports entre les différents composants du système catalytique, l'alcool 4-nitrobenzène est oxydé en acide 4-nitrobenzoïque avec 98% de rendement en seulement 30 min (Figure 54).

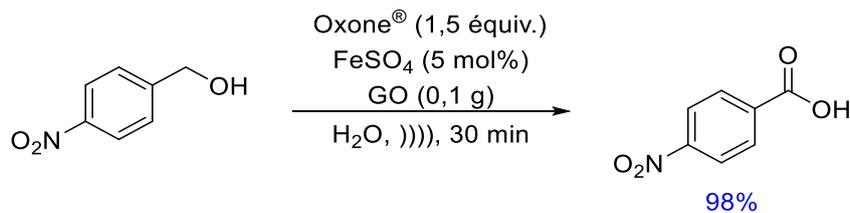


Figure 54 : Oxydation de l'alcool 4-nitrobenzène en acide carboxylique correspondant ; Oxone[®] (1,5 équiv.), FeSO₄ (5 mol%) et GO (0,1 g) dans l'eau sous irradiation ultrasonore dans un bac à ultrasons (fréquence et puissance non indiquée). [289]

Grâce aux conditions réactionnelles développées, une large gamme d'alcools primaires et secondaires a pu être oxydée en acides carboxyliques et cétones correspondants avec d'excellents rendements, de 81 à 98%.

L'oxydation des alcools en acides carboxyliques sous ultrasons a aussi été étudiée avec le système catalytique KMnO₄/CuSO₄•5H₂O. Toma *et coll.* ont montré qu'à température ambiante et qu'avec un excès de KMnO₄/CuSO₄•5H₂O, 2 équivalents par rapport à l'alcool, l'alcool benzylique est oxydé en benzaldéhyde et acide benzoïque sous irradiation ultrasonore de basse fréquence, 20 kHz. [290] Après 3 h de réaction, moins de 1% d'alcool est converti en conditions silencieuses alors que sous ultrasons, l'alcool benzylique est totalement converti pour conduire à un mélange équimolaire de benzaldéhyde et d'acide benzoïque. Lorsque le milieu est sous atmosphère d'argon, la suroxydation en acide carboxylique est évitée, conduisant ainsi à une augmentation de la sélectivité de la réaction pour la formation du benzaldéhyde à plus de 97%. Cependant, la conversion de l'alcool diminue à 80%. En conditions silencieuses, la conversion complète de l'alcool benzylique avec le même système catalytique est obtenue lorsque le milieu réactionnel est porté à ébullition après 24 h de réaction. Un mélange équimolaire de benzaldéhyde et d'acide benzoïque est alors obtenu. Les ultrasons permettent donc de diminuer le temps de réaction et d'effectuer la réaction à température ambiante, ce qui entraîne un gain énergétique par rapport aux conditions silencieuses. Cependant cette méthode génère de grands volumes de déchets toxiques.

Pour éviter la formation de déchets, Pinjari et Shankarling *et coll.* ont utilisé un système oxydant à base de liquide ionique, le persulfate de choline (ChPS), qui en présence d'eau mène à l'oxydation de l'alcool benzylique en benzaldéhyde. [291] En conditions silencieuses, le milieu réactionnel est chauffé à 70 °C pendant 30 min pour conduire à 90% de rendement en benzaldéhyde alors que sous irradiation ultrasonore de basse fréquence (20 kHz – P_{acous} = 3,4

(W.m⁻²), une température de 35 °C et moins de 5 min sont nécessaires pour conduire au même rendement. Les ultrasons permettent donc un gain énergétique et augmentent la vitesse de la réaction. Selon les auteurs, la vitesse est accélérée grâce à la formation plus rapide de radicaux HO[•], issus de la sonolyse de ChPS, comme illustré en Figure 55.

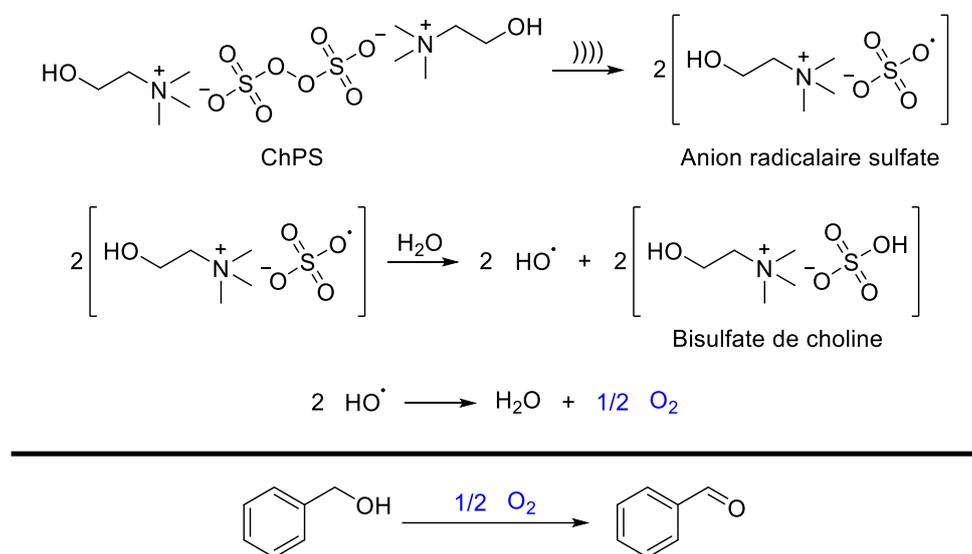


Figure 55 : Mécanisme proposé pour la formation *in situ* d'oxygène moléculaire pour oxyder l'alcool benzylique en benzaldéhyde. [291,292]

Selon le mécanisme proposé par les auteurs, l'irradiation ultrasonore de ChPS permet de conduire à la formation d'anions radicalaires sulfates (SO₄^{•-}). La décomposition de ces radicaux dans l'eau conduit à la formation de radicaux hydroxyles qui vont réagir entre eux pour donner de l'oxygène moléculaire *in situ* permettant l'oxydation de l'alcool en aldéhyde. Ces conditions réactionnelles ont ensuite été appliquées à des dérivés de l'alcool benzylique. Les rendements en aldéhydes sont excellents, entre 90 et 97%. En plus du gain énergétique et de l'accélération de la vitesse obtenus grâce aux ultrasons, cette méthode permet l'oxydation sélective des alcools primaires en aldéhydes en présence d'un liquide ionique (ChPS) et d'eau facilitant le processus de purification de l'aldéhyde obtenu.

Beaucoup d'oxydants ont été étudiés mais aucune étude d'oxydation aérobie des alcools sous irradiation ultrasonore n'a encore été décrite dans la littérature. Cependant, quelques études sur l'oxydation aérobie des aldéhydes ont été réalisées.

VII.5. Oxydation des aldéhydes en acides carboxyliques sous ultrasons

Comme présenté dans le [Chapitre II](#), les aldéhydes sont des composés très sensibles à l'oxydation. Spurlock *et coll.* ont étudié le comportement des aldéhydes aliphatiques en solution aqueuse sous irradiation ultrasonore de haute fréquence (800 kHz – $P_{\text{acous}} = 9,4 \text{ W.cm}^{-2}$).[293] Après 3 h d'irradiation ultrasonore sous atmosphère d'argon, le substrat initial est retrouvé comme produit majoritaire dans le milieu réactionnel. Une partie de ce substrat est oxydé en acide carboxylique correspondant et en acides carboxyliques à chaînes plus courtes (Tableau 5). À température ambiante, l'aldéhyde est donc clivé et produit différents gaz comme du CO₂, du CO, du méthane, de l'éthane, de l'éthylène et de l'acétylène.

Tableau 5 : Répartition globale des produits formés sous irradiation ultrasonore de l'octanal à 800 kHz sous atmosphère d'argon.[293]

Produits formés	Substrat initial	Acides carboxyliques (%)								
	(%)	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10
Propanal	75	13	12							
Butanal	60	17	Traces	22						
Octanal	40	4	8	-	4	2	2	40		
Décanal	80	1	Traces	2	2	4	-	Traces	-	11

Dès lors que l'atmosphère est saturée en oxygène, l'aldéhyde forme l'acide carboxylique correspondant comme produit majoritaire mais des acides carboxyliques à chaîne plus courtes sont aussi détectés (Tableau 6).

Tableau 6 : Répartition globale des produits formés sous irradiation ultrasonore de l'octanal à 800 kHz sous atmosphère d'oxygène.[293]

Produits formés	Substrat initial (%)	Acides carboxyliques (%)								
		C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10
Propanal	44	16	40							
Butanal	26	32	-	38						
Décanal	14	1	1	5	3	2	Traces	4	-	70

Malgré l'absence d'initiateur de réaction et en présence d'oxygène, les aldéhydes sont majoritairement oxydés en acides carboxyliques après 3 h de réaction, mais du substrat initial reste non-oxydé. Comme présenté au [Chapitre II](#), l'oxydation aérobie des aldéhydes nécessite un initiateur pour que l'aldéhyde puisse réagir avec $^3\text{O}_2$. Hermans *et coll.* ont donc étudié la réaction d'oxydation du valéraldéhyde pur en présence d'un flux d' O_2 ($30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) sous irradiation ultrasonore de basse fréquence (30 kHz – 13 W).[294] Le peroxyde de di-*tert*-butyle est utilisé en quantité catalytique, 1% molaire, et il permet d'initier la réaction *via* la formation de radicaux lors du clivage de la liaison O–O grâce aux ultrasons. En effet, en absence d'ultrasons, la réaction d'oxydation est très lente (Figure 56).

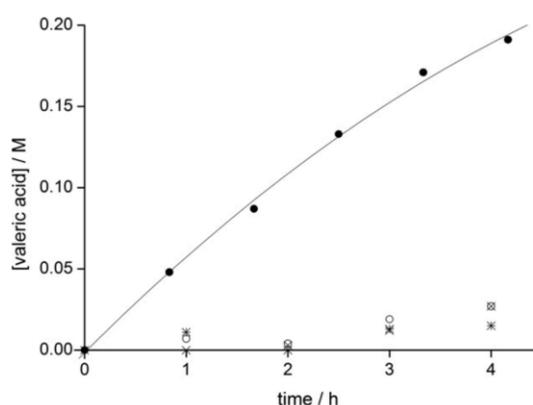


Figure 56 : Suivi de la concentration de l'acide valérique produit par oxydation aérobie du valéraldéhyde en fonction du temps, sous conditions silencieuses (o) et sous irradiation ultrasonore de basse fréquence (●) (30 kHz – 13 W), en présence d'un flux de O_2 ($30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) et de peroxyde de di-*tert*-butyle (1 mol%).[294]

Les conditions réactionnelles développées dans ce travail ont permis de montrer que les ultrasons permettent une accélération de la cinétique de réaction en comparaison à la cinétique en conditions silencieuses. L'un des effets supposés des ultrasons serait le clivage de la liaison O–O du peroxyde qui ensuite initie la réaction d'auto-oxydation du valéraldéhyde.

Malgré le nombre faible de travaux sur l'oxydation des aldéhydes sous ultrasons, cette technique a montré son efficacité sur l'accélération de la cinétique de réaction.

VIII. Conclusions

Depuis leur découverte, les ultrasons ont été très étudiés et sont utilisés dans de nombreux domaines, dont la chimie, permettant ainsi l'émergence de la sonochimie. La compréhension du phénomène de cavitation, l'investigation de leurs effets physiques et chimiques sur le milieu réactionnel et leur étude sur une large gamme de fréquences ont permis une meilleure utilisation des ultrasons.

La connexion entre la chimie verte et la sonochimie a été mise en lumière par Luche et Cintas.[295] Comparée aux conditions d'agitation et de chauffage classiquement utilisés, la sonochimie apporte de nombreux avantages qui permettent de diminuer l'impact environnemental de la synthèse organique. Dans certains cas, les ultrasons permettent la modification du chemin réactionnel et la formation de nouveaux produits *via* la commutation sonochimique. Généralement, les vitesses réactionnelles sont améliorées sous ultrasons ce qui peut entraîner une diminution de la consommation d'énergie par rapport aux conditions silencieuses. Enfin, l'amélioration des rendements et des sélectivités permet également une réduction de la quantité de déchets produits.

Efficace en tant que telle, la sonochimie l'est également en association avec d'autres technologies. Le développement de méthodes utilisant les ultrasons en combinaison avec l'électrochimie [296], la photochimie [297], les micro-ondes [298,299], les microflux [300,301], les liquides ioniques [302] ou encore la synthèse enzymatique [303] a permis de rendre certaines synthèses organiques plus respectueuses de l'environnement

Le challenge de la mise à l'échelle industrielle est un enjeu majeur pour cette technologie dite « non conventionnelle ». Le problème de distribution non homogène de

l'énergie, qui peut rendre moins efficace les procédés ultrasonores à l'échelle industrielle, commence à être résolu grâce à la combinaison du flux continu en microcanaux et des ultrasons.[300,304] Les travaux de Van Gerven *et coll.* ont montré l'efficacité de ces dispositifs sur cette meilleure distribution de l'énergie[305] au sein des microcanaux.

L'amélioration des résultats de réaction et l'émergence de nouveaux chemins réactionnels contribue au fort potentiel des ultrasons en tant que technique d'activation innovante.

IX. Stratégie d'étude pour la synthèse de phéromones de lépidoptère plus respectueuse de l'environnement

La synthèse de phéromones est un enjeu majeur pour une lutte antiparasitaire. En effet, la majorité des insecticides utilisés pour lutter contre les insectes ravageurs ne sont que peu sélectifs et peuvent avoir des effets négatifs sur les insectes auxiliaires. Les phéromones étant spécifiques à chaque espèce, leur utilisation permet une lutte plus sélective contre les ravageurs et donc de diminuer l'impact environnemental de l'Homme sur l'environnement.

De nombreuses voies de synthèse ont été proposées pour la formation des squelettes carbonés des composés aliphatiques composant la majorité des phéromones des lépidoptères. La plupart nécessite plusieurs étapes réactionnelles ce qui conduit à la formation de grande quantité de déchets à traiter. La métathèse croisée permet de limiter ce nombre d'étapes et par conséquent rend la synthèse des phéromones plus respectueuses de l'environnement. Néanmoins, le coût de ces réactions reste relativement élevé pour que cette méthode puisse être largement appliquée en dehors du laboratoire. Malgré la faible économie d'atomes de la réaction de Wittig, cette voie de synthèse est accessible et de bons résultats ont été observés dans la littérature pour la synthèse de l'hexadéc-11-èn-1-ol.[46]

Les nombreuses synthèses de phéromones nécessitent l'utilisation d'oxydants polluants pour l'oxydation d'alcools en aldéhydes mais aussi d'aldéhydes en acides carboxyliques. De par leur sélectivité élevée et leur facilité d'utilisation, ces oxydants sont donc largement utilisés. Au cours des dernières décennies, les réactions d'oxydation aérobie en présence de catalyseur ont largement été développées. En effet, l'oxydation aérobie des alcools en aldéhydes et l'oxydation aérobie des aldéhydes en acides carboxyliques sont devenues plus sélectives et conduisent à d'excellents rendements en présence de catalyseurs métalliques.

Cependant, ces réactions d'oxydations aérobies sont généralement limitées par le transfert de masse de l'oxygène moléculaire vers la phase liquide. Dans ce contexte, les ultrasons ont montré leur efficacité pour augmenter le transfert de masse de nombreuses réactions d'oxydation en système biphasique.[201,202]

Sur la base des travaux de la littérature illustrant la synthèse de phéromones de lépidoptères, nous avons choisi d'effectuer la synthèse de l'hexadéc-11-èn-1-ol *via* la réaction de Wittig. Pour l'obtention des composés aldéhydes et acides carboxyliques à partir de l'hexadéc-11-èn-1-ol, notre étude a été guidée par la volonté de développer des conditions réactionnelles qui répondent aux critères de la chimie verte. Aussi, nous avons choisi d'étudier l'apport potentiel des ultrasons dans les réactions d'oxydation aérobie des alcools et des aldéhydes. Les chapitres suivants décrivent l'étude de l'influence des paramètres réactionnels sur la réaction de Wittig pour l'obtention de l'hexadéc-11-èn-1-ol. L'étude des réactions d'oxydation aérobie a tout d'abord été effectuée avec des substrats modèles. La mise au point des paramètres influençant la réaction, leur optimisation et la comparaison des conditions réactionnelles mises au point en conditions silencieuses avec celles impliquant d'autres techniques d'activation a été réalisée pour l'oxydation des alcools en aldéhydes mais aussi pour l'oxydation des aldéhydes en acides carboxyliques.

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Résultats et discussions – Chapitre IV :

Étude de la synthèse de l'hexadéc-11-én-1-ol par la réaction de Wittig

CHAPITRE IV : ÉTUDE DE LA SYNTHÈSE DE L'HEXADÉC-11-ÉN-1-OL PAR LA RÉACTION DE WITTIG.....	118
I. SYNTHÈSE DE L'HEXADÉC-11-ÉN-1-OL SANS PROTECTION DU GROUPEMENT HYDROXYLE	118
I.1. PRÉPARATION DU BROMURE DE 11-HYDROXYUNDÉCYLTRIPHÉNYLPHOSPHONIUM.....	118
I.2. PRÉPARATION DU (Z)-HEXADÉC-11-ÉN-1-OL	119
I.3. CONCLUSIONS	120
II. SYNTHÈSE DE L'HEXADÉC-11-ÉN-1-OL VIA LA PROTECTION DU GROUPEMENT HYDROXYLE	120
II.1. PROTECTION DU 11-BROMOUNDÉCAN-1-OL	120
II.2. PRÉPARATION DU BROMURE DE TRIPHÉNYL(11-((TÉTRAHYDRO-2H-PYRAN-2-YL)OXY)UNDÉCYL)PHOSPHONIUM	121
II.3. RÉACTION DE WITTIG	121
II.4. CONCLUSIONS	123
III. SYNTHÈSE DE L'HEXADÉC-11-ÉN-1-OL VIA LA RÉACTION DE SONOGASHIRA.....	124
IV. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....	126

Chapitre IV : Étude de la synthèse de l'hexadéc-11-én-1-ol par la réaction de Wittig

I. Synthèse de l'hexadéc-11-én-1-ol sans protection du groupement hydroxyle

Les composés majoritaires des phéromones sexuelles de la pyrale du buis, le (Z)-hexadéc-11-én-1-ol et le (Z)-hexadéc-11-éanal, sont similaires à ceux de la teigne des crucifères. Dans leur travaux sur la teigne des crucifères, Tacain *et coll.* [46] ont décrit la synthèse du (Z)-hexadéc-11-én-1-ol et du (Z)-hexadéc-11-éanal *via* la réaction de Wittig permettant d'obtenir ces molécules avec de bons rendements, 82% et 70% respectivement.

I.1. Préparation du bromure de 11-hydroxyundécyltriphenylphosphonium

La synthèse du bromure de 11-hydroxyundécyltriphenylphosphonium et la réaction de Wittig réalisée à partir de ce sel de phosphonium a été réalisée par Jules Bertherat, un stagiaire de M1 chimie.

Le bromure de 11-hydroxyundécyltriphenylphosphonium a été préparé à partir d'un mélange équimolaire de 11-bromoundécane-1-ol et de triphénylphosphine dans l'éthanol agité à reflux pendant 48 h. À la fin de la réaction, le bromure de 11-hydroxyundécyltriphenylphosphonium est obtenu sous forme de poudre blanche.

Tacain *et coll.* propose de purifier le sel de phosphonium par recristallisation dans l'hexane. Nous avons décidé de changer ce solvant pour la recristallisation afin de diminuer l'impact environnemental de cette étape de purification. Différents rapports de mélanges cyclohexane/EtOAc et cyclohexane/EtOH ont été testés (Tableau 7).

Tableau 7 : Recristallisation du bromure de 11-hydroxyundécyltriphenylphosphonium par différents solvants.

Solvant de recristallisation	Rendement (%)	Température de fusion (°C)
Hexanes ^a	95 ^a	89 – 92 ^b
Cyclohexane/EtOAc (14:1)	80	104 +/- 1
Cyclohexane/EtOH (14:1)	92	102 +/- 1

^a d'après la réf [46]
^b d'après la réf [306]

Le mélange cyclohexane/EtOH a permis d'obtenir un rendement proche de celui obtenu lorsque l'hexane est utilisé comme solvant, mais les points de fusion sont différents.

La température de fusion du bromure de 11-hydroxyundécyltriphenylphosphonium citée dans la littérature est située entre 89 et 92 °C [306]. Pour les sels de phosphonium que nous avons synthétisés, des températures supérieures à 100 °C ont été observées. Les spectres IR du produit purifié *via* les différents mélanges de solvants possèdent les caractéristiques attendues du sel de phosphonium décrites dans la littérature [306]. Les spectres RMN ¹H, ¹³C et ³¹P ont permis de confirmer l'identification du sel de phosphonium désiré et de la bonne pureté du produit. En effet, le spectre RMN ³¹P a permis d'identifier la présence de triphénylphosphine dont le pic est situé à – 6 ppm et son intensité est de 0,72%. La différence de température de fusion entre la littérature et nos expérimentations peut être expliquée par la présence d'eau due au caractère hygroscopique du sel de phosphonium.

Ce sel de phosphonium a ensuite été utilisé pour la préparation du (Z)-hexadéc-11-èn-1-ol.

I.2. Préparation du (Z)-hexadéc-11-èn-1-ol

La synthèse décrite par Tacain *et coll.* pour la préparation du (Z)-hexadéc-11-èn-1-ol met en jeu la réaction de Wittig entre le bromure de 11-hydroxyundécyltriphenylphosphonium et le pentanal en présence de K₂CO₃ et d'éther 18-couronne-6 dans le THF.[46] Dans ces conditions réactionnelles, Tacain *et coll.* ont réussi à synthétiser le (Z)-hexadéc-11-èn-1-ol avec un rendement de 82%.

En reproduisant les conditions réactionnelles proposées par Tacain *et coll.* [46] le (Z)-hexadéc-11-èn-1-ol n'a été produit qu'en très faible quantité. Nous avons alors décidé de

changer le solvant de la réaction puisqu'il ne permettait pas de dissoudre le K_2CO_3 dans le solvant contrairement à ce qui est indiqué dans le protocole expérimental publié. Le THF a été remplacé par de nombreux solvants tels que le EtOH, le MeOH, le Et₂O, le Me-THF, le MeCN ou encore le cyclohexane, mais aucune amélioration du rendement n'a été observée.

L'utilisation du K_2CO_3 est surprenante pour la déprotonation du carbone en α du P puisque le pKa de K_2CO_3 est environ de 10,3 alors que celui des couples sel de phosphonium/ylure de phosphonium non-stabilisés est supérieur à 26 [307]. Le K_2CO_3 n'est donc pas une base assez forte pour déprotoner le sel de phosphonium. Pour permettre la déprotonation du carbone en α du phosphore, une base avec un pKa supérieur à 26 doit être utilisée. Cependant, la fonction hydroxyle doit être protégée pour éviter sa déprotonation avant celle du carbone.

I.3. Conclusions

Les résultats présentés dans la littérature [46] n'ont pas pu être reproduits. De plus les modifications apportées au protocole n'ont apporté aucune amélioration sur le rendement de la réaction. Nous avons donc décidé de protéger la fonction hydroxyle du 11-bromoundécane-1-ol.

II. Synthèse de l'hexadéc-11-èn-1-ol via la protection du groupement hydroxyle

Un brevet américain [42] décrit la synthèse de l'hexadéc-11-èn-1-ol *via* la protection de la fonction hydroxyle du 11-bromoundécane-1-ol. Nous nous sommes donc appuyé sur ce brevet et avons reproduit le protocole décrit.

II.1. Protection du 11-bromoundécane-1-ol

La réaction de protection de l'alcool, le 11-bromoundécane-1-ol a été réalisée en présence de dihydropyrane (DHP) (Figure 57). L'alcool protégé (**L**) est obtenu sous forme d'une huile jaune avec un rendement de 90%. Le spectre IR du produit synthétisé ne présente aucune bande large vers 3100 cm^{-1} représentant la vibration d'élongation de la liaison O-H, ce qui signifie que l'alcool de départ n'est plus présent dans le produit final. Cet alcool protégé

est ensuite utilisé pour la préparation du bromure de triphényl(11-((tétrahydro-2H-pyran-2-yl)oxy)undécyl)phosphonium (**M**) (Figure 58).

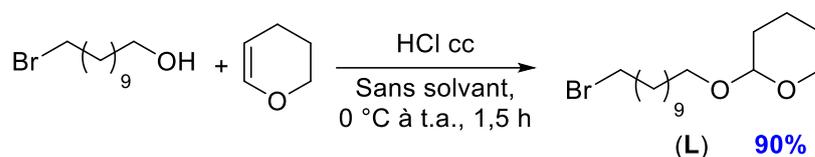


Figure 57 : Protection du 11-bromoundéc-1-ol par le DHP. (Conditions expérimentales : 11-bromoundéc-1-ol (40 mmol), DHP (54 mmol) et HCl à 37% (3 gouttes) agité à température ambiante pendant 1,5 h).

II.2. Préparation du bromure de triphényl(11-((tétrahydro-2H-pyran-2-yl)oxy)undécyl)phosphonium

La synthèse du bromure de triphényl(11-((tétrahydro-2H-pyran-2-yl)oxy)undécyl)phosphonium (**M**) est réalisée en présence de K_2CO_3 par réaction de la triphénylphosphine avec l'alcool protégé **L** dans l'acétonitrile (Figure 58).

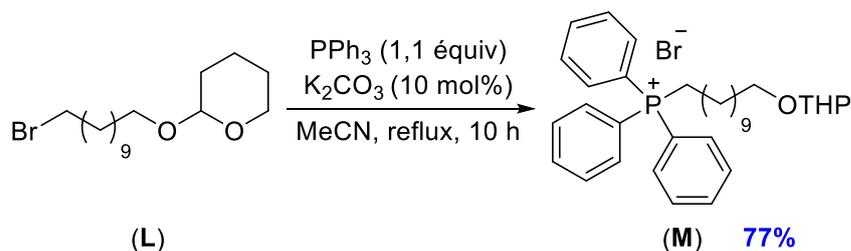


Figure 58 : Préparation du bromure de triphényl(11-((tétrahydro-2H-pyran-2-yl)oxy)undécyl)phosphonium. (Conditions expérimentales : **L** (12,6 mmol), triphénylphosphine (12,6 mmol) et K_2CO_3 (1,26 mmol) dans MeCN (8 mL) agité à reflux pendant 10 h).

Le produit synthétisé est ensuite purifié sur colonne de silice avec un mélange éluant $CH_2Cl_2/MeOH$ (90:10). Une huile jaune est obtenue avec un rendement de 77% et une pureté de 95% déterminée par RMN ^{31}P . Le sel de phosphonium purifié a ensuite été utilisé pour la réaction de Wittig en présence de pentanal.

II.3. Réaction de Wittig

D'après les travaux brevetés par C. Szantay *et coll.* [42], la réaction de Wittig entre **M** et le pentanal se déroule en présence de NaH comme base dans le DMSO. Le rendement attendu est de 82%. Cependant, lorsque nous avons reproduit la réaction, l'alcool alcénique n'a été obtenu qu'à l'état de traces. Le DMSO a alors été remplacé par le THF sans conduire à

une amélioration du rendement. Les données sur les pKa des sel de phosphonium non-stabilisés [307] et de K_2CO_3 nous ont amené à remplacer le K_2CO_3 par des bases plus fortes (Tableau 8).

Tableau 8 : Influence de la base (2 équivalents) lors de la réaction de Wittig. (Conditions expérimentales : **M** (29,8 mmol) et base (2 équiv.) dans le THF à reflux puis ajout de pentanal (29,8 mmol) à t.a. et agité pendant 24h).

Entrée	Base	Rdt (%)	pKa
1	K_2CO_3	Traces	10.3
2	NaH	Traces	35
3	<i>n</i> -BuLi	Traces	50

Quelle que soit la base utilisée, l'alcène désiré n'a été identifié sur les spectres RMN qu'en très faible quantité. Pour le K_2CO_3 dont le pKa est inférieur à 14, la formation de l'alcène à l'état de traces peut être expliquée par le faible pKa de cette base par rapport au pKa des ylures de phosphonium non-stabilisés. Le NaH et le *n*-BuLi sont des bases fortes dont le pKa est supérieur à 30 : elles auraient donc dû permettre la déprotonation du carbone en α du P. Cependant, ces bases n'ont pas conduit à la formation de l'alcène souhaité en grande quantité. Nous avons alors étudié l'influence de la quantité de NaH sur la réaction de Wittig pour la formation de l'alcène désiré (Tableau 9).

Tableau 9 : Influence de la quantité de NaH lors de la réaction de Wittig. (Conditions expérimentales : **M** (29,8 mmol) et NaH dans THF à reflux puis ajout de pentanal (29,8 mmol) à t.a. et agité pendant 24h).

Entrée	Quantité de base (équiv.)	Rdt (%)
1	1	Traces
2	2	Traces
3	3	Traces

Malgré une plus forte concentration de base dans le milieu réactionnel, l'alcène désiré est toujours produit à l'état de traces. Afin d'expliquer ces faibles rendements, les spectres IR et RMN ont été étudiés.

Généralement sur les spectres IR, la présence d'une double liaison C=C non conjuguée dans l'échantillon analysé est indiquée par à une bande d'absorption située entre 1680 et 1620 cm^{-1} [308], correspondant à la vibration d'élongation de la liaison C=C. Les spectres IR obtenus après la réaction de Wittig, ne présentent aucune bande dans cette région. Par

contre, vers 1180 cm^{-1} , une bande intense est observée. Cette bande n'est pas présente sur le spectre du sel de phosphonium purifié puisqu'elle correspond à la vibration d'élongation de la liaison P–O de l'oxyde de triphénylphosphine [309]. Cette observation semble indiquer que la réaction de Wittig ait bien eu lieu puisqu'il y a formation de l'oxyde de triphénylphosphine.

Les spectres RMN au ^{31}P confirment la présence de l'oxyde de triphénylphosphine en fin de réaction puisqu'ils montrent un pic dont le déplacement chimique est de 29,10 ppm correspondant à l'oxyde de triphénylphosphine. Sur les spectres RMN au ^{31}P , un second pic est présent avec un déplacement chimique à 32,52 ppm. Sachant que le déplacement chimique du sel de phosphonium est de 24,20 ppm, le pic à 32,52 ppm pourrait être celui de l'ylure de phosphonium.

D'après les spectres IR et RMN, l'oxyde de triphénylphosphine est formé dans le milieu réactionnel ce qui signifie que la réaction de Wittig a bien lieu. Cet oxyde de triphénylphosphine est produit jusqu'à 22%, néanmoins l'alcène n'a pas pu être clairement identifié ni purifié.

II.4. Conclusions

La réaction de protection la fonction hydroxyle du 11-bromoundéc-1-ol a été réalisée avec succès. La préparation du sel de phosphonium à partir de cet alcool protégé semble être effectuée avec succès.

La réaction de Wittig entre le sel de phosphonium et le pentanal n'a pas abouti dans les conditions réactionnelles décrites dans la littérature [42]. La modification des paramètres de réaction n'a pas permis d'atteindre les rendements décrits dans le brevet [42]. Les spectres IR et RMN ont permis d'obtenir une preuve indirecte que l'alcène est formé mais il n'a pas pu être identifié, aucun pic caractéristique n'a été observé en IR, séparé et purifié. Nous avons imaginé la formation potentielle de l'ylure de phosphonium qui se stabiliserait dans les conditions réactionnelles que nous avons étudiées. En effet l'augmentation de la quantité de base dans le milieu réactionnel n'a pas permis d'obtenir une plus grande quantité d'alcène désiré. De plus, les spectres RMN ^{31}P montrent que le sel de phosphonium n'est plus présent en fin de réaction puisque son pic caractéristique à 24,20 ppm a disparu.

Parallèlement à la réaction de Wittig, qui possède une faible économie d'atomes, nous nous sommes intéressés aux réactions de couplage et en particulier au couplage de Sonogashira.

III. Synthèse de l'hexadéc-11-én-1-ol *via* la réaction de Sonogashira

Décrite en 1975 par Sonogashira *et coll.*, la réaction de Sonogashira se produit entre un alcyne terminal et un halogénure d'aryle en présence d'un complexe de palladium comme catalyseur et d'un sel de cuivre comme co-catalyseur (Figure 59).[310]

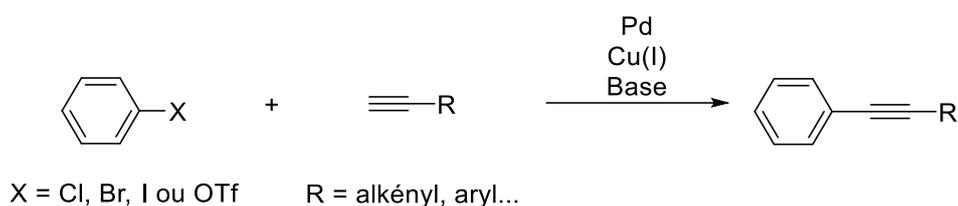


Figure 59 : Réaction générale de Sonogashira.

En 2003, Eckhardt et Fu ont démontré que le couplage de Sonogashira peut s'appliquer aux halogénures d'alkyles mais ces derniers peuvent subir une réaction de β -élimination d'hydrure conduisant à la formation d'alcène comme sous-produit (Figure 60). [311]

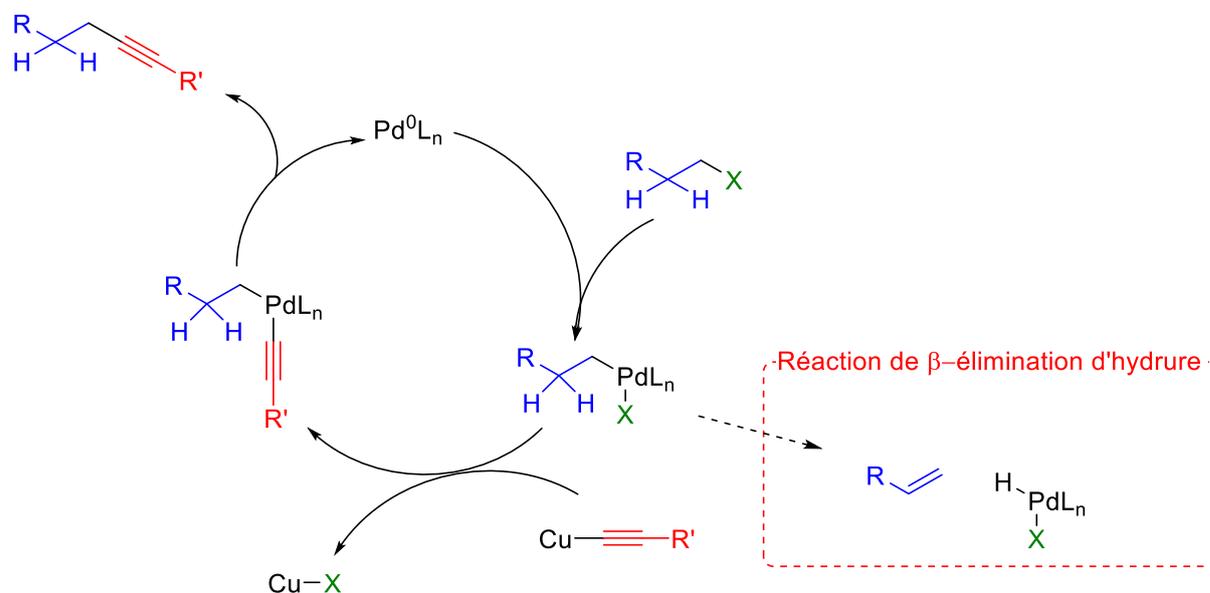


Figure 60 : Mécanisme réactionnel pour le couplage de Sonogashira en présence d'halogénure d'alkyle proposé par Eckhardt et Fu [311].

Dans leur étude, Eckhardt et Fu ont utilisé des ligands à base de phosphine mais les rendements obtenus étaient inférieurs à 5%. Ces ligands ont été substitués par des carbènes

N-hétérocycles. L'utilisation de chlorure de 1,3-bis(1-adamantyl)imidazolium a permis d'atteindre 59% de rendements en non-4-yn-1-ol *via* la réaction entre le hex-1-yne et le 3-bromopropan-1-ol (Figure 61).

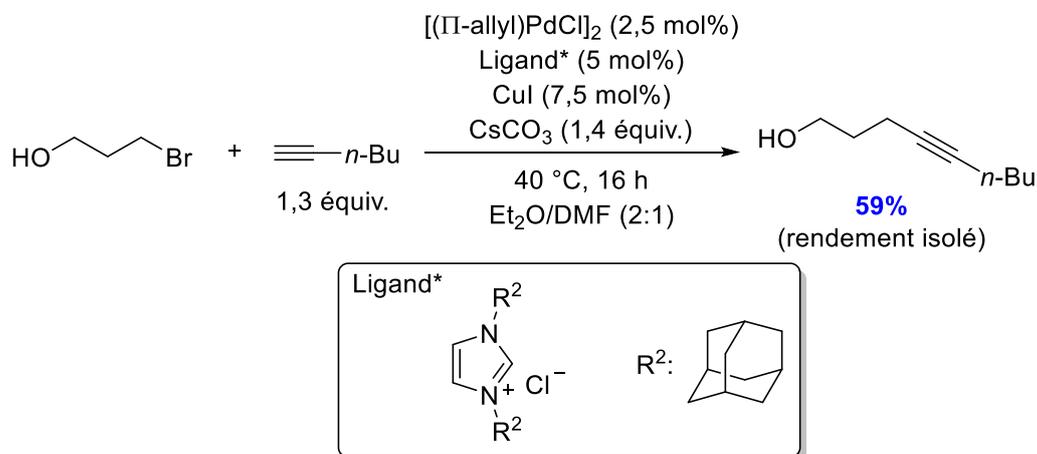


Figure 61 : Synthèse du non-4-yn-1-ol *via* la réaction de couplage de Sonogashira [311].

En s'inspirant de ces travaux, nous avons étudié la réaction de couplage de Sonogashira entre le 10-bromodécane-1-ol et l'hex-1-yne pour former l'hexadéc-11-yn-1-ol. Cette synthèse a été réalisée par Hasina Miorakoloina Randrianasolo lors de son stage de M1 chimie.

La réaction de couplage de Sonogashira entre le 10-bromodécane-1-ol et l'hex-1-yne a été réalisée dans les conditions réactionnelles décrites par Eckhardt et Fu mais le produit désiré, l'hexadéc-11-yn-1-ol, n'a pas été identifié en CPG-MS. Nous avons alors étudié la réaction avec différentes bases, la pyridine, la 1-méthylpyrrolidine et la pyrrolidine, qui ont des pKa différents de celui du carbonate de césium (Tableau 10).

Tableau 10 : pKa des différentes bases utilisées lors de la réaction de couplage de Sonogashira

Composé	Cs ₂ CO ₃	Pyridine	1-méthylpyrrolidine	Pyrrolidine
pKa	10,33	5,23	10,46	11,27

Le changement de Cs₂CO₃ par une autre base n'a pas permis de détecter le produit désiré dans le milieu réactionnel. Le pKa de ces bases comparé à celui de l'alcyne vrai, aux

environs de 25, est faible et semble être une explication au fait que le produit désiré n'est pas formé.

De plus, la conversion de 10-bromodécane-1-ol a été suivie au cours du temps (Figure 62).

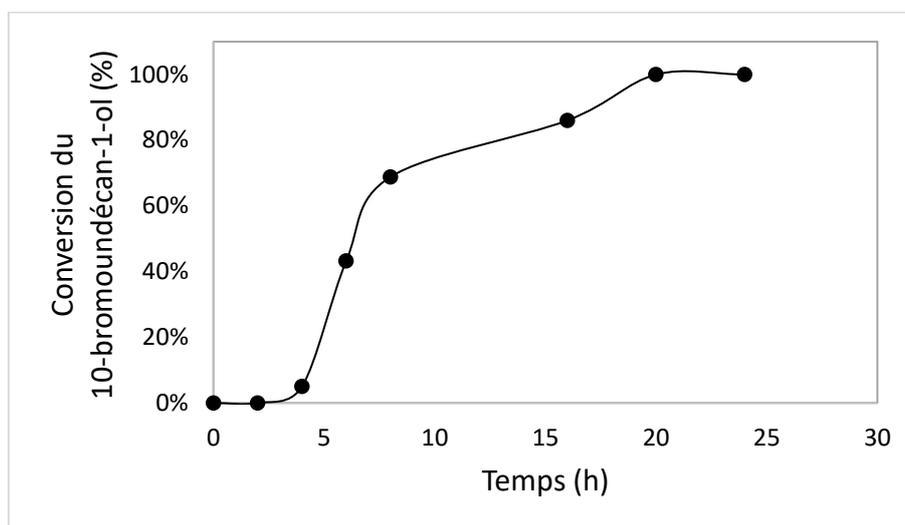


Figure 62 : Évolution de la masse de 10-bromodécane-1-ol au cours du temps.

La Figure 62 montre que le 10-bromodécane-1-ol est converti au cours du temps et qu'après 20 h de réaction, cet alcool bromé est complètement converti. La présence de 9-décène-1-ol sur les spectres RMN montre que le 10-bromodécane-1-ol subit la réaction de β -élimination d'hydrure et explique que l'alcyne désiré n'est pas formé.

La formation de l'alcyne, l'hexadéc-11-yn-1-ol, n'a pas pu être réalisée *via* la réaction de couplage de Sonogashira puisque l'alcool bromé utilisé subit une β -élimination d'hydrure et que les bases qui ont été utilisées ont des pKa faibles et peuvent difficilement déprotoner l'alcyne vrai. La réaction de couplage de Sonogashira n'est donc pas une voie de synthèse alternative à la réaction de Wittig pour former l'hexadéc-11-én-1-ol.

IV. Conclusions et perspectives

Dans la littérature, peu de travaux décrivent la synthèse d'alcènes linéaires à longue chaîne. De plus, notre composé précurseur, l'hexadéc-11-én-1-ol, possède une double liaison en position 11 ce qui est rare dans la nature, et rend sa synthèse complexe.

Les synthèses du (Z)-hexadéc-11-èn-1-ol proposées dans la littérature [42,46] n'ont pas pu être reproduites. Les conditions réactionnelles proposées par Tacain *et coll.* [46] sont surprenantes puisque la base K_2CO_3 , utilisée pour la déprotonation du sel de phosphonium en ylure de phosphonium correspondant, possède un pKa trop faible par rapport à celui du couple sel de phosphonium/ylure de phosphonium. De même, l'étape de la réaction de Wittig brevetée par Szantay *et coll.* [42] n'a pas permis de former l'alcène désiré. L'analyse des spectres IR et RMN montre que l'oxyde de triphénylphosphine est formé au cours de la réaction mais l'alcène désiré n'a pas pu être clairement identifié.

La réaction de couplage de Sonogashira a également été testée mais la synthèse du précurseur, l'hexadéc-11-yn-1-ol, n'a pas aboutie. Cette réaction de couplage ne peut donc pas être utilisée comme alternative à la réaction de Wittig.

Dans la littérature, la synthèse de l'hexadéc-11-èn-1-ol *via* la formation d'une triple liaison a été proposé par Zarbin *et coll.*[53] Cette voie de synthèse semble une bonne alternative à la réaction de Wittig. Néanmoins, l'étape d'hydrogénation pour réduire la triple liaison en double liaison de configuration (E) doit être étudiée pour la rendre plus respectueuse de l'environnement.

Parallèlement à la mise au point de la synthèse de l'alcool le (Z)-hexadéc-11-èn-1-ol, nous avons étudié la réaction d'oxydation aérobie d'alcool primaire aliphatique linéaire avec l'octan-1-ol comme substrat modèle.

Résultats et discussions - CHAPITRE V :

Étude de l'oxydation aérobie des alcools primaires aliphatiques sous ultrasons de basse fréquence : cas de l'octan-1-ol

I.	ÉTUDES PRÉLIMINAIRES DE LA RÉACTION EN CONDITIONS SILENCIEUSES.....	130
I.1.	OPTIMISATION DE LA CHARGE CATALYTIQUE SOUS AIR AMBIANT	130
I.2.	OPTIMISATION DE LA CHARGE CATALYTIQUE SOUS BULLAGE DE O ₂	132
II.	ÉTUDE COMPARATIVE DE LA RÉACTION D'OXYDATION AÉROBIE DE L'OCTAN-1-OL EN CONDITIONS SILENCIEUSES ET ULTRASONORES	133
II.1.	CONVERSION DE L'OCTAN-1-OL	133
II.1.a.	<i>Comparaison des cinétiques de conversion.....</i>	133
II.1.b.	<i>Détermination de la concentration en oxygène dissous dans le MeCN.....</i>	136
II.1.c.	<i>Détermination de la surface de contact au niveau de l'interface entre la phase gazeuse et la phase liquide.....</i>	137
II.1.d.	<i>Suivi de la couleur de la solution au cours de la réaction d'oxydation aérobie de l'octan-1-ol...</i>	142
II.2.	COMPARAISON DES CINÉTIQUES SOUS CONDITIONS SILENCIEUSES ET ULTRASONORES DE BASSE FRÉQUENCE.....	143
III.	CONCLUSIONS	144

CHAPITRE V : Étude de l'oxydation aérobie des alcools primaires aliphatiques sous ultrasons de basse fréquence : cas de l'octan-1-ol

Le Chapitre II illustre l'importance de synthétiser des aldéhydes, composés très utilisés dans l'industrie chimique. L'emploi d'oxydants toxiques qui génèrent de larges quantités de sous-produits a mené au développement de systèmes catalytiques utilisant du O₂ et des catalyseurs à base de cuivre [123,126,133,137,312]. Ces derniers ont montré leur efficacité, leur faible toxicité et leur sélectivité élevée. Le système catalytique développé par Stahl, Hoover *et coll.* [74] s'est révélé très efficace pour l'oxydation des alcools primaires benzyliques mais aussi des alcools primaires aliphatiques. Cependant, la vitesse de réaction de l'oxydation aérobie des alcools aliphatiques est plus faible que celle des alcools benzyliques. Cette réaction est limitée en particulier par le transfert de masse de l'oxygène vers la phase liquide. Nous avons envisagé l'utilisation d'ultrasons pour améliorer le transfert de masse de l'oxygène dans le cadre de la réaction d'oxydation aérobie d'alcools par l'oxygène moléculaire catalysée par un système à base de Cu/TEMPO.

I. Études préliminaires de la réaction en conditions silencieuses

Dans le cas de notre étude, nous avons choisi l'octan-1-ol comme composé modèle. En effet, les systèmes catalytiques pour l'oxydation des alcools primaires sont généralement mis au point sur les alcools primaires benzyliques qui réagissent plus rapidement que les alcools primaires aliphatiques. Les études publiées dans la littérature sont donc rarement optimisées pour ces derniers.

Les paramètres de réaction ont tout d'abord été étudiés en conditions silencieuses, c'est-à-dire sans ultrason et sous agitation magnétique.

I.1. Optimisation de la charge catalytique sous air ambiant

Les conditions réactionnelles que nous avons choisies d'étudier sont celles décrites par Stahl, Hoover *et coll.* [74]. Dans leur étude, le cyclohexylméthanol est oxydé en l'aldéhyde

correspondant en présence de 5% molaire de $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{OTf}$, 5% molaire de bipyridine (bpy), 5% molaire de TEMPO et 10% molaire de NMI à température ambiante. Dans ces conditions réactionnelles, la réaction est complète en moins de 2 h, sans autre addition d'oxygène que celui dissous dans le milieu réactionnel (conditions : « air ambiant »).

Afin d'évaluer la quantité minimale de catalyseur nécessaire pour que l'octan-1-ol soit complètement oxydé, nous avons diminué de moitié la charge catalytique utilisée par Stahl, Hoover *et coll.* [74] (Figure 63).

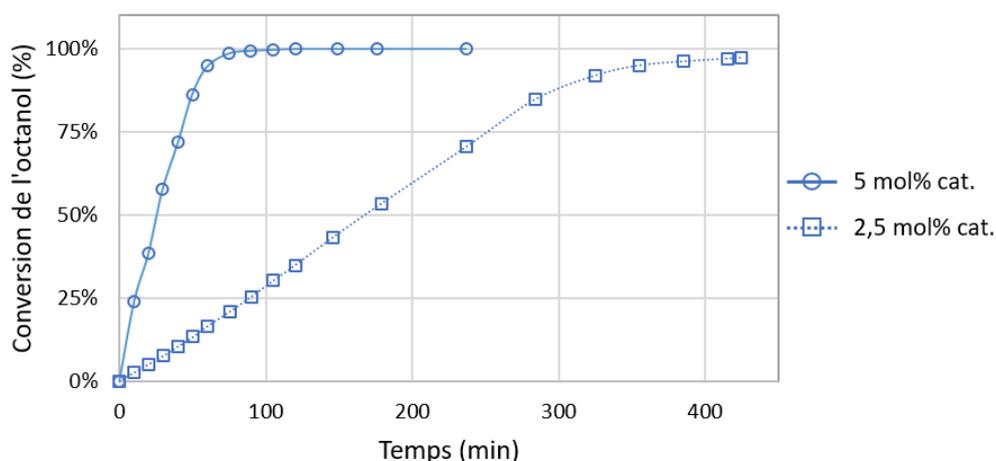


Figure 63 : Optimisation de la charge catalytique en conditions silencieuses (650 rpm) pour l'oxydation aérobie de l'octan-1-ol. (Conditions expérimentales : 0,2 M d'octan-1-ol, $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{OTf}$ (x mol%), bpy (x mol%), TEMPO (x mol%) et NMI (2x mol%) dans 5 mL de MeCN à 25 °C et sous air ambiant).

La division par deux de la quantité catalytique conduit à une diminution de la vitesse initiale de conversion de l'octan-1-ol par cinq. En effet, avec une charge catalytique de 5% molaire en complexe de cuivre, la vitesse initiale de conversion est de $3,4 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ contre $0,6 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ avec une charge catalytique de 2,5% molaire. Cette diminution de la vitesse par cinq est surprenante puisque nous nous attendions à une diminution par deux de la vitesse de conversion de l'octan-1-ol lorsque la charge catalytique est de 2,5% molaire, mais nous n'avons pas d'explication à cette importante diminution. La diminution de la vitesse de conversion a pour conséquence une augmentation du temps de réaction pour que la réaction soit complète. Avec une charge catalytique de 2,5% molaire, 7 h d'agitation magnétique sont nécessaires contre 1h40 avec 5% molaire. Quelle que soit la charge catalytique, la réaction est sélective et seul l'octanal est produit.

Pour augmenter la vitesse initiale de conversion de l'octanal, nous avons décidé de réaliser la réaction sous bullage d'oxygène moléculaire.

I.2. Optimisation de la charge catalytique sous bullage de O₂

Dans les conditions réactionnelles que nous avons définies précédemment et sous air ambiant, la concentration en O₂ dans le milieu réactionnel déterminée grâce à une sonde à oxygène est de 8 mg.L⁻¹. Cette concentration est multipliée par plus de trois lorsque de l'oxygène pur est bullé dans le milieu réactionnel, et atteint 29,7 mg.L⁻¹. Dans ces conditions où la disponibilité de l'oxygène moléculaire dans le milieu réactionnel est plus importante, nous avons diminué la quantité catalytique et comparé les résultats à ceux obtenus en présence de 5% molaire de catalyseur sous air ambiant (Figure 64).

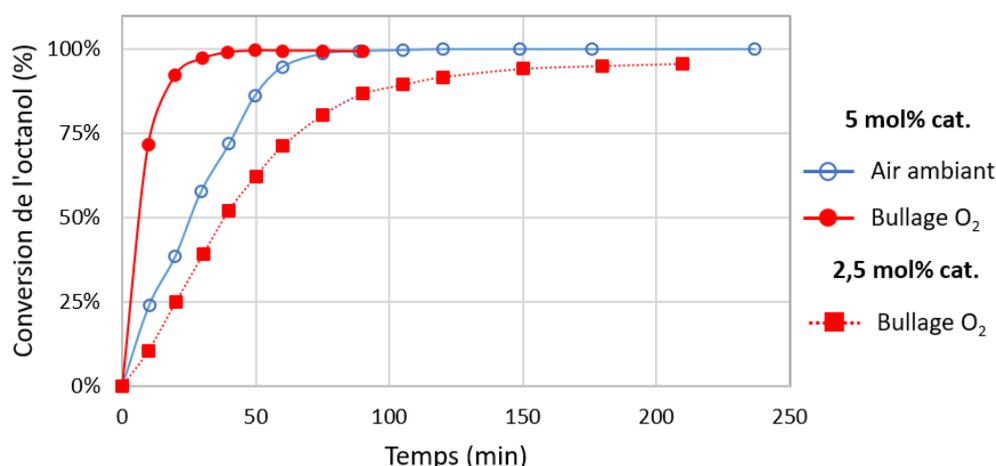


Figure 64 : Optimisation de la charge catalytique en présence ou non d'un bullage de O₂. (Conditions expérimentales : 0,2 M d'octan-1-ol, [Cu(MeCN)₄]OTf (x mol%), bpy (x mol%), TEMPO (x mol%) et NMI (2x mol%) dans 5 mL de MeCN à 25 °C et sous bullage de O₂ (50 mL.min⁻¹ en rouge – 0 mL.min⁻¹ en bleu))

Lorsque la charge catalytique est de 2,5% molaire et en présence d'un bullage de O₂ moléculaire (50 mL.min⁻¹), la réaction n'est pas totale est l'octan-1-ol est converti à 97% en octanal. Dans ces conditions, la vitesse initiale de conversion de l'octan-1-ol est de $2,5 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹.min⁻¹. Cette vitesse initiale de conversion est inférieure à $3,4 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹.min⁻¹ qui est la vitesse initiale de conversion de l'octan-1-ol obtenue en présence de 5% molaire de catalyseur et sous air ambiant. La plus grande disponibilité de O₂ dans le milieu réactionnel n'est pas suffisante pour permettre la diminution de la charge catalytique.

Néanmoins, avec une charge catalytique de 5% molaire, la vitesse initiale de conversion de l'octan-1-ol est augmentée jusqu'à $14,4 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ lorsque le milieu réactionnel est soumis à un bullage de O_2 . Dans ces conditions, la réaction d'oxydation aérobie est complète en moins de 50 min alors que 1h40 sont nécessaires sous air ambiant pour convertir totalement l'octan-1-ol.

Ces résultats ont permis de constater que le transfert de l'oxygène moléculaire est une étape limitante de la réaction d'oxydation aérobie de l'octan-1-ol. Nous avons donc décidé d'utiliser les ultrasons qui sont connus pour augmenter le transfert de masse dans le cas des réactions hétérogènes, en particulier en augmentant la concentration de l'oxygène dissous dans l'eau lorsque celui-ci est bullé dans le milieu réactionnel [221].

II. Étude comparative de la réaction d'oxydation aérobie de l'octan-1-ol en conditions silencieuses et ultrasonores

II.1. Conversion de l'octan-1-ol

II.1.a. Comparaison des cinétiques de conversion

Les résultats obtenus en conditions silencieuses ont été comparés aux résultats obtenus sous irradiation ultrasonore (Figure 66 et Figure 67). Les ultrasons étant connus pour dégazer les milieux réactionnels [313], l'utilisation d'un bullage permanent de O_2 , comme utilisé en conditions silencieuses, semble donc nécessaire.

Dans un premier temps, la réaction d'oxydation aérobie de l'octan-1-ol a été effectuée en conditions silencieuses à charge catalytique constante sous bullage de O_2 mais à volumes variables afin de voir l'impact du transfert de masse de O_2 sur la cinétique lorsque le volume réactionnel augmente de 5 mL à 50 mL (Figure 65).

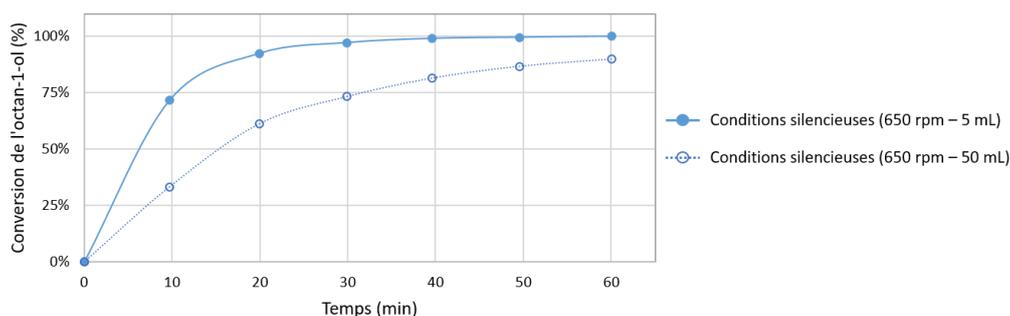


Figure 65 : Comparaison des cinétiques de conversion de l'octan-1-ol sous conditions silencieuses à différents volumes. (Conditions réactionnelles : 0,2 M d'octan-1-ol, $[Cu(MeCN)_4]OTf$ (5 mol%), *bpy* (5 mol%) et TEMPO (5 mol%) et NMI (10 mol%) dans MeCN à 25 °C et sous bullage de O_2 ($50 mL \cdot min^{-1}$)).

En conditions silencieuses, l'augmentation de volume réactionnel a pour conséquence un diminution de la vitesse initiale de conversion de l'octan-1-ol. En effet, lorsque la réaction est réalisée dans 50 mL de MeCN, la vitesse initiale de conversion est de $6,1 \times 10^{-3} mol \cdot L^{-1} \cdot min^{-1}$ alors qu'elle atteint $14,4 \times 10^{-3} mol \cdot L^{-1} \cdot min^{-1}$ lorsque la réaction est effectuée dans 5 mL de MeCN.

La réaction d'oxydation aérobie de l'octan-1-ol a été réalisée dans 50 mL de MeCN sous ultrasons de haute fréquence (US HF – 800 kHz – $0,27 W \cdot mL^{-1}$). Le choix de ce volume réactionnel est guidé par le réacteur cup-horn utilisé. En effet, 50 mL sont nécessaires dans le réacteur pour atteindre la hauteur minimale de liquide évitant la formation d'ondes stationnaires lors de l'irradiation ultrasonore. Dans ces conditions, la cavitation ultrasonore et ses effets physico-chimiques sont donc bien observés. Les cinétiques obtenues sous US HF (800 kHz – $0,27 W \cdot mL^{-1}$) et en conditions silencieuses ont été comparées en Figure 66.

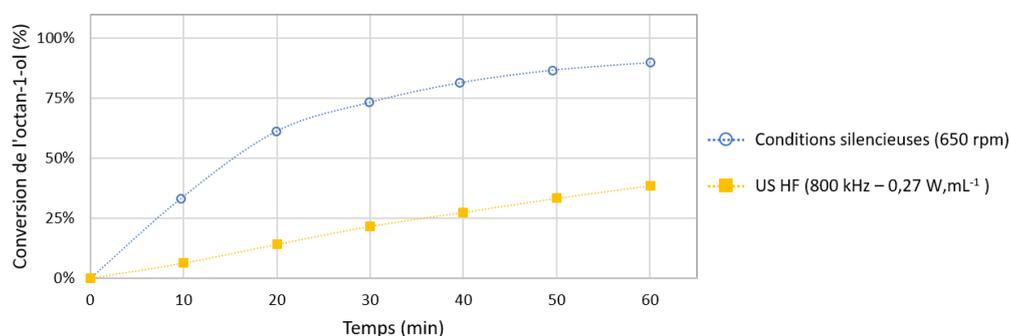


Figure 66 : Comparaison des cinétiques de conversion de l'octan-1-ol en conditions silencieuses (650 rpm) et sous US HF (800 kHz – $0,27 W \cdot mL^{-1}$). (Conditions réactionnelles : 0,2 M d'octan-1-ol, $[Cu(MeCN)_4]OTf$ (5 mol%), *bpy* (5 mol%) et TEMPO (5 mol%) et NMI (10 mol%) dans 50 mL de MeCN à 25 °C et sous bullage de O_2 ($50 mL \cdot min^{-1}$)).

La vitesse initiale de conversion de l'octan-1-ol obtenue sous US HF est de $1,3 \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ce qui est nettement inférieure à la vitesse obtenue en conditions silencieuses, $6,1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

Les cinétiques obtenues en conditions silencieuses, US BF et Ultraturrax® ont également été étudiées et sont présentées en Figure 67. L'utilisation de vibromixeur de type Ultraturrax® est nécessaire pour identifier l'apport des ultrasons par rapport à l'agitation magnétique classique sur la réaction d'oxydation aérobie de l'octan-1-ol grâce à la cavitation hydrodynamique produite par le vibromixeur. En effet, dans les conditions dans lesquelles le vibromixeur est utilisé (Ultraturrax® - 24 000 rpm), la littérature ne décrit aucune détection de radicaux lors de l'implosion de la bulle [268] et les effets qui découlent de cette cavitation hydrodynamique ne sont que de nature physique.

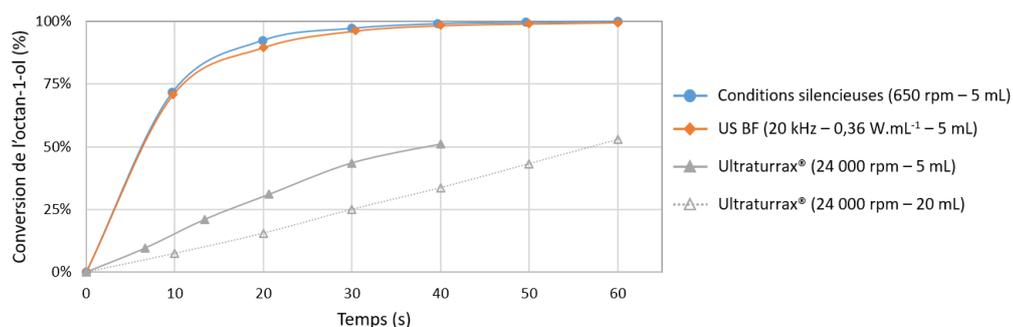


Figure 67 : Comparaison des cinétiques de conversion de l'octan-1-ol en conditions silencieuses et en présence de différentes techniques d'activation (US BF et Ultraturrax®). (Conditions réactionnelles : 0,2 M d'octan-1-ol, $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{OTf}$ (5 mol%), bpy (5 mol%) et TEMPO (5 mol%) et NMI (10 mol%) dans 5 mL de MeCN à 25 °C, sous bullage de O_2 ($50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)).

Lorsque la réaction a été réalisée sous Ultraturrax® et avec un volume réactionnel de 5 mL, l'agitation est trop intense et propulse le milieu réactionnel hors du réacteur. Pour éviter la perte de milieu réactionnel hors du réacteur et limiter la diminution de la vitesse initiale de la réaction due à une augmentation de volume, la réaction d'oxydation aérobie de l'octan-1-ol a également été réalisée dans 20 mL de MeCN sous Ultraturrax®. Dans ces conditions, La vitesse initiale de conversion est de $2,6 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ pour un volume de 5 mL et de $1,8 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ pour un volume 20 mL. Ces valeurs de vitesses initiales de conversion sont proches et sont également proches de la vitesse initiale de conversion de l'octan-1-ol obtenue sous US HF ($800 \text{ kHz} - 0,27 \text{ W} \cdot \text{mL}^{-1}$), $1,3 \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

Sous US HF et sous Ultraturrax® les vitesses initiales de conversion de l'octan-1-ol sont trois à cinq fois plus faible que celle obtenue en conditions silencieuses.

Lorsque la réaction est réalisée sous US BF (20 kHz – 0,36 W.mL⁻¹), la courbe obtenue lors de la cinétique de conversion de l'octan-1-ol se superpose à celle obtenue en conditions silencieuses. En effet, la vitesse initiale de conversion de l'octan-1-ol est de 14,4 mol.L⁻¹.min⁻¹ en conditions silencieuses et ultrasonores de basse fréquence.

Pour expliquer ces différentes vitesses initiales de conversion, nous nous sommes intéressés à la quantité d'oxygène dissous dans le MeCN lorsque l'agitation magnétique et les différentes méthodes d'activation sont utilisées.

II.1.b. Détermination de la concentration en oxygène dissous dans le MeCN

Dans la littérature, il a été montré qu'en solution aqueuse, la concentration d'oxygène augmente lorsque qu'une source d'irradiation ultrasonore se trouve à proximité de la source de O₂ dans le milieu réactionnel.[221] Cependant, cette étude a été réalisée seulement en solution aqueuse et aucune donnée n'est disponible dans MeCN.

La concentration en oxygène dissous dans MeCN a été déterminée grâce à une sonde à oxygène Cellox 325 qui est une sonde spécialisée pour la détermination de la concentration en oxygène en solution aqueuse. Dans nos conditions, les concentrations en oxygène dans MeCN ne sont donc pas forcément exactes. Cependant, la différence de concentration observée entre le temps initial et 5 min après agitation ou irradiation peut être commentée. La concentration initiale d'oxygène dissous dans MeCN est de 8,8 +/- 0,4 mg.L⁻¹. Nous avons comparé la quantité d'oxygène dissous dans MeCN en absence et en présence de 50 mL.min⁻¹ de O₂ après 5 min d'agitation ou d'irradiation ultrasonore (Figure 68).

En absence de bullage, la concentration en oxygène dissous dans MeCN est identique quelle que soit la méthode d'agitation ou d'activation utilisée. Lorsque O₂ est bullé dans le milieu réactionnel, la concentration en oxygène atteint environ 30 mg.L⁻¹ en conditions silencieuses alors que cette concentration est inférieure à 20 mg.L⁻¹ sous Ultraturrax®, sous US BF et sous US HF. Ces résultats confirment la tendance des ultrasons à dégazer les milieux

réactionnels [313]. Nous pouvons également remarquer que les US BF dégagent plus fortement le MeCN que les US HF.

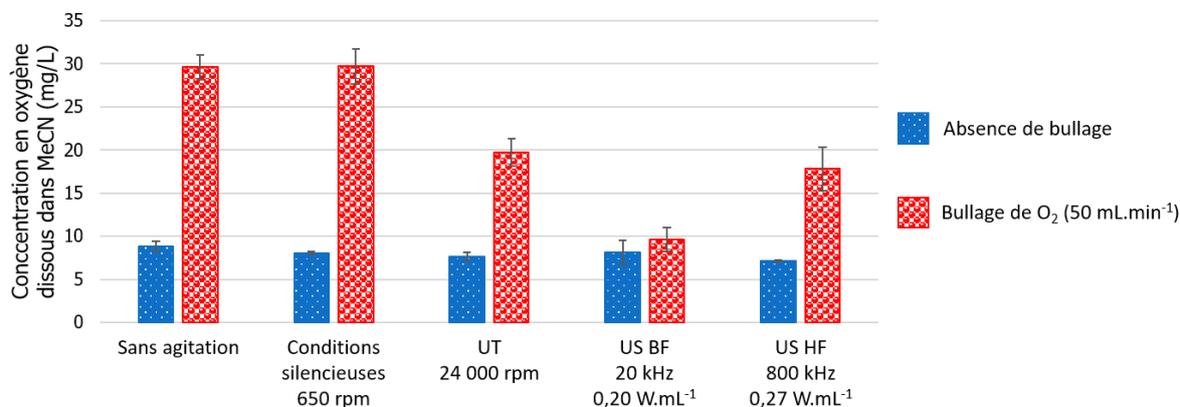


Figure 68 : Concentration en oxygène dissous dans MeCN en fonction de la méthode d'activation utilisée. (Conditions expérimentales : 20 mL de MeCN en l'absence d'agitation, en conditions silencieuses, sous US BF (20 kHz – 0,20 W.mL⁻¹) et sous Ultraturrax®, 50 mL de MeCN sous US HF (800 kHz – 0,27 W.mL⁻¹), agité ou irradié pendant 5 min à 25 °C.

Néanmoins ces résultats ne permettent pas d'expliquer la superposition des cinétiques obtenues en conditions silencieuses (5 mL) et sous US BF ni les différences de cinétiques obtenues sous Ultraturrax®, sous US BF et sous US HF. Nous nous sommes donc intéressés à étudier l'interface entre la phase liquide et la phase gazeuse en conditions silencieuses, ultrasonores de haute et basse fréquences et sous Ultraturrax®.

II.1.c. Détermination de la surface de contact au niveau de l'interface entre la phase gazeuse et la phase liquide

La détermination de la surface spécifique de l'interface entre la phase liquide et la phase gazeuse a été réalisée en collaboration avec l'Institut de Jean d'Alembert de l'Université Pierre et Marie Curie. Le milieu réactionnel a été photographié grâce à une caméra haute résolution HiSense Zyla (5,5 MP) (Figure 69).

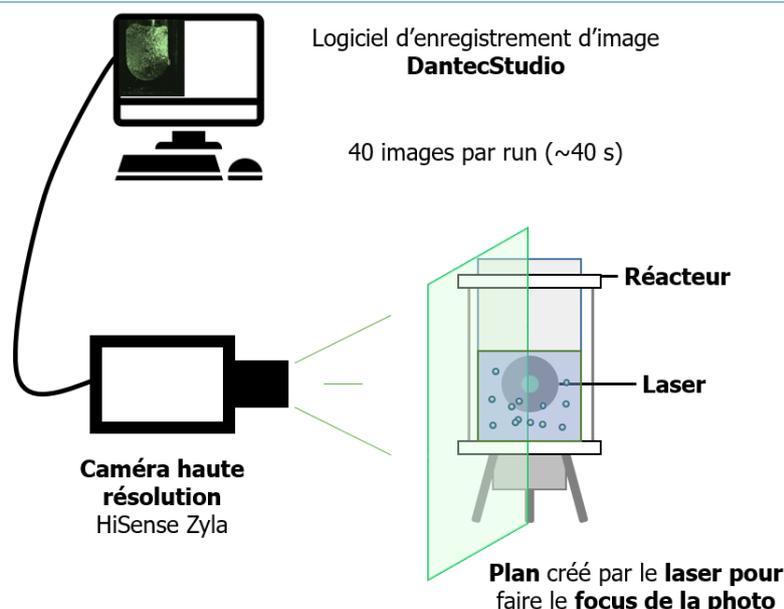


Figure 69 : Schéma du montage photographique pour l'étude de la surface de contact entre la phase liquide et la phase gazeuse.

Un bullage de O_2 à $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ a été effectué dans une solution de 20 mL de MeCN, pour le réacteur utilisé en conditions silencieuses, Ultraturrax® et US BF et de 50 mL de MeCN pour le réacteur utilisé pour les US HF. Les volumes ont été définis en fonction du réacteur qui a été choisi pour réaliser les photographies. Cette solution est traversée par un faisceau de laser qui définit le plan focal de la photographie, placé au niveau du plan central du réacteur où la sortie de O_2 a été placée. Le laser et la caméra haute résolution sont synchronisés et les photographies sont enregistrées *via* le logiciel DantecStudio. En conditions silencieuses et pour chaque méthode d'activation, trois essais de 40 s chacun sont réalisés. Lors de chaque essai, quarante photographies sont prises. La présence de gaz ou d'impuretés dans le milieu réactionnel photographié est représentée par des tâches blanches sur la photographie.

Cette technique a permis de photographier le milieu réactionnel sous agitation magnétique, sous Ultraturrax®, sous US HF ($800 \text{ kHz} - 0,27 \text{ W}\cdot\text{mL}^{-1}$) et sous US BF ($20 \text{ kHz} - 0,20 \text{ W}\cdot\text{mL}^{-1}$) (Figure 70).

La Figure 70 a) montre que les bulles d'oxygène ont une forme ellipsoïdale dans le MeCN. En conditions silencieuses, les bulles suivent le mouvement circulaire créé par l'agitation magnétique.

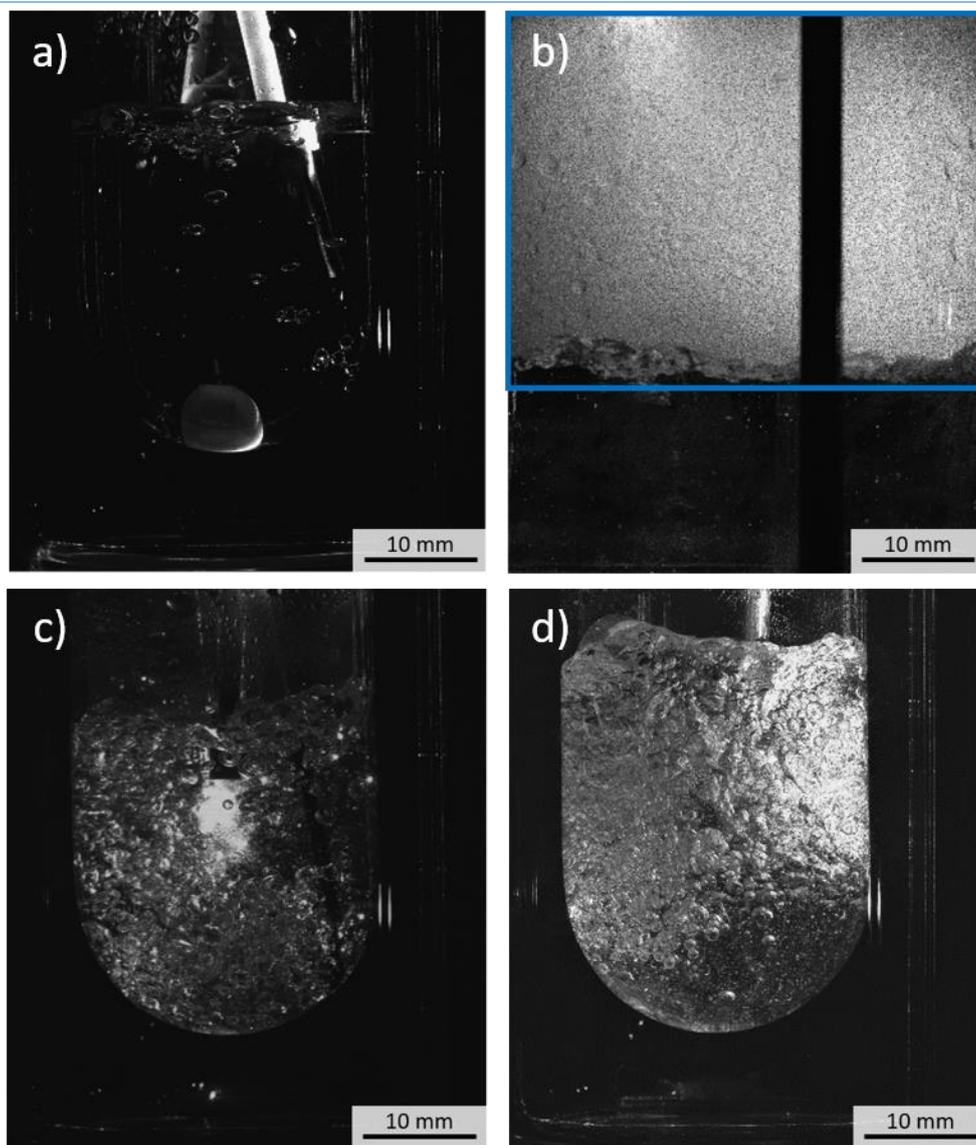


Figure 70 : Photographies du milieu réactionnel en présence d'un bullage de O_2 ($50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) dans MeCN à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ a) en conditions silencieuses (650 rpm - 20 mL de MeCN), b) sous US HF (800 kHz - $0,27 \text{ W} \cdot \text{mL}^{-1}$ - 50 mL de MeCN) avec la nébulisation entourée par le cadre bleu, c) sous US BF (20 kHz - $0,20 \text{ W} \cdot \text{mL}^{-1}$ - 20 mL de MeCN) et d) sous Ultraturrax® ($24\ 000 \text{ rpm}$ - 20 mL de MeCN).

La Figure 70 b) a été réalisée sous US HF (800 kHz - $0.27 \text{ W} \cdot \text{mL}^{-1}$). Dans ces conditions, de nombreuses bulles sont présentes dans la phase liquide. Le nuage de microgouttelettes encadré en bleu montre la nébulisation de MeCN qui se produit sous US HF. Au niveau de l'arrivée de O_2 , qui se situe en bas à droite du réacteur, aucune grande bulle n'est observée. Les bulles de O_2 doivent probablement être directement fragmentées sous irradiation ultrasonore dès leur arrivée dans le milieu réactionnel. En effet, les bulles observées sur cette

figure sont très petites, de taille inférieure à 20 μm . Cette dimension est à la limite de détection de l'appareil photo, la taille des bulles n'a donc pas pu être calculée.

Contrairement aux US HF, sous Ultraturrax® la taille des bulles est assez grande pour que leur surface puisse être définie mais leur densité par volume de liquide est trop importante (Figure 70 d)). En effet, le grand nombre de bulles entraîne leur chevauchement et la détermination des contours de chaque bulle est alors complexe. Comme la taille des bulles varie d'une vingtaine à plusieurs centaines de micromètres, la détermination de la taille de quelques bulles ne peut pas être considérée comme représentative de la totalité des bulles présentes en solution.

Sous US BF, le nombre de bulles est également important mais la densité de bulle est inférieure à celle observée sous Ultraturrax® (Figure 70 c)). Comme observé sous US HF, les bulles issues de la source de O_2 sont immédiatement fragmentées dans le milieu sous l'effet des ultrasons.

Lorsque le milieu réactionnel est soumis aux ultrasons (US HF et US BF) et sous Ultraturrax®, les bulles de O_2 sont immédiatement fragmentées dès leur sortie de la source de bullage. Ces bulles sont aussi dispersées dans la totalité du milieu réactionnel et ne suivent plus le mouvement circulaire créé par l'agitation magnétique en conditions silencieuses.

En conditions silencieuses et sous US BF, la taille des bulles a pu être calculée. Pour cela, nous avons considéré que la totalité des bulles étaient de forme ellipsoïde. Les diamètres d_1 et d_2 (Figure 71) ont été mesurés *via* le logiciel Piximètre.

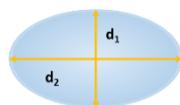


Figure 71 : Détermination des diamètres des bulles ellipsoïdes.

La valeur des diamètres d_1 et d_2 a ensuite été divisée par deux pour obtenir les rayons r^1 et r^2 correspondants. Grâce à ces rayons, la surface des bulles a été calculée par l'équation :

$$S_{\text{ellipsoïde}} = r_1 \times r_2 \times \pi$$

Le comptage du nombre total de bulles par image et le calcul des surfaces spécifiques totales des bulles (Tableau 11) a été réalisé pour les conditions silencieuses et US BF (20 kHz – 0,20 W.mL⁻¹).

Tableau 11 : Détermination de la surface spécifique de contact entre la phase liquide et la phase gazeuse en conditions silencieuses (650 rpm) et sous US BF (20 kHz – 0,20 W.mL⁻¹) dans 20 mL de MeCN et à 25 °C.

	Conditions silencieuses (650 rpm)	US BF (20 kHz – 0,20 W.mL ⁻¹)
Nombre total de bulles par image (surface réacteur= 1157,20 mm ²)	40	264
Surface spécifique totale des bulles (mm²)	57,15	168,82

Malgré les différentes limitations de détection de cette technique, les photographies obtenues pour les conditions silencieuses et pour les US BF ont été comparées. Les US BF permettent la fragmentation des bulles de O₂ introduit dans le milieu réactionnel conduisant à un plus grand nombre de bulles présentes en solution comparé au nombre de bulles présentes en conditions silencieuses. Aussi, la majorité des bulles qui ont été mesurées sous US BF possède une taille inférieure à celles mesurées sous conditions silencieuses (Figure 72).

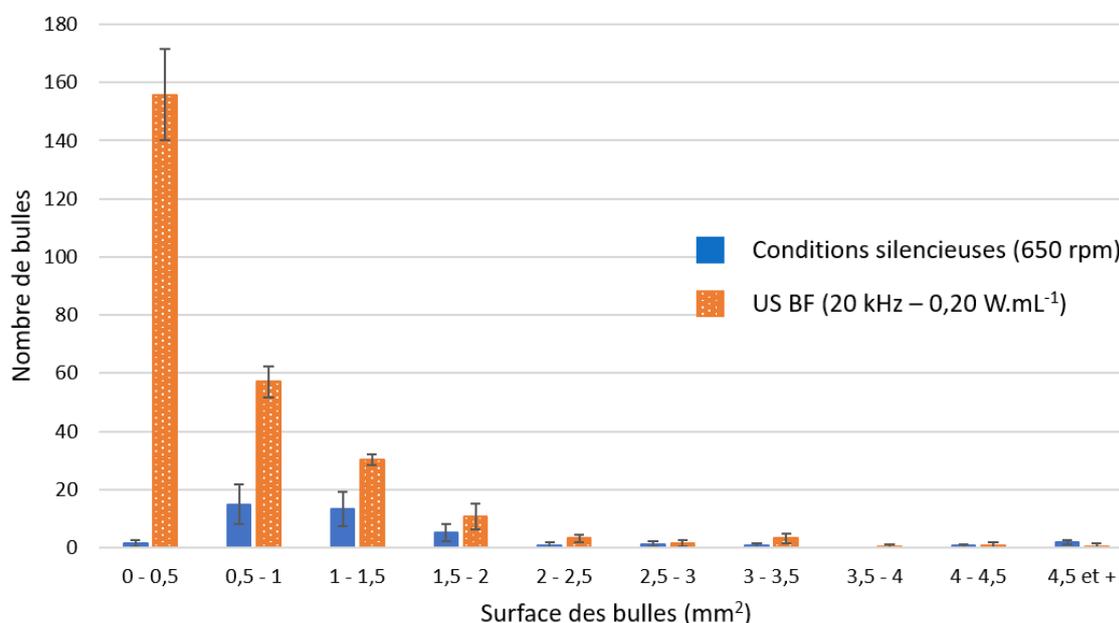


Figure 72 : Distribution de la taille des bulles en conditions silencieuses ou ultrasonores de basse fréquence. (Conditions expérimentales : 50 mL.min⁻¹ de O₂ bullé dans 20 mL de MeCN à 25 °C, en conditions silencieuses (650 rpm) ou sous US BF (20 kHz – 0,20 W.mL⁻¹)).

Comme les bulles sont plus petites et en plus grand nombre sous US BF, la surface spécifique entre la phase gazeuse et la phase liquide est plus grande sous US BF qu'en conditions silencieuses. Ainsi, la fragmentation des bulles d'oxygène induite sous ultrasons permet de multiplier par trois la surface spécifique de contact entre la phase gazeuse et la phase liquide comparé à celle observée en conditions silencieuses.

Cette étude permet de montrer qualitativement et/ou quantitativement que sous US BF et Ultraturrax®, la surface spécifique à l'interface gaz-liquide est plus grande qu'en conditions silencieuses, améliorant ainsi la disponibilité de l'oxygène à l'interface gaz-liquide. Cependant ces résultats n'expliquent pas la différence de vitesse initiale de conversion de l'octan-1-ol obtenue sous US BF, US HF et Ultraturrax®. Nous nous sommes donc intéressés au changement de couleur de la solution observé au cours de la réaction d'oxydation aérobie de l'octan-1-ol.

II.1.d. Suivi de la couleur de la solution au cours de la réaction d'oxydation aérobie de l'octan-1-ol

La réaction d'oxydation aérobie de l'octan-1-ol peut être suivi visuellement grâce aux changements de couleur du milieu réactionnel [74,314] qui est due à la théorie du champ cristallin *via* les transitions électroniques d-d [315] lors du changement de complexation du cuivre au cours de la réaction (Figure 73). Au début de la réaction, le milieu réactionnel est rouge foncé/ brun, couleur associée au mélange de Cu^I(OTf), bpy et NMI dans MeCN [74]. Puis au cours de la réaction, la solution change de couleur en passant par le vert puis devient bleu en fin de réaction lorsque l'alcool a été totalement oxydé et que le catalyseur reste sous forme de Cu(II) [74].

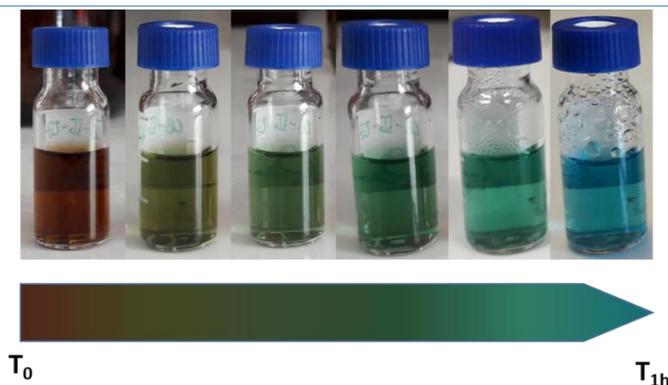


Figure 73 : Suivi de la couleur du mélange réactionnel au cours de la réaction d'oxydation aérobie de l'octan-1-ol en conditions silencieuses. (Conditions expérimentales : 0,2 M d'octan-1-ol, $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{OTf}$ (5 mol%), bpy (5 mol%), TEMPO (5 mol%) et NMI (10 mol%) dans 5 mL de MeCN à 25 °C sous agitation magnétique (650 rpm) en présence d'un bullage de O_2 ($50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)).

Sous Ultraturrax® et US HF, le milieu réactionnel reste de couleur rouge foncé/ brun. Cette couleur indique donc que le milieu réactionnel est composé en majorité par des complexes de Cu(I).[74] Le passage de Cu(I) au Cu(II) semble donc limité lorsque ces méthodes d'activation sont utilisées.

Nous avons émis l'hypothèse que sous irradiation ultrasonore de haute fréquence, le TEMPO se dégrade au cours de la réaction. Cependant le suivi de la réaction par CPG-SM a permis d'infirmer cette hypothèse puisque la quantité de TEMPO reste constante dans le milieu pendant toute la durée de la réaction. La diminution de la vitesse initiale de conversion de l'octan-1-ol sous Ultraturrax® et sous US HF n'est donc pas dû à la dégradation du TEMPO. Il semblerait donc que l'un des intermédiaires de réaction se forme moins rapidement. Cependant, cet intermédiaire n'a pas pu être identifié.

Au vu des cinétiques de conversion de l'octan-1-ol comparables observées en conditions silencieuses et sous US BF, nous nous sommes intéressés à suivre l'évolution de la célérité de la réaction en fonction de la méthode d'activation.

II.2. Comparaison des cinétiques sous conditions silencieuses et ultrasonores de basse fréquence

L'étude de Stahl, Hoover *et coll.* [74] a montré que le cyclohexylméthanol était sélectivement oxydé en l'aldéhyde correspondant grâce au système Cu^I/TEMPO.

La formation d'octanal et d'acide octanoïque a donc été suivie au cours de l'oxydation de l'octan-1-ol par le même système catalytique en conditions silencieuses (650 rpm) et sous US BF (20 kHz – 0,36 W.mL⁻¹) (Figure 74).

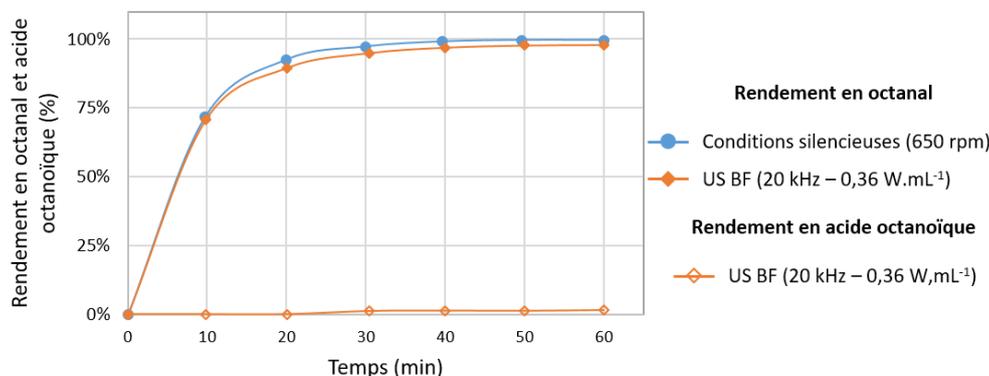


Figure 74 : Comparaison des cinétiques de formation des produits issus de la réaction d'oxydation aérobie de l'octan-1-ol sous conditions silencieuses ou sous US BF (20 kHz – 0,36 W.mL⁻¹). (Conditions expérimentales : 0,2 M d'octan-1-ol, [Cu(MeCN)₄]OTf (5 mol%), bpy (5 mol%), TEMPO (5 mol%) et NMI (10 mol%) dans 5 mL de MeCN à 25 °C et sous bullage de O₂ (50 mL.min⁻¹)).

En conditions silencieuses, l'octanol est totalement converti en octanal et aucun autre sous-produit n'est détecté en solution. Sous irradiation ultrasonore de basse fréquence (20 kHz – 0,36 W.mL⁻¹), l'octan-1-ol est initialement totalement converti en octanal puis après 30 min de réaction de l'acide octanoïque, issu de la suroxydation de l'octan-1-ol, est formé en très faible quantité. Les US BF rendent donc la réaction d'oxydation aérobie de l'octan-1-ol moins sélective que lorsque qu'elle est réalisée en conditions silencieuses.

III. Conclusions

Les conditions réactionnelles développées par Stahl, Hoover *et coll.* [74] ont été testées sous irradiation ultrasonore de basse fréquence. Un flux de O₂ est alors nécessaire pour que la réaction d'oxydation aérobie de l'octan-1-ol soit complète en moins de 1 h.

Les bulles de O₂ formées par bullage sont fragmentées sous irradiation ultrasonore conduisant à une augmentation de la surface spécifique à l'interface entre la phase liquide et la phase gazeuse. Malgré cette plus grande surface spécifique, la vitesse de conversion de l'octan-1-ol n'est pas améliorée par rapport à la vitesse obtenue en conditions silencieuses.

De plus sous irradiation ultrasonore, l'octan-1-ol est suroxydé en acide octanoïque ce qui a pour conséquence de diminuer la sélectivité de la réaction de 100% à 97%. En conditions silencieuses, le temps de réaction peut être augmenté, l'aldéhyde formé n'est pas suroxydé en acide carboxylique alors que sous US BF, une augmentation du temps réactionnel a pour conséquence une diminution de la sélectivité de la réaction *via* l'oxydation de l'aldéhyde en l'acide carboxylique correspondant.

Les ultrasons n'ont donc pas permis d'améliorer la vitesse de réaction de l'oxydation aérobie des alcools primaires aliphatiques. Néanmoins, cette étude a montré que les ultrasons augmentent la surface spécifique à l'interface gaz-liquide lors du bullage d'un gaz dans le milieu réactionnel en fractionnant les bulles de gaz.

Résultats et discussions - CHAPITRE VI :

Étude et optimisation de l'oxydation aérobie des aldéhydes sous ultrasons de basse fréquence : cas de l'octanal

I.	DÉVELOPPEMENT D'UNE MÉTHODE ANALYTIQUE POUR LE SUIVI DES RÉACTIFS ET DES PRODUITS DE LA RÉACTION	149
I.1.	DÉTERMINATION DE LA QUANTITÉ D'ACIDE PEROCTANOÏQUE FORMÉ AU COURS DE LA RÉACTION	149
I.2.	SUIVI DE LA QUANTITÉ DE SOUS-PRODUITS AU COURS DE LA RÉACTION.....	150
II.	ÉTUDE ET OPTIMISATION DES PARAMÈTRES RÉACTIONNELS EN CONDITIONS SILENCIEUSES.....	150
II.1.	OPTIMISATION DE LA CHARGE CATALYTIQUE POUR L'OXYDATION AÉROBIE DE L'OCTANAL EN CONDITIONS SILENCIEUSES 150	
II.1.a.	<i>Influence de la charge catalytique sur la conversion de l'octanal.....</i>	150
II.1.b.	<i>Influence de la charge catalytique sur la quantité d'acide peroctanoïque.....</i>	151
II.2.	INFLUENCE DU PRODUIT D'AUTO-OXYDATION DANS LE PRODUIT DE DÉPART	153
II.3.	INFLUENCE DU GAZ INTRODUIT DANS LE MILIEU RÉACTIONNEL	154
II.4.	INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE	154
II.4.a.	<i>Étude de la réaction à différentes températures.....</i>	155
II.4.b.	<i>Influence de la température du milieu réactionnel en absence de thermorégulation</i>	157
II.5.	CONCLUSIONS	158
III.	COMPARAISON DES RÉSULTATS OBTENUS EN CONDITIONS SILENCIEUSES ET ULTRASONORES	158
III.1.	INFLUENCE DU MODE D'AGITATION OU D'ACTIVATION SUR LA CONVERSION DE L'OCTANAL.....	158
III.2.	INFLUENCE DU MODE D'AGITATION OU D'ACTIVATION SUR LA FORMATION ET LA DÉCOMPOSITION DES PERACIDES....	161
III.3.	APPORT DES US BF SUR LA RÉACTION D'OXYDATION AÉROBIE DE L'OCTANAL	165
III.4.	OPTIMISATION DE LA RÉACTION SOUS ULTRASONS DE BASSE FRÉQUENCE	167
III.4.a.	<i>Étude de la charge catalytique</i>	167
III.4.b.	<i>Réaction d'oxydation aérobie de l'octanal en absence de thermorégulation sous US BF</i>	170
III.4.c.	<i>Comparaison de la réaction d'oxydation aérobie de l'octanal sous US BF et en conditions silencieuses en absence de thermorégulation</i>	171
III.5.	CONCLUSIONS	172

CHAPITRE VI : Étude et optimisation de l'oxydation aérobie des aldéhydes sous ultrasons de basse fréquence : cas de l'octanal

Le Chapitre III montre l'importance des acides carboxyliques dans l'industrie chimique. L'emploi d'oxydants toxiques qui génèrent de large quantité de sous-produits a mené au développement de systèmes catalytiques utilisant du O₂ et des catalyseurs à base de manganèse [140,159,160,164], qui ont montré leur efficacité par leur faible toxicité et leur forte sélectivité. Favre Réguillon *et coll.* [164] ont montré que différents catalyseurs à base de cuivre et de manganèse permettaient d'obtenir des conversions élevées (80 – 95%) du 2-éthylhexanal avec de bonnes sélectivités (75-90%). Le Cu(acac)₂ permet d'obtenir une bonne sélectivité, de 90% environ, et une conversion de l'aldéhyde inférieure à 90%. Avec le 2-éthylhexanoate de Mn(II), la sélectivité diminue à 80%, alors que la conversion de l'aldéhyde augmente au-delà de 95%. Malgré les bons résultats obtenus avec ce catalyseur, son utilisation reste complexe. En effet, ce produit est vendu à 40% en masse dans de l'essence minérale, rendant son utilisation difficile. Le Mn(acac)₃ a montré des taux de conversion comparables au 2-éthylhexanoate de Mn(II), supérieur à 95%, mais la sélectivité de la réaction est plus faible, inférieure à 80%. Malgré une plus faible sélectivité, nous avons choisi de travailler avec ce catalyseur en raison de sa disponibilité commerciale et de sa facilité d'utilisation sous forme de poudre. Nous avons également choisi d'étudier la réaction d'oxydation des aldéhydes dans l'acétonitrile puisqu'il a été montré dans différentes études que ce solvant était un bon compromis entre rapidité de réaction et bonne sélectivité [88,169].

Dans ce contexte, nous avons étudié l'oxydation aérobie de l'octanal en acide octanoïque par l'oxygène moléculaire catalysé par le complexe Mn(acac)₃ sous ultrasons de basse fréquence.

I. Développement d'une méthode analytique pour le suivi des réactifs et des produits de la réaction

I.1. Détermination de la quantité d'acide peroctanoïque formé au cours de la réaction

Comme présenté dans le [Chapitre II](#), la réaction d'oxydation aérobie des aldéhydes en acides carboxyliques correspondants passe par la formation de peracides comme intermédiaires de réaction (Figure 75).

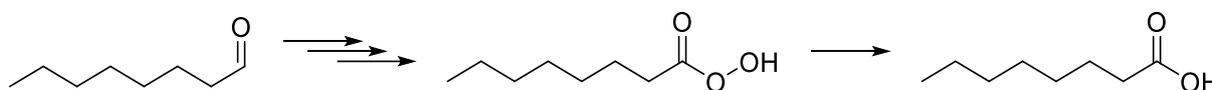


Figure 75 : Oxydation aérobie de l'octanal en acide octanoïque via la formation de l'acide peroctanoïque comme intermédiaire de réaction

L'octanal a été choisi comme molécule modèle pour l'oxydation aérobie des aldéhydes aliphatiques en acides carboxyliques correspondants. La concentration en octanal, en acide octanoïque et en acide peroctanoïque a été suivie au cours du temps par analyse en CPG. Cependant, l'acide peroctanoïque est susceptible de se décomposer au niveau de l'injecteur de la CPG puisque les peracides sont sensibles à la chaleur [316]. Pour éviter la décomposition de ces derniers, ils peuvent être mis en présence d'un sulfure qu'ils oxydent en sulfoxyde ou en sulfone correspondants [177]. À température ambiante, le sulfure de *p*-méthyltolyle s'oxyde en présence de peracide mais pas en présence de O₂ ni de H₂O₂, ce qui rend cette méthode de dosage spécifique au peracide. De plus, la réaction entre le sulfure de *p*-méthyltolyle et le peracide est instantanée.

La quantité de peracides dans le milieu réactionnel a donc été quantifiée en CPG par une titration *ex-situ* utilisant du sulfure de *p*-méthyltolyle. La concentration en peracides dans le milieu réactionnel est déduite par quantification de sulfoxyde et de sulfone formés [176]. En effet, un sulfoxyde est formé par réaction d'un équivalent de peracide avec un équivalent de sulfure alors que deux équivalents de peracides réagissent sur un équivalent de sulfure pour donner une sulfone (Figure 76).

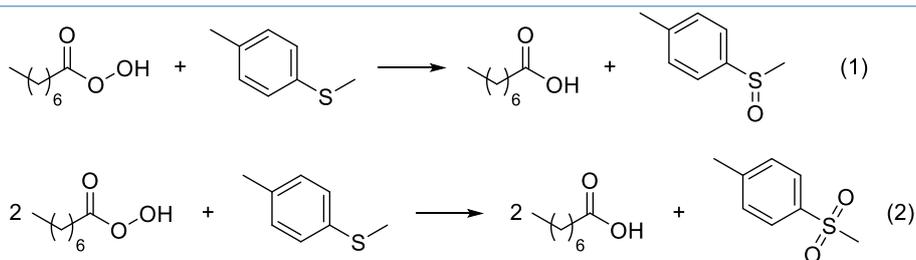


Figure 76 : Formation du sulfoxyde de *p*-méthyltolyle (1) et de la sulfone de *p*-méthyltolyle via la réaction entre l'acide peroctanoïque et le sulfure de *p*-méthyltolyle

I.2. Suivi de la quantité de sous-produits au cours de la réaction

Lors du suivi des concentrations de l'octanal, de l'acide octanoïque et de l'acide peroctanoïque, nous avons également étudié l'évolution de la formation de sous-produits au cours de la réaction.

Les sous-produits qui ont été identifiés par analyse à la CPG-SM sont l'heptan-1-ol, l'heptanal et l'acide heptanoïque. Ces sous-produits sont issus de la décomposition du formate qui est produit lors de la décomposition de l'intermédiaire de Criegee (Figure 33, p 70). Dans toutes les conditions réactionnelles que nous avons testées, les sous-produits apparaissent dans l'ordre suivant : l'heptan-1-ol et l'heptanal sont détectés après seulement 10 min de réaction, puis après 20 min de réaction l'acide heptanoïque est détecté.

II. Étude et optimisation des paramètres réactionnels en conditions silencieuses

II.1. Optimisation de la charge catalytique pour l'oxydation aérobie de l'octanal en conditions silencieuses

Dans un premier temps, nous avons déterminé la charge catalytique de $\text{Mn}(\text{acac})_3$ nécessaire pour effectuer la réaction d'oxydation aérobie de l'octanal. Puis, nous avons observé l'effet de cette charge catalytique sur la conversion de l'aldéhyde et sur la formation et la concentration en acide peroctanoïque.

II.1.a. Influence de la charge catalytique sur la conversion de l'octanal

La réaction d'oxydation aérobie de l'octanal par le $\text{Mn}(\text{acac})_3$ a été effectuée avec des charges catalytiques de 0 à 500 ppm (Figure 77).

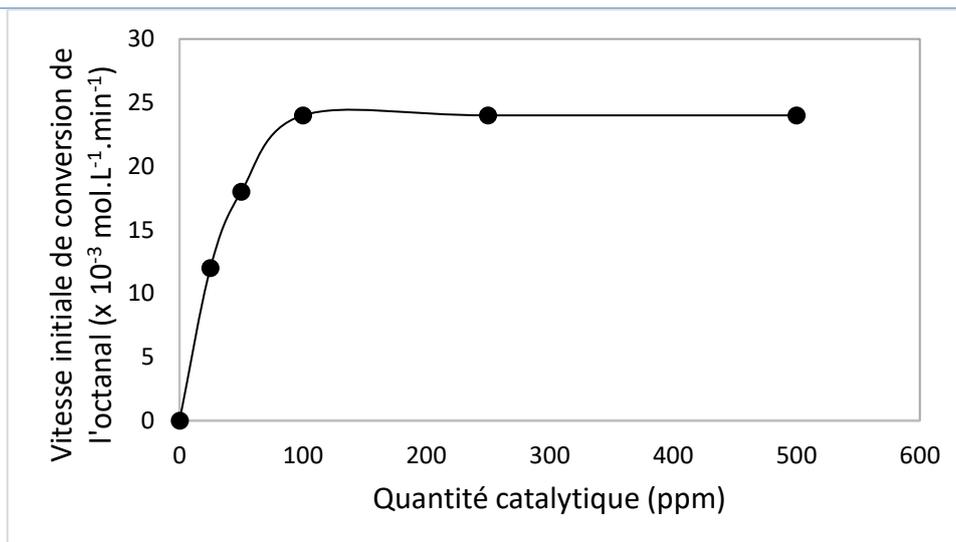


Figure 77 : Influence de la charge catalytique sur la conversion de l'octanal lors de l'oxydation aérobie. (Conditions expérimentales : 0,9 M d'octanal dans MeCN à 25 °C sous bullage de O_2 ($50 \text{ mol}.\text{min}^{-1}$) en conditions silencieuses à 650 rpm).

Lorsque la réaction n'est pas catalysée, l'octanal est très lentement converti car sa vitesse initiale de conversion de l'octanal est très faible. Dès lors qu'une faible quantité de catalyseur est ajoutée dans le milieu réactionnel, 25 ppm, la vitesse initiale de conversion de l'octanal augmente. Entre 25 et 100 ppm, cette vitesse initiale de conversion augmente pour atteindre une valeur seuil de $25 \text{ mol}.\text{L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ à partir de 100 ppm. Au-dessus de cette valeur seuil, la vitesse initiale de conversion n'augmente plus et le transfert de masse de l'oxygène devient donc l'étape limitante pour la réaction d'oxydation aérobie des aldéhydes.

II.1.b. Influence de la charge catalytique sur la quantité d'acide peroctanoïque

L'acide peroctanoïque produit dans le milieu réactionnel a été quantifié en CPG *via* une titration *ex-situ* utilisant du sulfure de *p*-méthyltolyle. À température ambiante, ce sulfure s'oxyde quantitativement en quelques secondes en sulfoxyde et sulfone correspondants en présence de peracide [177]. La concentration en peracide dans le milieu réactionnel est déduite de la quantification de sulfoxyde et de sulfone formés [176].

La charge catalytique du $\text{Mn}(\text{acac})_3$ a révélé une influence significative sur la concentration maximum d'acide peroctanoïque présent en solution au cours de la réaction d'oxydation aérobie de l'octanal (Figure 78).

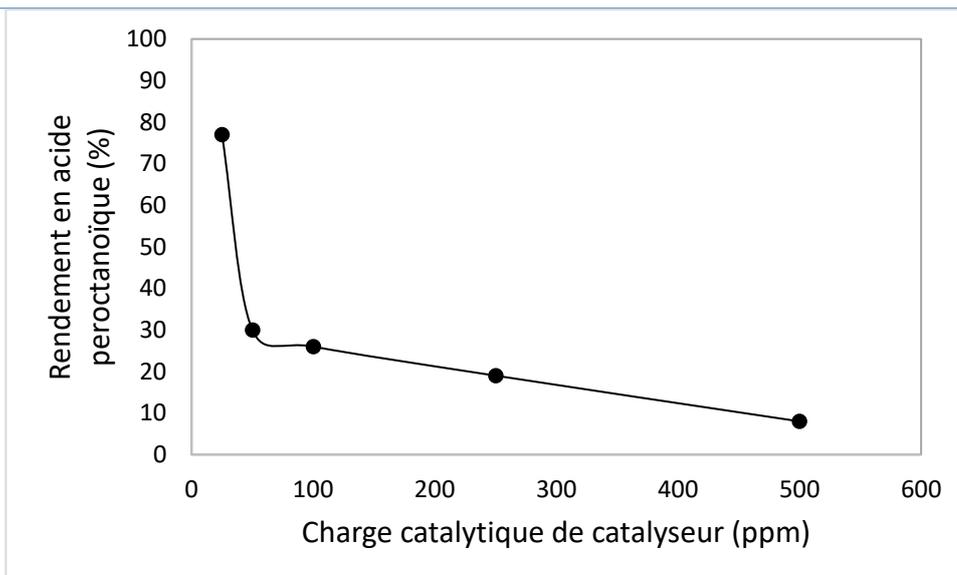


Figure 78 : Influence de la charge catalytique sur la quantité d'acide peroctanoïque détecté dans le milieu réactionnel lorsque l'octanal est converti à 86%. (Conditions expérimentales : 0,9 M d'octanal et $Mn(acac)_3$ (x ppm) dans MeCN à 25 °C sous bullage de O_2 (50 mol. min^{-1})).

À 86% d'octanal convertis, le rendement en acide peroctanoïque diminue lorsque la charge catalytique augmente. Quand la réaction est réalisée en présence de 25 ppm de $Mn(acac)_3$, l'acide peroctanoïque est présent à 77% dans le milieu réactionnel. Ce rendement est divisé par deux lorsque la charge catalytique est multipliée par deux, c'est-à-dire à 50 ppm. Au-delà de 50 ppm, le rendement en acide peroctanoïque diminue plus faiblement. En effet ce rendement diminue de 30% à 8% entre 50 ppm et 500 ppm.

La Figure 78 montre que la charge catalytique influe sur la décomposition des peracides. Lorsque la charge catalytique est trop faible, c'est-à-dire pour 25 ppm de catalyseur, le rendement en acide peroctanoïque est maximal, proche de 80%. L'augmentation de la charge catalytique en $Mn(acac)_3$ conduit à une diminution du temps de séjour de l'acide peroctanoïque dans le milieu réactionnel *via* sa décomposition en acide octanoïque.

À partir des observations faites sur l'influence de la charge catalytique sur la réaction d'oxydation aérobie de l'octanal, la concentration de $Mn(acac)_3$ a été fixée à 100 ppm, puisque qu'au-delà de cette charge catalytique la vitesse initiale de conversion n'augmente plus significativement.

Les aldéhydes s'oxydent à l'air ambiant et il est ainsi possible d'observer de faibles concentrations d'acides carboxyliques issus de cette auto-oxydation dans leur récipient de stockage. Nous nous sommes donc intéressés à l'influence de la présence initiale d'acide carboxylique, en l'occurrence d'acide octanoïque, sur la réaction d'oxydation de l'octanal.

II.2. Influence du produit d'auto-oxydation dans le produit de départ

En début de réaction, de 0 à 9 mol% d'acide octanoïque ont été ajoutés dans le milieu réactionnel afin de comparer les résultats à ceux obtenus en l'absence de cet acide (Tableau 12).

Tableau 12 : Influence de la quantité initiale d'acide octanoïque dans le mélange réactionnel pour l'oxydation aérobie de l'octanal sous conditions silencieuses. (Conditions expérimentales : 0,9 M d'octanal et 100 ppm de $Mn(acac)_3$ dans MeCN à 25 °C sous bullage de O_2 (50 mol.min⁻¹) et agité pendant 2 h à 650 rpm).

Quantité initiale d'acide octanoïque par rapport à l'octanal (%mol)	0	3	6	9
Vitesse initiale de conversion de l'octanal ($\times 10^{-3}$ mol.L ⁻¹ .min ⁻¹)	12	12	18	24
Conversion de l'octanal (%)	94	93	93	93
Sélectivité en acide octanoïque (%)	82	84	85	86

La présence d'acide octanoïque dans le produit de départ n'a pas d'effet significatif sur la vitesse initiale de conversion de l'aldéhyde. Il en est de même en ce qui concerne le taux de conversion de l'octanal et la sélectivité de la réaction vis-à-vis de l'acide octanoïque. Même si une augmentation de la vitesse initiale de conversion de l'octanal est observée avec l'augmentation de la quantité d'acide octanoïque initialement présent en solution, la conversion de l'aldéhyde et la sélectivité de la réaction ne sont pas impactées. L'aldéhyde ne nécessite pas d'être distillée au préalable pour effectuer la réaction.

L'influence du gaz introduit dans le milieu réactionnel au cours de la réaction a ensuite été étudiée.

II.3. Influence du gaz introduit dans le milieu réactionnel

La réaction d'oxydation aérobie de l'octanal a été réalisée sous air ambiant et sous bullage d'argon et d'air. Les résultats obtenus ont été comparés à ceux obtenus sous bullage de O₂ (Tableau 13).

Tableau 13 : Influence du gaz bullé sur la réaction d'oxydation aérobie de l'octanal. (Conditions expérimentales : 0,9 M d'octanal et 100 ppm de Mn(acac)₃ dans MeCN à 25 °C, gaz introduit (50 mol.min⁻¹) et agité à 650 rpm).

	Air ambiant	Bullage		
		Ar	Air	O ₂
Vitesse initiale de conversion de l'octanal (x 10⁻³ mol.L⁻¹.min⁻¹)	0,4	0,0	1,8	12,0

Ces résultats montrent qu'en absence d'oxygène dans le gaz bullé, la réaction d'oxydation de l'aldéhyde n'a pas lieu. La concentration d'oxygène disponible a une forte influence sur la vitesse initiale de conversion de l'octanal. En effet, la vitesse initiale de conversion de l'octanal est multipliée par quatre lorsque que le milieu réactionnel est soumis à un bullage d'air comparé à la vitesse observée en l'absence de bullage dans le milieu réactionnel et par plus de six lorsque le bullage d'air est remplacé par un bullage de O₂. Dans ces conditions, l'octanal est converti à plus de 93% en moins de 2 h de réaction, alors que sous flux d'air et après 3 h de réaction, seulement 38% de l'aldéhyde sont convertis.

Ces observations nous ont conduit à utiliser un bullage d'oxygène moléculaire pour la suite de l'étude.

II.4. Influence de la température

La réaction d'oxydation aérobie des aldéhydes est une réaction fortement exothermique [140]. L'enthalpie de réaction est de - 287 kJ.mol⁻¹ et la montée en température adiabatique atteint 791 °C pour l'oxydation aérobie des aldéhydes purs.[140] À partir de ces données, l'influence de la température du milieu réactionnel sur la réaction d'oxydation aérobie de l'octanal en présence de Mn(acac)₃ comme catalyseur a été étudiée.

II.4.a. Étude de la réaction à différentes températures

L'oxydation aérobie de l'octanal a été réalisée à différentes températures comprises entre 15 et 60 °C grâce à la thermorégulation du milieu réactionnel. Dans ces conditions, la vitesse de conversion de l'octanal, le pourcentage d'octanal converti et la sélectivité en acide octanoïque ont été évalués en fonction de la température et sont présentés en Tableau 14.

Tableau 14 : Influence de la température sur la réaction d'oxydation aérobie de l'octanal. (Conditions expérimentales : 0,9 M d'octanal et 100 ppm de Mn(acac)₃ dans MeCN sous bullage de O₂ (50 mol.min⁻¹) et agité pendant 2 h à 650 rpm).

Température (°C)	15	25	40	60
Vitesse initiale de conversion de l'octanal (x 10⁻³ mol.L⁻¹.min⁻¹)	12	12	18	18
Conversion de l'octanal (%)	88	94	95	95
Sélectivité en acide octanoïque (%)	28	83	84	80

L'augmentation de la température a une faible influence sur la vitesse initiale de conversion de l'octanal et donc sur la conversion de l'octanal qui passe de 88 à 95% entre 15 et 60 °C. Cependant, cette augmentation de température semble avoir une influence sur la sélectivité en acide octanoïque. Entre 15 et 25 °C, la sélectivité en acide octanoïque passe de 28 à 83%. Puis à partir de 25 °C et après 2 h de réaction, la sélectivité ne varie plus, quelle que soit la température. La faible sélectivité observée à 15 °C peut être expliquée par la présence d'acide peroctanoïque en concentration élevée qui s'accumule dans le milieu réactionnel après 2 h de réaction. Aussi, pour confirmer cette hypothèse, nous avons étudié l'effet de la température sur la quantité maximale d'acide peroctanoïque présent dans le milieu réactionnel (Tableau 15).

Tableau 15 : Influence de la température sur le rendement en acide peroctanoïque lorsque 90% d'octanal est converti, sur la vitesse initiale de formation et de décomposition de l'acide peroctanoïque. (Conditions expérimentales : 0,9 M d'octanal et 100 ppm de $Mn(acac)_3$ dans MeCN sous bullage de O_2 (50 mol.min⁻¹)).

Température (°C)	Rendement en acide peroctanoïque (%)	Vitesse initiale de formation du peracide (x 10 ⁻³ mol.L ⁻¹ .min ⁻¹)	Vitesse initiale de décomposition du peracide (x 10 ⁻³ mol.L ⁻¹ .min ⁻¹)
15	56	12,0	2,2
25	18	3,0	3,2
40	6	2,3	3,2
60	5	0,9	1,7

Une augmentation de la température du milieu réactionnel de 15 à 60 °C a une forte influence sur le pourcentage d'acide peroctanoïque formé en solution. En effet à 15 °C, 56% d'acide peroctanoïque sont présents dans le milieu réactionnel alors que 18% et 5% de ce peracide sont observés à 25 °C et 40 °C respectivement. Pour expliquer cette tendance, nous nous sommes intéressés aux vitesses de formation et de décomposition de l'acide peroctanoïque.

À 15 °C, la vitesse initiale de formation de l'acide peroctanoïque équivaut à la vitesse initiale de conversion de l'octanal, soit 12,0 x 10⁻³ mol.L⁻¹.min⁻¹. Mais la vitesse initiale de décomposition de l'acide peroctanoïque est faible, 2,2 x 10⁻³ mol.L⁻¹.min⁻¹, comparée à sa vitesse initiale de formation conduisant à son accumulation dans le milieu réactionnel. À partir de 25 °C et au-delà de cette température, la vitesse initiale de formation de l'acide peroctanoïque reste inférieure à sa vitesse initiale de décomposition. Néanmoins, sa vitesse initiale de formation diminue avec l'augmentation de température, ce qui conduit à une diminution de sa concentration dans le milieu réactionnel.

L'augmentation de la température conduit donc à une diminution de la quantité maximale d'acide peroctanoïque ; cette augmentation de température n'a néanmoins pas d'influence sur la formation des sous-produits puisqu'entre 25 et 60 °C la sélectivité de la réaction ne varie pas significativement et se situe entre 80 et 84%.

II.4.b. Influence de la température du milieu réactionnel en absence de thermorégulation

Dans un premier temps, nous avons voulu étudié l'augmentation de la température au cours de la réaction dans les conditions réactionnelles optimisées, en effectuant la réaction sans thermorégulation (Figure 79).

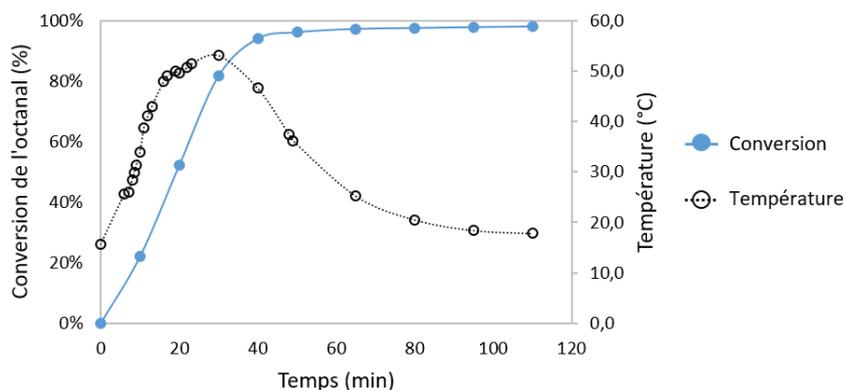


Figure 79 : Suivi de la conversion de l'octanal et de la température en fonction du temps de la réaction d'oxydation aérobie de l'octanal en absence de thermorégulation en conditions silencieuses (650 rpm). (Conditions expérimentales : 0,9 M d'octanal et 100 ppm de $Mn(acac)_3$ dans MeCN sous bullage de O_2 ($50 \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}$)).

Lorsque la réaction n'est pas thermorégulée, la température du milieu réactionnel augmente de 20 °C à 55 °C en 30 min puis elle décroît pour atteindre sa valeur initiale. La variation de la température du milieu réactionnel est reliée à la conversion de l'octanal. En effet, dès lors que l'octanal est converti à plus de 80%, la température diminue progressivement de 55 °C à 20 °C en 60 min.

Dans ces conditions réactionnelles, la vitesse initiale de conversion de l'octanal est de $24 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$. Le rendement maximal de peracide atteint au cours de la réaction est faible, 11%, et est obtenu après seulement 10 min de réaction. Après 2 h de réaction, la conversion de l'octanal atteint plus de 98% et la sélectivité est de 91% sans détection d'acide peroctanoïque.

Sans thermorégulation, la réaction semble s'auto-entretenir. En effet, la chaleur créée lors de l'étape d'oxydation de l'octanal par O_2 facilite la décomposition des peracides et une sélectivité de 91% est obtenue contre 83% lorsque la réaction est thermorégulée à 25 °C.

II.5. Conclusions

L'optimisation des paramètres de réaction en conditions silencieuses a permis de déterminer l'influence de différents paramètres sur la réaction d'oxydation aérobie de l'octanal.

L'augmentation de la charge catalytique de $\text{Mn}(\text{acac})_3$ a révélé un effet sur la conversion de l'octanal jusqu'à 100 ppm de catalyseur. Au-delà de cette charge catalytique, le transfert de masse de l'oxygène limite l'augmentation de la vitesse initiale de conversion.

La présence d'acide octanoïque due à la suroxydation de l'octanal dans le milieu réactionnel a un effet négligeable sur la vitesse de conversion de l'octanal et aussi sur la sélectivité de la réaction.

La température a un effet non négligeable sur la réaction. L'augmentation de la température a pour effet de diminuer la différence entre les vitesses initiales de formation et de décomposition de l'acide peroctanoïque, conduisant à une diminution du pourcentage de peracide accumulé dans le milieu réactionnel.

Grâce au développement des conditions réactionnelles en conditions silencieuses, la réaction d'oxydation aérobie de l'octanal est réalisée en moins de 2 h à température ambiante avec seulement 100 ppm de catalyseur à base de manganèse.

III. Comparaison des résultats obtenus en conditions silencieuses et ultrasonores

III.1. Influence du mode d'agitation ou d'activation sur la conversion de l'octanal

La réaction d'oxydation aérobie de l'octanal a été testée en présence de 100 ppm de $\text{Mn}(\text{acac})_3$ sous différents modes d'agitation ou d'activation. Pour chaque mode d'agitation ou d'activation, le milieu réactionnel a été thermostaté à différentes températures, comprises entre 15 et 60 °C. Les vitesses initiales de conversion de l'octanal obtenues pour chaque mode d'agitation ou d'activation à différentes températures sont comparées en Figure 80.

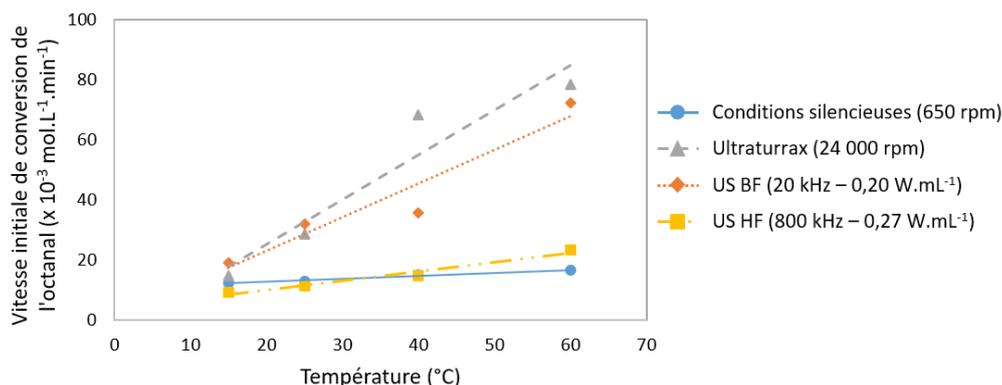


Figure 80 : Comparaison des vitesses initiales de conversion de l'octanal obtenues en conditions silencieuses (650 rpm) et ultrasonores de basse fréquence (20 kHz – 0,20 W.mL⁻¹) et de haute fréquence (800 kHz - 0,27 W.mL⁻¹) et sous Ultraturrax® (24 000 rpm). (Conditions expérimentales : 0,9 M d'octanal et 100 ppm de Mn(acac)₃ dans MeCN sous bullage de O₂ (50 mol.min⁻¹) et irradié ou agité pendant 1 h).

En conditions silencieuses, la vitesse initiale de conversion de l'octanal augmente faiblement, de 12 à 18 mol.L⁻¹.min⁻¹, avec l'augmentation de la température. Sous US HF (800 kHz – 0,27 W.mL⁻¹), les vitesses initiales de conversion de l'octanal sont proches de celles obtenues en conditions silencieuses alors que sous US BF (20 kHz – 0,20 W.mL⁻¹) et sous Ultraturrax®, les vitesses initiales de conversion de l'octanal augmentent fortement, de 18 à 72 mol.L⁻¹.min⁻¹, avec la température.

À 25 °C, les vitesses initiales de conversion de l'octanal obtenues sous US BF et sous Ultraturrax® sont le double des vitesses initiales de conversion observées en conditions silencieuses et sous US HF.

Nous avons déjà montré dans le [Chapitre V](#) que la concentration d'oxygène dissous dans le milieu réactionnel dépend du mode d'agitation ou d'activation utilisé lorsque l'oxygène est bullé dans le MeCN. Ces concentrations sont reportées dans le Tableau 16.

Tableau 16 : Concentration en oxygène dissous dans MeCN en conditions silencieuses (650 rpm) et ultrasonores de basse fréquence (20 kHz – 0,20 W.mL⁻¹) et de haute fréquence (800 kHz – 0,27 W.mL⁻¹) et sous Ultraturrax® (24 000 rpm). (Conditions expérimentales : O₂ bullé (50 mL.min⁻¹) dans MeCN à 25 °C, 5 min d'agitation ou d'irradiation).

	Absence d'agitation	Conditions silencieuses 650 rpm	Ultraturrax® 24 000 rpm	US BF 20 kHz 0,20 W.mL ⁻¹	US HF 800 kHz 0,27 W.mL ⁻¹
Concentration de O₂ dissous dans MeCN (mg.L⁻¹)	29,6 +/- 1,4	29,7 +/- 2,0	19,7 +/- 1,6	9,6 +/- 1,4	17,8 +/- 2,5

En conditions silencieuses, la concentration en oxygène dissous mesurée est plus élevée que celles sous Ultraturrax® ou sous US BF. Les ultrasons ne permettent pas d'augmenter la concentration en oxygène dissous dans le milieu réactionnel. Cette observation n'est pas surprenante puisque les ultrasons sont connus pour dégazer les milieux réactionnels, et cette tendance a été observée précédemment pour l'oxydation aérobie des alcools (Figure 68, bullage de O₂, p 137).

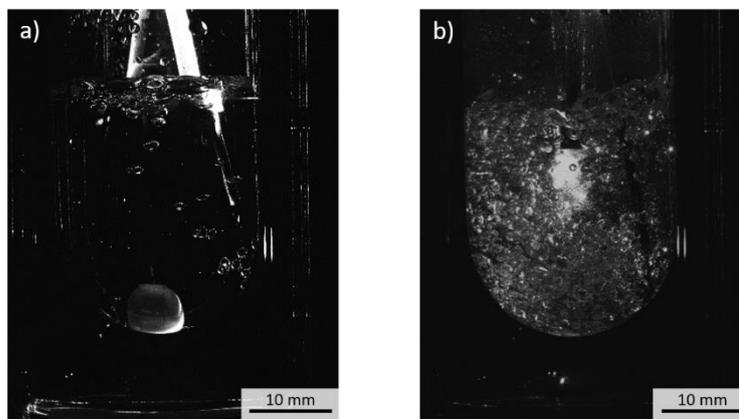
Pour expliquer les différences de vitesses initiales de conversion, nous nous sommes intéressés à la surface spécifique de contact entre la phase liquide et la phase gazeuse en conditions silencieuses, sous ultrasons de haute et de basse fréquences et sous Ultraturrax®. Des photographies ont été réalisées à l'aide d'une caméra haute résolution.

Comme présenté au [Chapitre V](#), la méthode photographique que nous avons utilisée a permis de comparer les photos obtenues en présence des différentes techniques d'activation.

La photographie obtenue à partir de l'expérience réalisée sous Ultraturrax® montre un nombre de bulles plus important que celle obtenue à partir de l'expérience obtenue sous US BF. Nous avons donc émis l'hypothèse que si le nombre de bulles est plus important sous Ultraturrax® et que ces bulles sont de tailles identiques ou plus faibles, la surface spécifique de contact gaz-liquide est plus importante.

Grâce à la méthode photographique que nous avons utilisée, le nombre de bulles présentes dans le milieu réactionnel et la surface spécifique totale de contact gaz-liquide ont pu être comparés sous conditions silencieuses et ultrasonores de basse fréquence (Tableau 17).

Tableau 17 : Nombre de bulles présent dans le milieu réactionnel et surface spécifique de contact entre la phase liquide et la phase gazeuse obtenus a) en conditions silencieuses (650 rpm) et b) sous US BF (20 kHz – 0,20 W.mL⁻¹). (Conditions expérimentales : 20 mL de MeCN à 25 °C sous bullage de O₂ (50 mol.min⁻¹)).



	Conditions silencieuses (650 rpm)	US BF (20 kHz – 0,20 W.mL ⁻¹)
Vitesse initiale de conversion de l'octanal (x 10 ⁻³ mol.L ⁻¹ .min ⁻¹)	12	32
Nombre total de bulles par image	40	264
Surface totale des bulles par image	57,15	168,82

En conditions silencieuses, les bulles de O₂ dans MeCN sont de forme d'ellipsoïde et suivent la rotation générée par l'agitation magnétique. Sous US BF, les bulles sont également de forme ellipsoïde, elles sont plus nombreuses qu'en conditions silencieuses et elles sont réparties dans tout le milieu réactionnel. Le nombre de bulles est multiplié par six sous US BF par rapport aux conditions silencieuses, conduisant à une importante augmentation de la surface spécifique de contact entre la phase liquide et la phase gazeuse par trois sous US BF comparé à l'agitation magnétique.

L'augmentation de la vitesse initiale de conversion de l'octanal sous US BF par rapport aux conditions silencieuses peut donc être expliquée par l'augmentation de la surface spécifique de contact entre la phase liquide et la phase gazeuse.

III.2. Influence du mode d'agitation ou d'activation sur la formation et la décomposition des peracides

Dans la [section II.1.b.](#), l'augmentation de la température dans le milieu réactionnel a pour conséquence de diminuer la quantité d'acide peroctanoïque présent en solution. Les quantités d'acide peroctanoïque obtenues en conditions silencieuses ont été comparées à

celles obtenues en conditions ultrasonores de haute et de basse fréquences et sous Ultraturrax® à différentes températures (Figure 81).

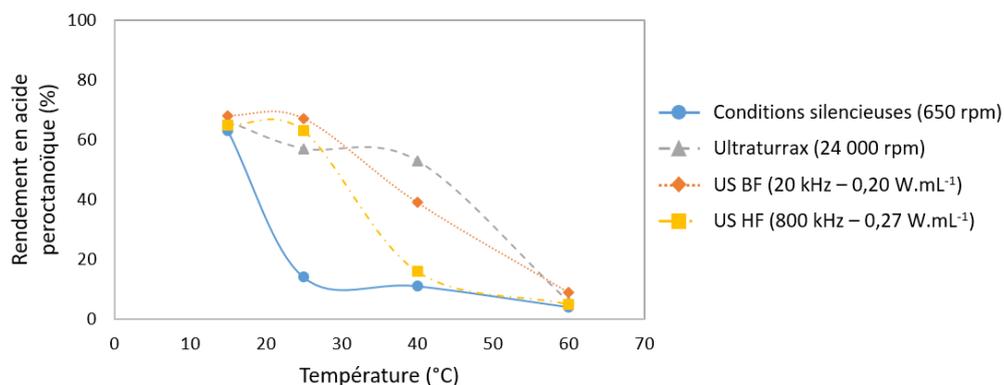


Figure 81 : Rendement en acide peroctanoïque en fonction de la température en conditions silencieuses (650 rpm) et ultrasonores de basse fréquence (20 kHz – 0,20 W.mL⁻¹) et de haute fréquence (800 kHz – 0,27 W.mL⁻¹) et sous Ultraturrax® (24 000 rpm) à 68% de conversion de l'octanal. (Conditions expérimentales : 0,9 M d'octanal et Mn(acac)₃ (100 ppm) dans MeCN sous flux de O₂ (50 mL.min⁻¹) après 1 h de réaction.

À 15 °C, le rendement en acide peroctanoïque dans le milieu réactionnel est élevé. À cette température, l'octanal est converti en acide peroctanoïque qui se décompose très lentement en acide octanoïque (Tableau 18, Entrée 1). À 25 °C, le rendement en acide peroctanoïque détecté en solution en conditions silencieuses est faible (5%) comparé au rendement obtenu en conditions ultrasonores de haute et basse fréquences et sous Ultraturrax® (55 – 65%). À cette température, la différence de rendement en peracide s'explique par la vitesse initiale de formation de l'acide peroctanoïque qui est très élevée en conditions ultrasonores de haute et basse fréquences et sous Ultraturrax® (Tableau 18, Entrée 2). De plus, en conditions silencieuses, la vitesse initiale de décomposition de l'acide peroctanoïque est comparable à celle de formation du peracide expliquant la faible concentration de peracide détectée. Néanmoins, à partir de 25 °C, la concentration en peracide diminue avec l'augmentation de la température. À 60 °C, cette concentration en acide peroctanoïque est similaire à celle observée en conditions silencieuses, quelle que soit la technique d'activation utilisée.

Le Tableau 18 montre les vitesses initiales de formation et de décomposition de l'acide peroctanoïque à différentes températures et en fonction de la méthode d'activation utilisée.

Tableau 18 : Vitesse initiale de formation et de décomposition de l'acide peroctanoïque à différentes températures en conditions silencieuses (650 rpm) et ultrasonores de basse fréquence (20 kHz – 0,20 W.mL⁻¹) et de haute fréquence (800 kHz – 0,27 W.mL⁻¹) et sous Ultraturrax® (24 000 rpm). (Conditions expérimentales : 0,9 M d'octanal et Mn(acac)₃ (100 ppm) dans MeCN sous flux de O₂ (50 mL.min⁻¹) après 1 h de réaction.

Entrée	T(°C)	Conditions silencieuses 650 rpm		Ultraturrax® 24 000 rpm		US BF 20 kHz 0,20 W.mL ⁻¹		US HF 800 kHz 0,27 W.mL ⁻¹	
		1* (x 10 ⁻³ M.min ⁻¹)	2** (x 10 ⁻³ M.min ⁻¹)	1* (x 10 ⁻³ M.min ⁻¹)	2** (x 10 ⁻³ M.min ⁻¹)	1* (x 10 ⁻³ M.min ⁻¹)	2** (x 10 ⁻³ M.min ⁻¹)	1* (x 10 ⁻³ M.min ⁻¹)	2** (x 10 ⁻³ M.min ⁻¹)
1	15	10,3	2,7	14,9	-	19,2	-	9,3	-
2	25	3	3,2	25,7	3,4	29,8	4,8	9,7	-
3	40	2,3	4,1	52,5	15,8	17,2	13,8	3,2	4,2
4	60	0,8	1,7	6,2	5	9,2	6,2	1,4	1,2

*1 vitesse de formation de l'acide peroctanoïque (x 10⁻³ mol.L⁻¹.min⁻¹)
**2 vitesse de décomposition de l'acide peroctanoïque (x 10⁻³ mol.L⁻¹.min⁻¹)
- la vitesse ne peut pas être calculée

À 15 °C et quelle que soit la méthode d'activation, la vitesse initiale de formation de l'acide peroctanoïque est supérieure à la vitesse initiale de décomposition du peracide. En conditions silencieuses, la vitesse initiale de formation de l'acide peroctanoïque diminue avec l'augmentation de la température. À partir de 25 °C et en conditions silencieuses, la vitesse initiale de décomposition de l'acide peroctanoïque est comparable puis supérieure à la vitesse initiale de formation du peracide. Sous Ultraturrax®, la vitesse initiale de formation de l'acide peroctanoïque est supérieure à la vitesse initiale de décomposition du peracide quelle que soit la température. Les vitesses initiales de formation et de décomposition du peracide augmentent jusqu'à 40 °C puis elles diminuent à 60 °C. L'écart entre la vitesse de formation et la vitesse de décomposition augmente jusqu'à 40 °C puis cet écart diminue lorsque la température atteint 60 °C. Sous US BF, la vitesse initiale de formation du peracide augmente jusqu'à 25 °C puis elle diminue avec l'augmentation de la température. Pour la vitesse de décomposition du peracide, elle augmente jusqu'à 40 °C puis elle diminue au-delà de cette température. Avec cette méthode d'activation, l'écart entre la vitesse initiale de formation et la vitesse initiale de décomposition du peracide diminue avec l'augmentation de la température. Sous US HF, les vitesses initiales de formation de l'acide peroctanoïque sont proches lorsque la température est fixée à 15 et à 25 °C. Au-delà de 25 °C, la vitesse initiale de formation diminue avec l'augmentation de la température. Les vitesses initiales de

décomposition du peracide n'ont pas pu être déterminées à 15 et 25 °C, puisque la totalité de l'aldéhyde est converti en peracide correspondant qui ne se décompose pas. À partir de 40 °C, l'acide peroctanoïque se décompose en acide octanoïque et la vitesse initiale de décomposition du peracide diminue avec l'augmentation de la température.

Les vitesses initiales de formation de l'acide peroctanoïque élevées sous US BF et sous Ultraturax® sont expliquées par des vitesses initiales de conversion élevées observées avec ces méthodes d'activation. Jusqu'à 25 °C, la température n'est pas suffisante pour contribuer à la décomposition de l'acide peroctanoïque accumulé dans le milieu réactionnel. À partir de 40 °C et sous US BF, la température contribue à la décomposition de l'acide peroctanoïque en acide octanoïque, conduisant à une diminution de la concentration en peracide. Sous activation par Ultraturax® et à 40 °C, la vitesse initiale de formation du peracide est élevée comparée à la vitesse initiale de décomposition, qui est proche de celle observée sous US BF. Cet écart entre les vitesses initiales de formation et de décomposition du peracide conduit à une plus grande accumulation de l'acide peroctanoïque dans le milieu sous Ultraturax® que sous US BF, donc à 40 °C et sous Ultraturax® la température n'est pas suffisante pour aider efficacement à la décomposition du peracide.

À 15 °C et quelle que soit la méthode d'activation utilisée, l'acide peroctanoïque est accumulé dans le milieu réactionnel. À partir de 25 °C, le plus faible écart entre les vitesses initiales de formation et de décomposition de l'acide peroctanoïque est toujours observé en conditions silencieuses. Malgré l'augmentation de la vitesse initiale de conversion de l'octanal et donc de la vitesse initiale de formation de l'acide peroctanoïque sous Ultraturax® et sous US BF, les effets de la cavitation ne sont pas suffisants pour décomposer efficacement le peracide.

Les profils cinétiques sous Ultraturax® et sous US BF étant proches, les résultats obtenus avec ces deux méthodes d'activation ont été comparés pour comprendre le rôle des ultrasons de basse fréquence sur la réaction d'oxydation aérobie de l'octanal.

III.3. Apport des US BF sur la réaction d'oxydation aérobie de l'octanal

Dans les conditions réactionnelles optimisées dans nos travaux, l'Ultraturrax® conduit à de la cavitation hydrodynamique qui ne génère pas de radicaux lors de l'implosion des bulles de cavitation mais qui est à l'origine d'effets physiques tels que fragmentation des particules ou encore l'émulsification des milieux hétérogènes des mélanges grâce au microstreaming [268]. Ainsi, la comparaison des résultats obtenus sous Ultraturrax® et sous US BF permet de conclure que les US BF ont un rôle principalement physique lors de la réaction étudiée.

En effet, même si la pente des droites des vitesses initiales de conversion de l'octanal en fonction de la température ne sont pas identiques sous US BF et sous Ultraturrax® elles sont néanmoins proches (Figure 82), $1,1152 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}.\text{°C}^{-1}$ et $1,4913 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}.\text{°C}^{-1}$ respectivement. Ceci permet de dire que le rôle des US BF est, pour la conversion de l'octanal dans les conditions étudiées, principalement d'ordre physique.

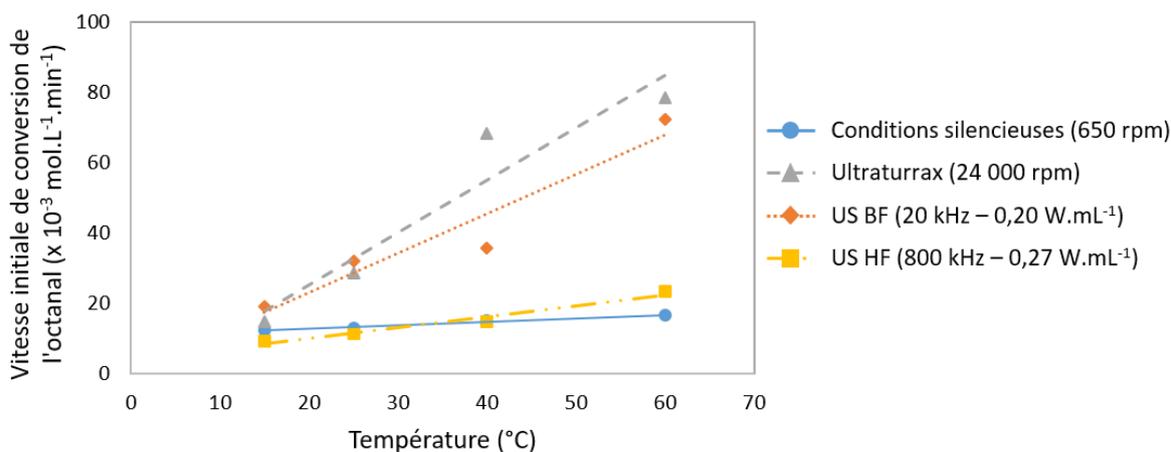


Figure 82 : Comparaison des vitesses initiales de conversion de l'octanal obtenues en conditions silencieuses (650 rpm), sous US BF (20 kHz - 0,20 W.mL⁻¹), sous US HF (800 kHz - 0,27 W.mL⁻¹) et sous Ultraturrax® (24 000 rpm). (Conditions expérimentales : 0,9 M d'octanal et 100 ppm de Mn(acac)₃ dans MeCN sous bullage de O₂ (50 mol.min⁻¹) et irradié ou agité pendant 1 h).

De plus, les photographies du milieu réactionnel montrent que les US BF et l'Ultraturrax® conduisent à une augmentation de la surface spécifique de contact entre la phase liquide et la phase gazeuse comparé aux conditions silencieuses ; ceci permet

d'améliorer la disponibilité de O₂ à l'interface entre la phase gazeuse et la phase liquide et donc d'augmenter la vitesse initiale de conversion de l'octanal.

Dans les conditions réactionnelles utilisés, les ultrasons ne permettent pas un meilleur transfert de masse mais améliore la disponibilité de l'oxygène ce qui permet l'augmentation de la vitesse initiale de conversion de l'octanal. Notre seconde hypothèse était que les ultrasons pouvaient cliver la liaison O–O du peracide pour former sélectivement l'acide carboxylique. En effet, la liaison O–O est une liaison faible qui peut se cliver facilement [316,317]. Son énergie de dissociation est de 21,5 kcal.mol⁻¹ pour les peracides aliphatiques. En solution aqueuse, les ultrasons conduisent à la formation d'espèces radicalaires HO• par clivage homolytique de la liaison O–H de l'eau [212,258,262]. L'énergie de dissociation requise pour rompre cette liaison est de 101,4 kcal.mol⁻¹ [318]. Pourtant, l'hypothèse selon laquelle la liaison O–O de l'acide peroctanoïque pouvait être rompue sous US n'a pas été confirmée. En effet, le Tableau 18 montre qu'à 25 °C les ultrasons ne permettent pas de décomposer efficacement des peracides.

Les rendements et les sélectivités en acide octanoïque ont alors été comparés à différentes températures sous Ultraturrax® et sous US BF à 68% de conversion en octanal (Figure 83).

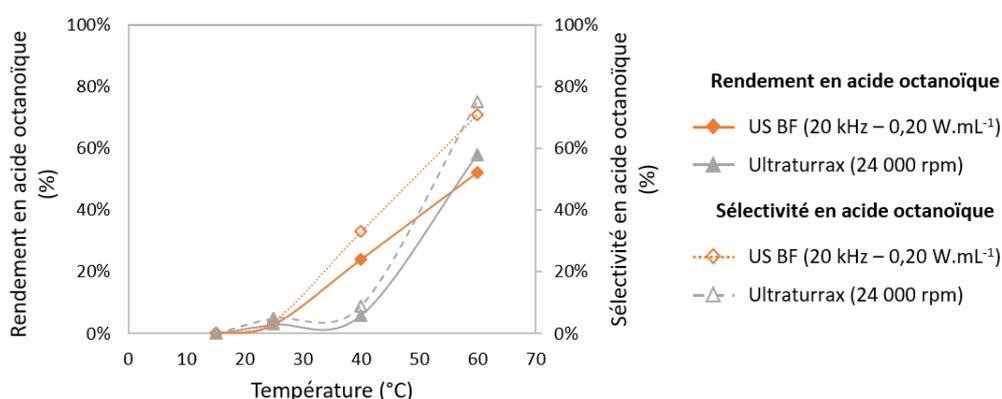


Figure 83 : Comparaison des rendements et des sélectivités obtenus à 68% de conversion en octanal pour la réaction d'oxydation aérobie de l'octanal sous US BF (20 kHz – 0,20 W.mL⁻¹) et sous Ultraturrax (24 000 rpm). (Conditions expérimentales : 0,9 M d'octanal et 100 ppm de Mn(acac)₃ dans MeCN sous bullage de O₂ (50 mol.min⁻¹) et irradié ou agité pendant 1 h).

Les courbes montrent que les rendements en acide octanoïque mais aussi les sélectivités de la réaction d'oxydation aérobie de l'octanal pour former l'acide octanoïque

sont proches de zéro jusqu'à 25 °C sous US BF et jusqu'à 40 °C sous Ultraturrax®. L'augmentation de la température au-delà de 25 °C sous US BF et 40 °C sous Ultraturrax® conduit à une augmentation du rendement en acide octanoïque et de la sélectivité de la réaction pour la formation de l'acide octanoïque avec les deux méthodes d'activation. Ces résultats montrent que les effets des US BF ne sont pas totalement identiques à ceux de l'Ultraturrax®. En effet, les cavitations acoustique et hydrodynamique ont des effets chimiques et mécaniques globalement semblables ; l'amplitude est néanmoins différente, probablement à cause du nombre de bulles actives générées plus élevé dans le cas de la cavitation acoustique. [319]

Malgré le faible impact des ultrasons et de l'Ultraturrax® sur la décomposition des peracides, nous avons optimisé les conditions réactionnelles sous ultrasons de basse fréquence puisque cette technique d'activation consomme moins d'énergie que l'Ultraturrax® pour effectuer la réaction en 1 h à 25 °C, avec 907 kJ contre 1249 kJ consommés respectivement.

III.4. Optimisation de la réaction sous ultrasons de basse fréquence

Nous avons tout d'abord étudié l'influence de la charge catalytique sous irradiation ultrasonore de basse fréquence à 25 °C et en présence de thermorégulation.

III.4.a. Étude de la charge catalytique

Les ultrasons étant parfois utilisés pour remplacer les catalyseurs par transfert de phase pour augmenter la surface de contact à l'interface entre les différentes phases [320–322] nous avons étudié l'influence de la charge catalytique sur la réaction d'oxydation aérobie de l'octanal en présence d'ultrasons de basse fréquence (Figure 84).

En absence de catalyseur, les ultrasons de basses fréquences ne permettent pas d'initier la réaction. S'il y a formation de radicaux sous ultrasons, ceux-ci n'interviennent pas dans l'initiation de la réaction d'oxydation aérobie des aldéhydes.

Dès l'ajout de 50 ppm de catalyseur dans le milieu réactionnel, la vitesse initiale de conversion de l'octanal augmente fortement puis la pente de la courbe des vitesses initiales

de conversion de l'octanal en fonction de la charge catalytique diminue au-delà de cette charge catalytique.

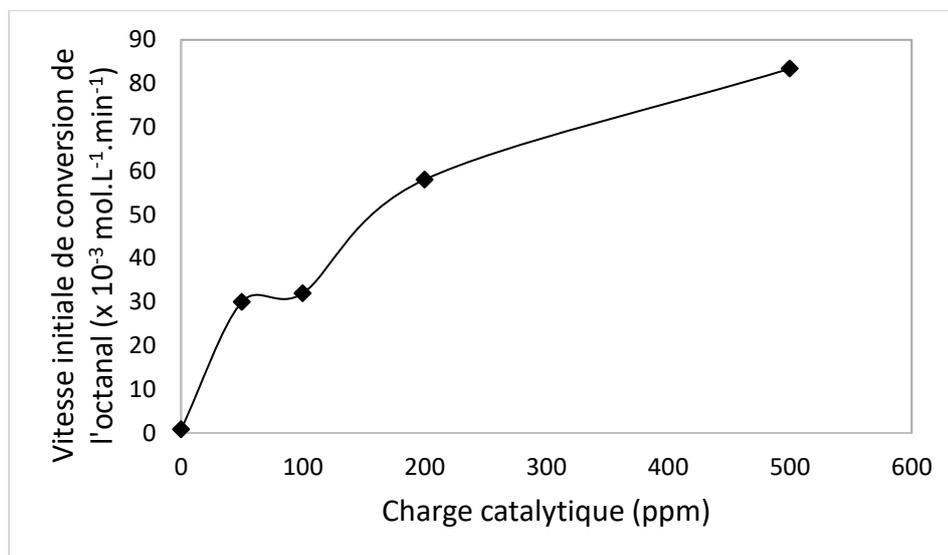


Figure 84 : Vitesse initiale de conversion de l'octanal en fonction de la charge catalytique sous irradiation ultrasonore de basse fréquence (20 kHz - $P_{ac.vol} = 0,20 \text{ W.mL}^{-1}$). (Conditions expérimentales : 0,9 M d'octanal et $\text{Mn}(\text{acac})_3$ (x ppm) dans MeCN sous bullage de O_2 bullé (50 mol.min^{-1}) et irradié pendant 1 h à 25 °C).

L'influence de la charge catalytique a ensuite été étudiée sur les vitesses de formation et de décomposition de l'acide peroctanoïque (Figure 85).

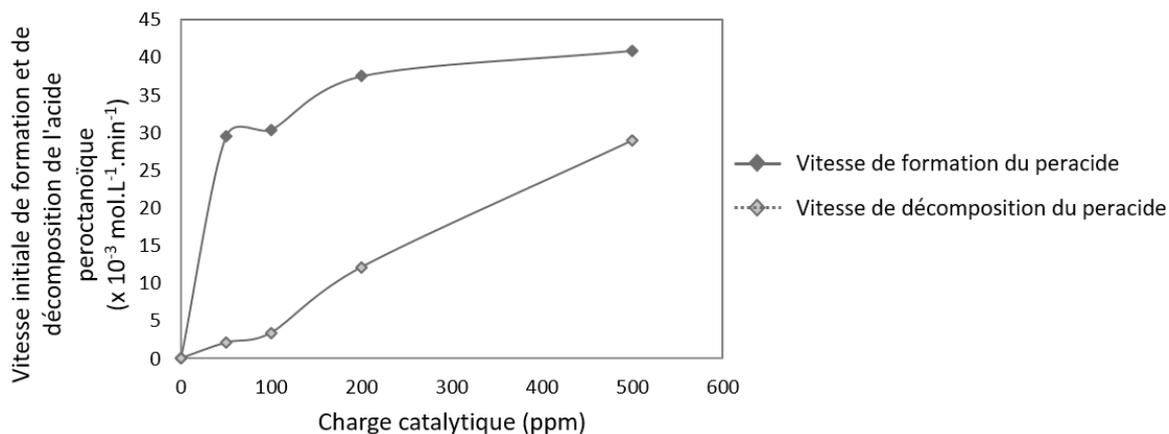


Figure 85 : Vitesses initiales de formation et de décomposition de l'acide peroctanoïque en fonction de la charge catalytique sous irradiation ultrasonore de basse fréquence (20 kHz - $P_{ac.vol} = 0,20 \text{ W.mL}^{-1}$). (Conditions expérimentales : 0,9 M d'octanal et $\text{Mn}(\text{acac})_3$ (x ppm) dans MeCN sous bullage de O_2 bullé (50 mol.min^{-1}) et irradié pendant 1 h à 25 °C).

L'augmentation de la charge catalytique conduit à une augmentation de la vitesse initiale de formation de l'acide peroctanoïque et de la vitesse initiale de décomposition. Avec

l'augmentation de la charge catalytique, la différence entre les vitesses initiales de formation et de décomposition de l'acide peroctanoïque diminue ; ainsi, entre 50 et 200 ppm de catalyseur la concentration en peracide détecté à isoconversion diminue alors que le rendement en acide octanoïque et la sélectivité de la réaction augmentent. De plus, le temps de réaction nécessaire pour atteindre 90% de conversion diminue avec l'augmentation de la charge catalytique (Tableau 19).

Tableau 19 : Rendement en acide peroctanoïque et en acide octanoïque et sélectivité de la réaction d'oxydation aérobie des aldéhydes à 90% de conversion en octanal en fonction de la charge catalytique sous US BF (20 kHz - $P_{ac.vol} = 0,20 \text{ W.mL}^{-1}$). (Conditions expérimentales : 0,9 M d'octanal et $\text{Mn}(\text{acac})_3$ (x ppm) dans MeCN sous bullage de O_2 (50 mol.min⁻¹) et irradié à 25 °C).

Charge catalytique (ppm)	50	100	200	500
Rendement en peracide (%)	55	42	15	45
Rendement en acide octanoïque (%)	30	36	73	43
Sélectivité (%)	34	39	82	47
Temps de réaction (min)	60	50	30	10

À 500 ppm, la vitesse initiale de conversion et la vitesse initiale de formation de l'acide peroctanoïque sont élevées. En seulement 10 min, l'octanal est converti à 90% principalement en acide peroctanoïque qui n'a pas pu être encore décomposé en acide octanoïque.

Comparées aux conditions silencieuses, les US BF accélèrent la réaction de conversion de l'octanal (Figure 82), néanmoins une concentration élevée de peracide est accumulée dans le milieu (Figure 81). Ceci pose un problème de sécurité car ces composés sont potentiellement explosifs. En comparant les différents résultats obtenus avec les différentes méthodes d'activation en fonction de la charge catalytique, nous avons montré que la charge catalytique influe fortement sur la décomposition des peracides. Pour faciliter la décomposition des peracides, nous avons pu constater, en [section III.2.](#), que la température avait également un impact sur la dégradation des peracides.

III.4.b. Réaction d'oxydation aérobie de l'octanal en absence de thermorégulation sous US BF

Nous avons ensuite effectué la réaction d'oxydation aérobie de l'octanal sous US BF avec une charge catalytique fixée à 100 ppm pour étudier la décomposition des peracides en absence de thermorégulation (Figure 86). En effet, à 100 ppm, les rendements en acide octanoïque et en acide peroctanoïque sont très proches à 25°C, 36% et 42% respectivement (Tableau 19).

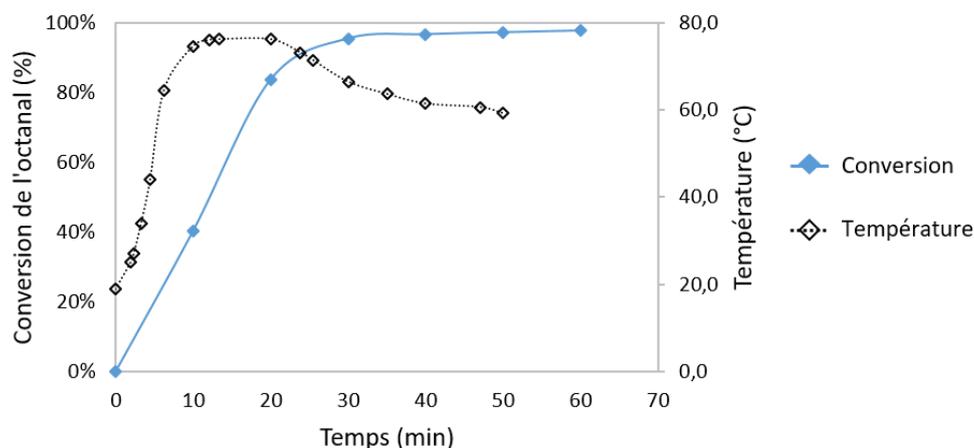


Figure 86 : Suivi de la conversion de l'octanal et de la température en fonction du temps de la réaction d'oxydation aérobie de l'octanal en absence de thermorégulation sous US BF (20 kHz – 0,20 W.mL⁻¹). (Conditions expérimentales : 0,9 M d'octanal et 100 ppm de Mn(acac)₃ dans MeCN sous bullage de O₂ (50 mol.min⁻¹) et irradié pendant 1 h).

Sous US BF et en absence de thermorégulation, la température au sein du milieu réactionnel augmente de 20 °C jusqu'à 76 °C en seulement 10 min, puis reste constante pendant une dizaine de minutes avant de décroître progressivement jusqu'à 60 °C. Le début de cette décroissance de température correspond à la fin de la conversion de l'octanal, lorsque l'aldéhyde est converti à plus de 85%.

Dans les conditions d'études décrites en Figure 86, la vitesse initiale de conversion de l'octanal est de 32 mol.L⁻¹.min⁻¹. À cette vitesse, l'octanal est converti à 95% en 30 min de réaction et 98% en 1 h. En l'absence de thermorégulation et après 1 h d'irradiation ultrasonore, 88% d'acide octanoïque sont obtenus avec une sélectivité de 90%. De plus, le rendement maximal d'acide peroctanoïque qui a été détecté dans le mélange réactionnel est de 3%, ce qui est plus faible qu'en conditions silencieuses, 11%.

III.4.c. Comparaison de la réaction d'oxydation aérobie de l'octanal sous US BF et en conditions silencieuses en absence de thermorégulation

La réaction d'oxydation aérobie des aldéhydes a été effectuée sans thermorégulation en conditions silencieuses et sous US BF (Figure 87).

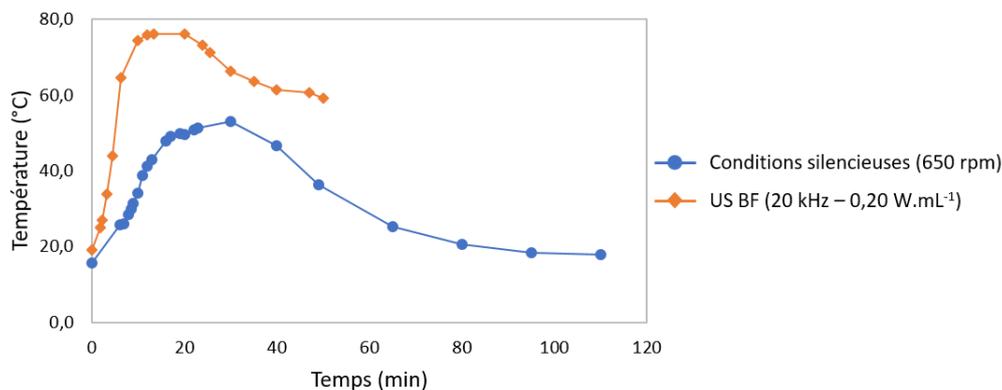


Figure 87 : Comparaison des profils de températures de la réaction d'oxydation aérobie obtenues en conditions silencieuses (650 rpm) et sous US BF (20 kHz – 0,20 W.mL⁻¹) en l'absence de thermorégulation. (Conditions expérimentales : 0,9 M d'octanal et 100 ppm de Mn(acac)₃ dans MeCN sous bullage de O₂ (50 mol.min⁻¹)).

Les profils de températures sont différents en fonction de la méthode d'activation utilisée. En absence de thermorégulation, l'augmentation de la température dans le milieu réactionnel est plus faible en conditions silencieuses que sous US BF. En effet, en conditions silencieuses le milieu réactionnel gagne 37 °C alors qu'il gagne 57 °C sous US BF, soit 20 °C de différence. En absence de thermorégulation, les ultrasons apportent donc de l'énergie thermique au milieu réactionnel. Dans ces conditions expérimentales, d'excellents taux de conversion, supérieurs à 97%, et d'excellentes sélectivités, supérieures à 88% ont été obtenus (Tableau 20).

Tableau 20 : Comparaison de l'oxydation aérobie de l'octanal à isoconversion de 97% en octanal en conditions silencieuses (650 rpm) et sous US BF (20 kHz – 0,20 W.mL⁻¹). (Conditions expérimentales : 0,9 M d'octanal et 100 ppm de Mn(acac)₃ dans MeCN sous bullage de O₂ (50 mol.min⁻¹)).

	Conditions silencieuses (650 rpm)	US BF (20 kHz – 0,20 W.mL ⁻¹)
Vitesse initiale de conversion de l'octanal (x 10 ⁻³ mol.L ⁻¹ .min ⁻¹)	24	36
Rendement en acide octanoïque (%)	84	88
Sélectivité en acide octanoïque (%)	88	90
Temps de réaction pour atteindre l'isoconversion de 97% en octanal (min)	50	40

La vitesse initiale de conversion de l'octanal est plus élevée sous US BF qu'en conditions silencieuses. Ceci peut être attribué à la plus grande interface gaz-liquide mesurée sous US BF. En moins d'1 h de réaction, le taux de conversion de l'octanal et la sélectivité de la réaction sont identiques en conditions silencieuses et sous US BF. Cependant en conditions silencieuses, le rendement maximal en acide peroctanoïque au cours de la réaction est de 11% alors qu'elle est seulement de 3% sous US BF. Ceci peut s'expliquer par les profils thermiques différents obtenus pour la réaction d'oxydation aérobie de l'octanal en conditions silencieuses et sous US BF. En effet, sous US BF la température maximale atteinte est supérieure à 69 °C correspondant à la température de décomposition de l'acide peroctanoïque [316] ; ainsi le peracide est plus facilement décomposé lorsque la réaction est réalisée sous US BF.

III.5. Conclusions

Les conditions réactionnelles qui ont été développées dans ce travail ont permis de confirmer que la réaction d'oxydation aérobie de l'octanal passe par la formation de l'acide peroctanoïque qui se décompose pour former le produit désiré, l'acide octanoïque (Figure 88).

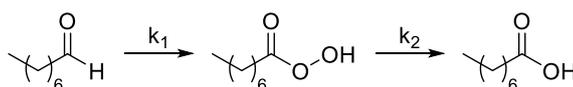


Figure 88 : Les différentes étapes de l'oxydation de l'octanal via le passage par l'acide peroctanoïque. k_1 et k_2 sont des constantes de vitesse qui représentent respectivement la conversion de l'octanal en acide peroctanoïque et la décomposition de l'acide peroctanoïque en acide octanoïque.

En conditions silencieuses, nous avons montré que la constante de la vitesse de conversion de l'octanal, k_1 , est inférieure à la constante de vitesse de décomposition de l'acide peroctanoïque, k_2 . Ainsi, la vitesse de réaction globale de l'oxydation aérobie de l'octanal en acide octanoïque est limitée par la conversion de l'octanal en raison de la faible disponibilité en oxygène. La charge catalytique et la température ont un effet significatif sur la constante de vitesse k_2 . En effet, à faible charge catalytique, 25 ppm, ou à faible température, 15 °C, la constante de vitesse k_2 devient inférieure à la constante de vitesse k_1 . Ainsi, dans ces conditions la vitesse de réaction globale de l'oxydation aérobie de l'octanal en acide octanoïque est limitée par la décomposition de l'acide peroctanoïque en acide octanoïque.

En conditions ultrasonores de basse fréquence (20 kHz – 0,20 W.mL⁻¹), l'augmentation de la charge catalytique conduit à une augmentation de la vitesse initiale de conversion de l'octanal. Nous avons pu montrer que la surface spécifique de contact entre la phase liquide et la phase gazeuse est plus grande sous US BF qu'en conditions silencieuses. Ainsi, l'utilisation des US BF conduit à une augmentation de la constante de vitesse k_1 . L'augmentation de la vitesse initiale de conversion de l'octanal conduit à une augmentation de la vitesse initiale de formation de l'acide peroctanoïque. Mais la vitesse initiale de décomposition de l'acide peroctanoïque n'augmente que faiblement avec l'augmentation de la charge catalytique. Le peracide s'accumule alors dans le milieu réactionnel. Face à cette accumulation de l'acide peroctanoïque, l'étape limitante de la réaction d'oxydation aérobie de l'octanal ne semble plus être la disponibilité de O₂ mais la décomposition du peracide. En effet, sous US BF, la constante de vitesse k_1 devient supérieure à la constante de vitesse k_2 .

Pour faciliter la décomposition de l'acide peroctanoïque, la réaction d'oxydation aérobie de l'octanal peut être effectuée à des températures supérieures à la température ambiante. Lorsque la réaction est effectuée en absence de thermorégulation, son exothermie conduit à une décomposition rapide de l'acide peroctanoïque en acide octanoïque et à une augmentation de la sélectivité qui passe de 82% lorsqu'elle est thermorégulée à 25 °C à 90% que lorsqu'elle ne l'est pas.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Depuis le 1^{er} janvier 2019, l'utilisation et la vente de produits phytosanitaires aux particuliers sont interdites à l'exception de produits de biocontrôle, de produits considérés comme étant à faible risque et de produits utilisés en agriculture biologique. Dans ce contexte, l'écologie chimique se révèle être une bonne alternative pour lutter efficacement et sélectivement contre les insectes ravageurs. Dans ce contexte, des pièges à phéromones ont été mis en place pour lutter contre ces insectes ravageurs. Cependant, peu de travaux concernant la synthèse de phéromones d'insectes ravageurs sont disponibles dans la littérature et généralement, ces synthèses sont peu respectueuses de l'environnement. De plus, certains insectes sécrètent des phéromones à longues chaînes carbonées aliphatiques dont la synthèse reste encore un challenge. En effet, les réactions de formation de double liaison décrites dans la littérature sont développées avec des substrats possédant des groupements électroattracteurs ou des doubles liaisons conjuguées ce qui rend difficile la transposition des conditions réactionnelles développées sur des substrats à longues chaînes carbonées aliphatiques ne possédant ni double liaison conjuguée ni groupement électroattracteur.

Aussi, ces travaux de thèse décrivent le développement de méthodes d'oxydation d'alcools et d'aldéhydes linéaires plus respectueuses de l'environnement, qui peuvent être incluses dans les voies de synthèses de phéromones les rendant ainsi plus respectueuses de l'environnement. En effet, les oxydants utilisés dans ces voies de synthèse sont généralement dangereux pour l'Homme et l'environnement.

La réaction de Wittig a été investiguée pour la synthèse de l'hexadéc-11-èn-1-ol comme précurseur de phéromone de la pyrale du buis mais ne s'est pas révélée efficace. En effet, l'ylure de phosphonium, intermédiaire réactionnel, semble se stabiliser dans les conditions réactionnelles qui ont été étudiées sur la base de résultats de la littérature [46]. De ce fait, l'ylure de phosphonium ne réagit pas avec le pentanal et ainsi l'alcène désiré n'est pas formé. De même, le couplage de Sonogashira a été étudié pour la synthèse de l'hexadéc-11-yn-1-ol mais ne s'est pas révélée efficace. La synthèse de l'hexadéc-11-èn-1-ol pourrait être réalisée *via* l'utilisation d'un alcynure et d'un composé bromé pour former l'hexadéc-11-yn-1-

ol qui serait ensuite réduit en alcène de configuration (*Z*) ou (*E*). Le développement de conditions d'hydrogénation sélectives et respectueuses de l'environnement serait un challenge. Une fois le (*Z*) ou (*E*)-hexadéc-11-èn-1-ol obtenu, il pourra être oxydé en aldéhyde correspondant.

Le potentiel des ultrasons de basse fréquence, 20 kHz, a été testée sur la réaction d'oxydation aérobie d'alcools aliphatiques d'après des conditions réactionnelles développées par Stahl, Hoover *et coll.* [74]. Ces travaux ont montré l'impact des ultrasons sur la fragmentation et la dispersion des bulles de O₂ lorsque ce gaz est introduit en continu dans le milieu réactionnel. Sous US BF, la surface spécifique de contact gaz-liquide est plus importante que celle observée en conditions silencieuses. Néanmoins, cette plus grande surface spécifique ne permet pas d'améliorer la cinétique de réaction sous US BF. Il serait intéressant de développer des analyses *in situ*, IR ou RPE, lors de la réaction d'oxydation aérobie des alcools aliphatiques en conditions silencieuses et ultrasonores pour comprendre l'action des ultrasons sur la suroxydation de l'aldéhyde en acide carboxylique. Ces analyses permettraient également de comprendre le rôle des US HF sur la diminution de la vitesse initiale de conversion de l'alcool en aldéhyde.

Dans le cas de l'oxydation aérobie des aldéhydes aliphatiques, les conditions réactionnelles ont été optimisées en conditions silencieuses pour limiter l'impact du transfert de masse de l'oxygène moléculaire sur la réaction. Une méthode de dosage des peracides a été développée et la concentration de l'acide peroctanoïque, intermédiaire de la réaction d'oxydation aérobie de l'octanal, a pu être suivie au cours du temps. Le suivi des concentrations en octanal et en acide peroctanoïque a permis de comparer les vitesses initiales de conversion de l'octanal, de formation et de décomposition du peracide en fonction des différentes méthodes d'activation. Bien que sous US BF la vitesse initiale de conversion de l'octanal est augmentée comparée à celle obtenue en conditions silencieuses, l'écart entre la vitesse initiale de formation et la vitesse initiale de décomposition de l'acide peroctanoïque est toujours plus élevé sous US BF, conduisant à de plus grandes concentrations en peracide dans le milieu réactionnel sous US BF qu'en conditions silencieuses. En absence de thermorégulation, l'importante augmentation de la température induite par l'exothermie de la réaction et l'irradiation ultrasonore conduit à l'accélération de la décomposition de l'acide peroctanoïque en acide octanoïque permettant d'atteindre une sélectivité de 90% et une

conversion de 97% en 40 min sous US BF contre 50 min en conditions silencieuses. Néanmoins, cette faible diminution de temps de réaction sous US BF n'est pas suffisante pour rendre le procédé plus respectueux de l'environnement puisque moins d'énergie est consommée en conditions silencieuses, $28,8 \text{ kJ.h}^{-1}$, que sous US BF, $169,5 \text{ kJ.h}^{-1}$.

Des réacteurs de flux continu en microcanaux soumis aux ultrasons par contact direct ont été proposés dans la littérature.[300,304,305] Leur utilisation pourrait être intéressant pour la réaction d'oxydation aérobie des aldéhydes afin d'utiliser la synergie entre les ultrasons et les microcanaux pour augmenter la surface de contact gaz-liquide et exploiter les effets thermiques et physiques des ultrasons en des points stratégiques pour faciliter à la décomposition des peracides.

EXPERIMENTAL SECTION

EXPERIMENTAL SECTION

ES 1 - GENERAL DATA	185
ES 1.1 - CHEMICAL REAGENTS	185
ES 1.2 - APPARATUS ET ANALYSIS	185
ES 2 - CHARACTERIZATION OF ULTRASONIC EXPERIMENTAL SET-UP	186
ES 2.1 - ULTRASONIC DEVICES	186
ES 2.1.1 - <i>High frequency ultrasonic apparatus</i>	186
ES 2.1.2 - <i>Low frequency ultrasonic apparatus</i>	186
ES 2.2 - CALORIMETRIC MEASUREMENTS	187
ES 3 - DEVICES USED FOR REACTIONS UNDER SILENT CONDITIONS	187
ES 4 - KINETIC STUDIES OF AEROBIC OXIDATION OF ALCOHOLS	187
ES 4.1 - ALCOHOL OXIDATION UNDER SILENT CONDITIONS AND HYDRODYNAMIC CAVITATION: OCTANOL EXAMPLE	187
ES 4.2 - ALCOHOL OXIDATION UNDER ULTRASOUND: OCTANOL EXAMPLE	188
ES 4.2.1 - <i>Alcohol oxidation under high frequency ultrasound</i>	188
ES 4.2.2 - <i>Alcohol oxidation under low frequency ultrasound</i>	188
ES 4.3 - GC AND GC/MS ANALYSES	188
ES 4.4 - PRODUCTS CHARACTERIZATION	188
ES 5 - KINETIC STUDIES OF AEROBIC OXIDATION OF ALDEHYDE	189
ES 5.1 - GENERAL PROCEDURE FOR ALDEHYDE OXIDATION UNDER SILENT CONDITIONS AND UNDER HYDRODYNAMIC CAVITATION: OCTANAL EXAMPLE	189
ES 5.2 - ALDEHYDE OXIDATION UNDER ULTRASOUND: OCTANAL EXAMPLE	189
ES 5.2.1 - <i>Aldehyde oxidation under high frequency ultrasound</i>	189
ES 5.2.2 - <i>Aldehyde oxidation under low frequency ultrasound</i>	190
ES 5.3 - GC AND GC/MS ANALYSES	190
ES 5.4 - PRODUCTS CHARACTERIZATION	190
ES 6 - SYNTHESIS OF SEX PHEROMONES OF CYDALIMA PERSPECTALIS	190
ES 6.1 - SYNTHESIS OF TRIPHENYL(UNDECYL)PHOSPHONIUM BROMIDE	190
ES 6.2 - SYNTHESIS OF (Z)-11-HEXADECEN-1-OL FROM TRIPHENYL(UNDECYL)PHOSPHONIUM BROMIDE	191
ES 6.3 - SYNTHESIS OF 11-BROMO-1-UNDECANOL-TETRAHYDOPYRANYL ETHER	191
ES 6.4 - SYNTHESIS OF TRIPHENYL-(11-TETRAHYDOPYRANYLOXY-UNDECYL)-PHOSPHONIUM BROMIDE	191
ES 6.5 - SYNTHESIS OF TETRAHYDOPYRANYL ETHER OF (Z)-HEXADEC-11-EN-1-OL	191
ES 6.6 - PRODUCTS CHARACTERIZATION	192

I. General Data

I.1. Chemical reagents

All chemicals were used without further purification except pentanal (distillation). Octanal (98%), 2,2'-bipyridine (99+%), 11-bromoundecan-1-ol (97%), 3,4-dihydro-2*H*-pyran (99%), potassium carbonate (99%), triphenylphosphine (99%), sodium hydride (60% dispersion in mineral oil), pentanal (97%), sodium bicarbonate (99+%), cesium carbonate (99.5%), copper (I) iodide (98%), hex-1-yne (98%), allylpalladium chloride dimer (98%) and cyclohexanone (99.8%) were obtained from Acros. Octanol (99%), 10-bromodecan-1-ol (95%), dimethylsulfoxide (99+%) and methyl-paratolylsulfide (97%) were purchased from Alfa Aesar. Acetonitrile ($\geq 99.8\%$ HPLC grade) and heptane ($\geq 98\%$) were obtained from Fischer. Hydrogen chloride was obtained from Chimie-Plus. Dichloromethane ($\geq 99.8\%$ HPLC grade), diethyl ether ($\geq 99.8\%$ HPLC grade) and magnesium sulfate ($\geq 97\%$) were purchased from Honeywell. Tetrakis(acetonitrile)copper(I) triflate, (2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)oxy (98%), 1,3-bis-(1-adamantyl)imidazolium chloride (95%), N-methylimidazole and manganese(III) acetylacetonate were purchased from Sigma Aldrich. Molecular oxygen was purchased from Air Liquide.

I.2. Apparatus et analysis

Gas chromatography was performed on a CP-3800 gas chromatograph from Varian© using flame-ionization detector and equipped with an Agilent J&W DB-WAX UI capillary column (30 m, 0.32 mm, 0.25 μm). All analyses were undertaken with helium as carrier gas (24 mL/min) in split mode (split ratio: 1:40) and an injector and a detector both heated at 250 °C.

Gas chromatography was performed on a HP 6890 Series gas chromatograph from Hewlett Packard using a flame-ionization detector and equipped with an Optima-5MS Accent capillary column (dimethylpolysiloxane, 30 m x 0.25 mm x 0.25 μm) from Macherey Nagel. All analyses were undertaken with helium as carrier gas (24 mL/min) in split mode (split ratio: 1:40) and an injector and a detector both heated at 290 °C.

Mass spectra were recorded on a Agilent 5973 N Mass Selective Detector coupled to a Agilent 6890 GC and equipped with an Optima 5 capillary column (dimethylpolysiloxane 30 m x 0.32 mm x 0.25 μm) from Macherey-Nagel.

FTIR spectra were recorded on a Nicolet iS10 spectrometer from Thermo Scientific using a ATR diamond crystal: wave numbers are reported in cm^{-1} (ν_{max}).

Pictures of reaction media were obtained from high speed camera HiSense Zyla with high resolution (5.5 MP) and were processed with software Particle Image Velocimetry from Dantec Studio. The plane (2D) was defined by a light-sheet illuminating seeding particles. The laser was fire a light pulse every second, and the camera recorded one image of the particles with that small time delay between them. The pictures were analysed by the software Piximètre to extract size of radii of bubbles.

II. Characterization of ultrasonic experimental set-up

II.1. Ultrasonic devices

II.1.a. High frequency ultrasonic apparatus

The high frequency ultrasonic cup-horn system is made up of a jacketed Pyrex[®] reaction cell (internal diameter x height: 60 x 185 mm) equipped with a high frequency transducer consisting of a 800 kHz P1-89 ceramic (40 x 2.5 mm) (Saint Gobain Quartz, Nemours, France) bounded to a 3.5 mm-thick Pyrex disk. The resulting resonance frequency was 807 ± 1 kHz. A homemade 800 kHz generator was used to supply energy to the high frequency transducer. A Minichiller Huber cooling system (Offenburgh, Germany, Capacity = 2.6 L, circulating flow = 17 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$) was used for thermoregulated experiments. In presence of 50 mL of acetonitrile, the measured acoustic power is of $0.27 \text{ W}\cdot\text{mL}^{-1}$ for an electric power of 74 W.

II.1.b. Low frequency ultrasonic apparatus

Low frequency studies were undertaken with a S-250D Digital Sonifier[®] generator from Branson. The resonance frequency of the low frequency transducer was $19.95 \text{ kHz} \pm 0.1 \text{ kHz}$ (Branson, 3 mm in diameter tapered microtip probe). Cooling of the transducer was maintained by an air flow pressured at 1 bar during the experiment. A Minichiller Huber cooling system (Offenburgh, Germany, Capacity = 2.6 L, circulating flow = 17 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$) was used

for thermoregulated experiments. In presence of 20 mL of acetonitrile, the measured acoustic power is of 0.20 W.mL⁻¹ for an electric power of 47 W..

II.2. Calorimetric measurements

Acoustic powers of ultrasonic reactors were determined in acetonitrile using calorimetry during 3 min irradiation and 1.5 min cooling under silent conditions according to a procedure described in the literature.[323] The temperature was measured by a Pt-100 resistance probe (100.0 Ω at 0 °C; 119.4 Ω at 50 °C; 138.5 Ω at 100 °C) within about 0.1 °C precision associated with a SOLAR multimeter (EM 390). Each measure was triplicated under identical conditions.

III. Devices used for reactions under silent conditions

Unless otherwise stated, all experiments under silent conditions were performed with an Isotemp magnetic stirrer (650 rpm) from Fischer Scientific.

Hydrodynamic cavitation was obtained from the vibromixer Ultra-Turrax T- 25 Janke & Kunkel IKA apparatus, at a rotation speed of 24,000 rpm.

IV. Kinetic studies of aerobic oxidation of alcohols

IV.1. Alcohol oxidation under silent conditions and hydrodynamic cavitation: octanol example

To a solution of octanol (0.13 g, 1 mmol) and cyclohexanone (33.5 mg, 0.34 mmol) in CH₃CN (1 mL) under oxygen flow (50 mL.min⁻¹) was added a solution of [Cu(MeCN)₄]OTf (1 mL, 0.05 M), bpy (1 mL, 0.05 M), TEMPO (1 mL, 0.05 M) and NMI (1 mL, 0.1 M). The reaction mixture was carried out in a roundbottom flask (25 mL) and stirred at room temperature for 1h30 at 650 rpm under silent conditions or at 24,000 rpm with a vibromixer. 50 μL are taken from the reaction mixture at different time and mixed with 150 μL of CH₃CN for GC analysis (DB-WAX column) for quantification by internal standard method (cyclohexanone used as an internal standard).

IV.2. Alcohol oxidation under ultrasound: octanol example

IV.2.a. Alcohol oxidation under high frequency ultrasound

Into a high frequency ultrasonic reactor, solutions of $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{OTf}$ (10 mL, 0.05 M), bpy (1 mL, 0.5 M), TEMPO (1 mL, 0.5 M) and NMI (1 mL, 1 M) were added to a solution of octanol (1.31 g, 10.1 mmol) and cyclohexanone (0.31 g, 3.16 mmol) in CH_3CN (40 mL) under oxygen flow ($50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$). The double-jacket of sonochemical reactor was filled with water at $25 \text{ }^\circ\text{C}$ thanks to a Minichiller Huber cooling system. The mixture was subjected to 800 kHz ultrasonic irradiation ($P_{\text{acous.vol}} = 0.27 \text{ W}\cdot\text{mL}^{-1} - P_{\text{elec}} = 74 \text{ W}$) up to 1 h. Reaction was monitored by analysis samples by GC according to the procedure previously described in ES 4.1.

Nota: As sonochemical efficiency under high frequency was demonstrated to depend on liquid height in the sonoreactor [323], the required amounts of reactants were calculated to reach a total volume of 50 mL to maintain a constant height.

IV.2.b. Alcohol oxidation under low frequency ultrasound

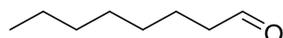
To a solution of alcohol (0.13 g, 1 mmol) and cyclohexanone (33.5 mg, 0.34 mmol) in CH_3CN (1 mL) under oxygen flow ($50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) was added a solution of $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{OTf}$ (1 mL, 0.05 M), bpy (1 mL, 0.05 M), TEMPO (1 mL, 0.05 M) and NMI (1 mL, 0.1 M). The reaction mixture was carried out in a Pyrex[®] glass rounded cylindrical reactor (30.0 mm in diameter, 70.4 mm in height) with double jacket filled with water at $25 \text{ }^\circ\text{C}$ thanks to a Minichiller Huber cooling system and the mixture was subjected to 20 kHz ultrasonic irradiation ($P_{\text{acous.vol}} = 0.09 \text{ W}\cdot\text{mL}^{-1} - P_{\text{elec}} = 39 \text{ W}$) up to 1h. Reaction was monitored by analysis samples by GC according to the procedure previously described in ES 4.1.

IV.3. GC and GC/MS Analyses

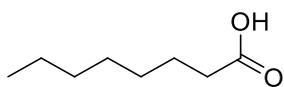
The program used for analysis of all aerobic oxidation of alcohols comprises a temperature rise of $30 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ between $80 \text{ }^\circ\text{C}$ and $150 \text{ }^\circ\text{C}$ followed by another temperature ramp of $40 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ from $150 \text{ }^\circ\text{C}$ to $250 \text{ }^\circ\text{C}$. At the end, temperature of $250 \text{ }^\circ\text{C}$ hold 2 min.

IV.4. Products characterization

Octanal ($\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$):



m/z: 110, 100, 95, 84, 82, 69, 56, 43, 41.



Octanoic acid (C₈H₁₆O₂):

m/z: 115, 101, 85, 73, 69, 60, 55, 43, 41.

V. Kinetic studies of aerobic oxidation of aldehyde

V.1. General procedure for aldehyde oxidation under silent conditions and under hydrodynamic cavitation: octanal example

To a Pyrex[®] glass rounded cylindrical reactor (30.0 mm in diameter, 70.4 mm in height) octanal (2.31 g, 18 mmol), CH₃CN (solvent, 20 mL) and cyclohexanone (internal standard, 0.50 g, 5 mmol) were added sequentially under oxygen flow (50 mL.min⁻¹). An aliquot of solution of Mn(acac)₃ (0.77 mL, 2.1 mM) was added to the mixture thermostated at 25 °C thanks to a Minichiller Huber cooling system and stirred for 1 h at 650 rpm under silent conditions or at 24,000 rpm with a vibromixer. 250 μL were then taken from the reaction mixture at different times and mixed with 750 μL of methyl p-tolyl sulfide solution (0.05 M in CH₃CN) for GC analysis (DB-WAX columns).

V.2. Aldehyde oxidation under ultrasound: octanal example

V.2.a. Aldehyde oxidation under high frequency ultrasound

To a high frequency ultrasound reactor (800 kHz), octanal (5.76 g, 45 mmol), CH₃CN (solvent, 50 mL) and cyclohexanone (internal standard, 1.23 g, 12.5 mmol) were added sequentially under oxygen flow (50 mL.min⁻¹). An aliquot of solution of Mn(acac)₃ (1.93 mL, 2.1 mM) was added to the mixture thermostated at 5 °C thanks to a Minichiller Huber cooling system. The mixture was subjected to 800 kHz ultrasonic irradiation ($P_{\text{acous.vol}} = 0.27 \text{ W.mL}^{-1}$; $P_{\text{elec}} = 74 \text{ W}$) up to 1 h. Reaction was monitored by analysing samples by GC according to the procedure previously described in ES 5.1.

Nota: As sonochemical efficiency under high frequency was demonstrated to depend on liquid height in the sonoreactor [323], the required amounts of reactants were calculated to reach a total volume of 50 mL to maintain a constant height.

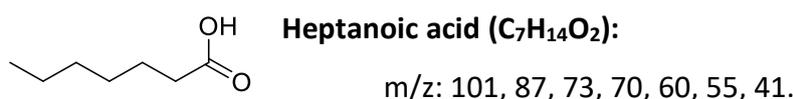
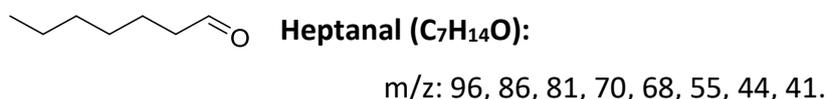
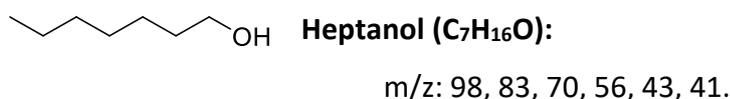
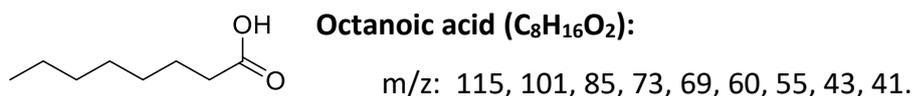
V.2.b. Aldehyde oxidation under low frequency ultrasound

Under low frequency ultrasound, reaction was undertaken following the same procedure as described in ES 5.1. The mixture was subjected to 20 kHz ultrasonic irradiation ($P_{\text{acous.vol}} = 0.20 \text{ W.mL}^{-1} - P_{\text{elec}} = 47 \text{ W}$) up to 1h. Reaction was monitored by analysing samples by gas chromatography according to the procedure described in ES 5.1.

V.3. GC and GC/MS Analyses

The program used for analysis of all aerobic oxidation of alcohols comprises a temperature rise of 30 °C/min between 80 °C and 150 °C followed by another temperature ramp of 40 °C/min from 150 °C to 250 °C. At the end, temperature of 250 °C hold 2 min.

V.4. Products characterization



VI. Synthesis of Sex Pheromones of *Cydalima perspectalis*

VI.1. Synthesis of triphenyl(undecyl)phosphonium bromide

11-bromoundecan-1-ol (2.509 g, 9.99 mmol) and triphénylphosphine (3.939 g, 15.01 mmol) were dissolved in ethanol (10 mL). The mixture was then heated to reflux for 48 h. After cooling, the mixture was evaporated under vacuum. The crude product was crystallized in cyclohexane/EtOAc in proportion (14:1), filtrated and put in the oven at 80 °C. The resulting product was obtained as a white powder.

VI.2. Synthesis of (Z)-11-hexadecen-1-ol from triphenyl(undecyl)phosphonium bromide

Triphenyl(undecyl)phosphonium bromide (2.04 g, 3.97 mmol), potassium carbonate (0.55 g, 3.98 mmol) were dissolved in THF (15 mL). The mixture was cooled to 0 °C and 18-crown-6 ether (8.71 mg, 0.033 mmol) and pentanal (0.34 g, 3.98 mmol) were added. The mixture was stirred for 16 h at reflux. The crude product was obtained as a yellow oil.

VI.3. Synthesis of 11-bromo-1-undecanol-tetrahydropyranyl ether

To a solution of 11-bromo-1-undecanol (10 g, 39.8 mmol) and 3,4-dihydro-2H-pyran (5 g, 59.4 mmol, 1.5 eq), three drops of hydrochloric acid was added at 0 °C. The mixture was stirred for 3 h at room temperature. The solution was evaporated under vacuum. The crude 11-bromo-1-undecanol-tetrahydropyranyl ether obtained as a yellow oil was directly used in the following step.

VI.4. Synthesis of Triphenyl-(11-tetrahydropyranyloxy-undecyl)-phosphonium bromide

A solution of crude 11-bromo-1-undecanol-tetrahydropyranyl ether (15.2 g, 45.3 mmol), of triphenyl phosphine (13.5 g, 50.9 mmol, 1.1 eq) and potassium carbonate (0.58 g, 4.2 mmol, 10 mol%) in 35 mL of dry acetonitrile was refluxed for 6 h. The solution was filtered and the crude product was purified by gel chromatography (CH₂Cl₂/MeOH 95:5). The desired product was obtained as a colorless oil.

VI.5. Synthesis of Tetrahydropyranyl ether of (Z)-hexadec-11-en-1-ol

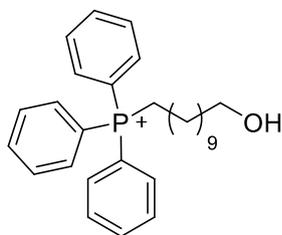
Sodium hydride (2,5 g, 62.5 mmol) as a 60% oily suspension was added to 15 mL of dry DMSO, and the solution was stirred at 70 °C until the gas evolution ceases (about 0.75 h). The reaction mixture was then cooled to room temperature and a solution of triphenyl-(11-tetrahydropyranyloxy-undecyl)-phosphonium bromide (14 g, 27.3 mmol) in 15 mL of DMSO was added. The mixture was stirred at 50 °C for 0.5 h. The red solution was cooled to room

temperature and freshly distilled pentanal (2.58 g, 30 mmol, 1.1 eq.) was added dropwise. The mixture was stirred for 3 h at room temperature. At the end of reaction, 30 mL of ice was poured on the mixture and the reaction mixture was extracted with 150 mL of heptane thrice. The extract was washed successively with water (100 mL), 10% aqueous sulphuric acid (100 mL), water (100 mL), saturated aqueous sodium bicarbonate solution (100 mL) and water (100mL), dried over magnesium sulfate, filtered, and the solvent was evaporated under vacuum. The crude product was obtained as a yellow oil.

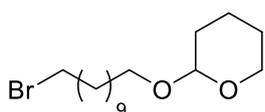
VI.6. Synthesis of hexadec-11-yn-1-ol

$[(\pi\text{-allyl})\text{PdCl}]_2$ (4.6 mg, 0.013 mmol, 0.025 eq), CuI (7.2 mg, 0.073 mmol, 0.15 mmol), 1,3-bis(1-adamantyl)imidazolium chloride (9.3 mg, 0.025 mmol, 0.050 eq) and Cs_2CO_3 (228.1 mg, 0.70 mmol, 1.4 eq) were added to a vial equipped with a stir bar under argon. A mixture of $\text{Et}_2\text{O}/\text{DMF}$ (2:1, 1 mL) was added, followed by hex-1-yne (53.4 mg, 0.65 mmol, 1.3 eq) and the 10-bromodecan-1-ol (118.5 mg, 0.50 mmol, 1 eq). The heterogeneous reaction mixture was stirred vigorously at 45 °C for 16 h.

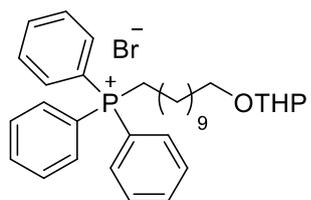
VI.7. Products characterization



11-bromo-1-undecanol-tetrahydropyranyl ether ($\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{BrO}_2$): white powder, 4.081 g, 79.6% yield. ^1H NMR (δ ppm, MeOD, 300 MHz): δ 8-7.75 (15 H, m), 3.55 (1 H, t), 3.45 (2 H, m), 1.8-1.2 (20 H, m). ^{13}C NMR (δ ppm, MeOD, 75 MHz): δ 136.24-131.45 (15 C), 120.43-119.57 (3 C), 62.95 (1 C), 33.62-22.41 (10 C). ^{31}P NMR (δ ppm, MeOD, 300 MHz): δ 23.84. IR (ν , cm^{-1}): 3271.41, 3048.15-3010.94, 2914.81-2849.69, 1584.52-1482.19, 1438.78, 744.18-691.47.



11-bromo-1-undecanol-tetrahydropyranyl ether ($\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{BrO}_2$): yellow oil, 15.4 g. ^1H NMR (δ ppm, CDCl_3 , 300 MHz): δ 4.59-4.57 (1 H, m), 3.89-3.71 (2 H, m), 3.52-3.36 (4 H, m), 1.88-1.29 (24 H, m). ^{13}C NMR (δ ppm, CDCl_3 , 75 MHz): δ 98.84 (1 C), 67.66 (1 C), 62.33 (1 C), 34.01 (1 C), 32.83 (1 C), 30.79 (1 C), 29.75 (1 C), 29.52 (1 C), 29.46 (2 C), 29.41 (1 C), 28.75 (1 C), 28.17 (1 C), 26.23 (1 C), 25.51 (1 C), 19.71 (1 C).

**Triphenyl-(11-tetrahydropyranyloxy-undecyl)-phosponium****bromide (C₃₄H₄₆O₂P⁺Br⁻):** colourless oil, 19.3 g, 82% isolated yield.

¹H NMR (δ ppm, CDCl₃, 300 MHz): δ 7.79-7.72 (9 H, m), 7.67-7.64 (6 H, m), 4.49-4.42 (1 H, m), 3.81-3.76 (2 H, m), 3.67-3.61 (2 H, m), 1.75-1.12 (26 H, m). ¹³C NMR (δ ppm, CDCl₃, 75 MHz): δ 135.06-128.42 (15 C), 118.72-117.81 (3 C), 98.91 (1 C), 67.68 (1 C), 62.44 (1 C), 30.78 (2 C), 29.69 (1 C), 29.42-29.38 (4 C), 29.12 (1 C), 26.15 (1 C), 25.45 (1 C), 23.01 (1 C), 22.61-22.51 (1 C), 19.74 (1 C). ³¹P NMR (δ ppm, CDCl₃, 300 MHz): δ 23.20. IR (ν, cm⁻¹): 2923.88-2852.03, 1437.39, 1112.38, 1074.98, 1026.73, 749.56-689.93

RÉFÉRENCES

Références :

- [1] M. Kenis, S. Nacambo, F.L.G. Leuthardt, F. Di Domenico, T. Haye, The box tree moth, *Cydalima perspectalis*, in Europe: horticultural pest or environmental disaster?, *Aliens*. 33 (2013) 38–41. <https://www.semanticscholar.org/paper/The-box-tree-moth%2C-Cydalima-perspectalis%2C-in-pest-Kenis-Nacambo/8f0ba08b0f0b6881ec4b6104e059bfa14fe116b1> (accessed October 8, 2019).
- [2] P. Savill, *The silviculture of trees used in British forestry*, CABI, 2013.
- [3] R. Mitchell, S. Chitanava, R. Dbar, V. Kramarets, A. Lehtijärvi, I. Matchutadze, G. Mamadashvili, I. Matsiakh, S. Nacambo, I. Papazova-Anakieva, S. Sathyapala, B. Tuniyev, G. Véték, M. Zuhbaia, M. Kenis, Identifying the ecological and societal consequences of a decline in *Buxus* forests in Europe and the Caucasus, *Biol. Invasions*. 20 (2018) 3605–3620. <https://doi.org/10.1007/s10530-018-1799-8>.
- [4] Liste Rouge des Champignons supérieurs menacées en Suisse - Swissfungi. <https://swissfungi.wsl.ch/fr/conservation-des-especes/liste-rouge-des-champignons-superieurs-menacees-en-suisse.html> (accessed October 18, 2019).
- [5] F. Di Domenico, F. Lucchese, D. Magri, *Buxus* in Europe: Late Quaternary dynamics and modern vulnerability, *Perspect. Plant Ecol. Evol. Syst.* 14 (2012) 354–362. <https://doi.org/10.1016/J.PPEES.2012.07.001>.
- [6] L. Jacob, Mieux comprendre les maladies foliaires du buis, *Phytoma*. 711 (2018) 14–18. <https://www.astredhor.fr/data/info/170707-CR516.pdf>.
- [7] M.L. Daughtrey, Boxwood Blight: Threat to Ornamentals, *Annu. Rev. Phytopathol.* 57 (2019) 189–209. <https://doi.org/10.1146/annurev-phyto-082718-100156>.
- [8] A. Bras, D.N. Avtzis, M. Kenis, H. Li, G. Véték, A. Bernard, C. Courtin, J. Rousselet, A. Roques, M.-A. Auger-Rozenberg, A complex invasion story underlies the fast spread of the invasive box tree moth (*Cydalima perspectalis*) across Europe, *J. Pest Sci.* 92 (2019) 1187–1202. <https://doi.org/10.1007/s10340-019-01111-x>.
- [9] P.K. Anderson, A.A. Cunningham, N.G. Patel, F.J. Morales, P.R. Epstein, P. Daszak, Emerging infectious diseases of plants: pathogen pollution, climate change and agrotechnology drivers, *Trends Ecol. Evol.* 19 (2004) 535–544. <https://doi.org/10.1016/J.TREE.2004.07.021>.
- [10] C.M. Brasier, The biosecurity threat to the UK and global environment from international trade in plants, *Plant Pathol.* 57 (2008) 792–808. <https://doi.org/10.1111/j.1365-3059.2008.01886.x>.
- [11] W.J. Sutherland, M.J. Bailey, I.P. Bainbridge, T. Brereton, J.T.A. Dick, J. Drewitt, N.K. Dulvy, N.R. Dusic, R.P. Freckleton, K.J. Gaston, P.M. Gilder, R.E. Green, A.L. Heathwaite, S.M. Johnson, D.W. Macdonald, R. Mitchell, D. Osborn, R.P. Owen, J. Pretty, S. V. Prior, H. Prosser, A.S. Pullin, P. Rose, A. Stott, T. Tew, C.D. Thomas, D.B.A. Thompson, J.A. Vickery, M. Walker, C. Walmsley, S. Warrington, A.R. Watkinson, R.J. Williams, R. Woodroffe, H.J. Woodroof, Future novel threats and opportunities facing UK biodiversity identified by horizon scanning, *J. Appl. Ecol.* 45 (2007) 821–833. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2664.2008.01474.x>.
- [12] A.M. Liebhold, E.G. Brockerhoff, L.J. Garrett, J.L. Parke, K.O. Britton, Live plant imports: the major pathway for forest insect and pathogen invasions of the US, *Front. Ecol. Environ.* 10 (2012) 135–143. <https://doi.org/10.1890/110198>.
- [13] R. Eschen, A. Roques, A. Santini, Taxonomic dissimilarity in patterns of interception and establishment of alien arthropods, nematodes and pathogens affecting woody plants in Europe, *Divers. Distrib.* 21 (2015) 36–45. <https://doi.org/10.1111/ddi.12267>.
- [14] M. Kenis, H. Li, J. Fan, B. Courtial, M.-A. Auger-Rozenberg, A. Yart, R. Eschen, A. Roques, Sentinel nurseries to assess the phytosanitary risks from insect pests on importations of live plants, *Sci. Rep.* 8 (2018) 11217. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-29551-y>.
- [15] D.M. Richardson, P. Pysek, M. Rejmanek, M.G. Barbour, F.D. Panetta, C.J. West, Naturalization and invasion of alien plants: concepts and definitions, *Divers. Distrib.* 6 (2000) 93–107. <https://doi.org/10.1046/j.1472-4642.2000.00083.x>.

- [16] F. Leuthardt, W. Billen, B. Baur, Ausbreitung des Buchs-baumzünslers *Diaphania perspectalis* (Lepidoptera, Pyralidae) in der Region Basel-eine für die Schweiz neue Schädlingsart, *Entomo Helv.* 3 (2010) 51–57.
- [17] J.-F. Feldtrauer, J.-J. Feldtrauer, C. Brua, Premiers signalements en France de la Pyrale du Buis *Diaphania perspectalis* (Walker, 1859), espèce exotique envahissante s’attaquant aux buis (Lepidoptera, Crambidae)., *Bull. La Société Entomol. Mulhouse.* 65 (2009) 55–58.
- [18] DRAAF Auvergne Rhône Alpes Service Régional de l’Alimentation - Pôle Santé des Forêts, Actualité sylvosanaire n 80 : Dommages occasionnés par la pyrale du buis, 2017. <https://docplayer.fr/54344832-Actualite-sylvosanaire-n-80-dommages-occasionnes-par-la-pyrale-du-buis.html> (accessed September 3, 2019).
- [19] E. Tabone, T. Enriquez, C. Giorgi, M. Venard, E. Colombel, F. Gaglio, M. Buradino, J.-C. Martin, Mieux connaître la pyrale du buis *Cydalima perspectalis*, *Phytoma.* 685 (2015) 18–19. https://www.researchgate.net/publication/313064597_Mieux_connaître_la_pyrale_du_buis_Cydalima_perspectalis.
- [20] DRAAF Auvergne Rhône Alpes Service Régional de l’Alimentation - Pôle Santé des Forêts, Actualité sylvosanaire n°83: la pyrale du buis en forêt, 2018. http://draaf.auvergne-rhone-alpes.agriculture.gouv.fr/IMG/pdf/INFO83-pyrale_du_buis_2018_cle496315.pdf.
- [21] S. Maas, F. Mora, J.-L. Patula, H. Pinston, L. Rebillard, Synthèse des connaissances régionales sur la pyrale du buis *Cydalima perspectalis* (Walker, 1859), 2017.
- [22] B. Carré, Pyrale du buis: une aubaine pour les chauve-souris ?, *Plume Nat.* 2 (2018) 119–124.
- [23] L. Hénault-Ethier, N. Soumis, M. Bouchard, Impacts des insecticides pyréthrinoïdes sur la santé humaine et environnementale, 2016.
- [24] T.J. Wood, D. Goulson, The environmental risks of neonicotinoid pesticides: a review of the evidence post 2013, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24 (2017) 17285–17325. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9240-x>.
- [25] LOI n° 2016-1087 du 8 août 2016 pour la reconquête de la biodiversité, de la nature et des paysages, *Legifrance.* <https://www.legifrance.gouv.fr/affichTexte.do?cidTexte=JORFTEXT000033016237&categorieLien=id> (accessed October 25, 2019).
- [26] C.G. Fora, L. Sasu, D. Posta, C. Berar, Chemical possibilities of *Cydalima perspectalis* Walk. (Lepidoptera: Crambidae) control, *J. Hortic. For. Biotechnol.* 20 (2016) 31–34.
- [27] J.N. McNeil, J. Delisle, Le potentiel de l’écologie chimique dans la lutte contre les insectes nuisibles, *Phytoprotection.* 74 (1993) 29–39. <http://s354199845.onlinehome.us/toc.php?id=361> (accessed September 3, 2019).
- [28] P. Le Crenn, SaveBuxus : une solution de biocontrôle contre la pyrale du buis, (2015). <http://www.inra.fr/Entreprises-Monde-agricole/Resultats-innovation-transfert/Toutes-les-actualites/Pyrale-buis> (accessed September 3, 2019).
- [29] La Pyrale du buis en milieu naturel : projet BioPyr. https://www6.paca.inra.fr/entomologie_foret_med/Projets/La-Pyrale-du-buis-en-milieu-naturel-projet-BioPyr (accessed October 14, 2019).
- [30] T. Enriquez, C. Giorgi, M. Venard, E. Colombel, F. Gaglio, M. Buradino, J.-C. Martin, E. Tabone, Des souches de trichogramme contre la pyrale du buis, *Phytoma.* 685 (2015) 21–25.
- [31] Projet BUIS, https://www6.paca.inra.fr/entomologie_foret_med/Projets/Projet-BUIS (accessed October 14, 2019).
- [32] B. Naïbo, C. Druesne, Les trichogrammes au secours du maïs, *Perspect. Agric.* 341 (2008) 14–16.
- [33] N. Hawlitzky, *La lutte biologique à l’aide de Trichogrammes*, 1991.
- [34] J. Chaufaux, Utilisation de biopesticides contre les ravageurs des cultures: le point sur *Bacillus thuringiensis*, *Insectes.* 97 (1995) 2–6.
- [35] P. Feeny, The Evolution of Chemical Ecology: Contributions from the Study of Herbivorous Insects, in: *Herbiv. Their Interact. with Second. Plant Metab.*, Elsevier, 1992: pp. 1–44. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-092545-5.50006-7>.

- [36] D. Durieux, F.J. Verheggen, A. Vandereycken, É. Joie, É. Haubruge, Review: Chemical ecology of ladybird beetles, *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.* 14 (2010) 351–367. <https://www.cabdirect.org/cabdirect/abstract/20103209216> (accessed October 14, 2019).
- [37] J.H. Visser, Host Odor Perception in Phytophagous Insects, *Annu. Rev. Entomol.* 31 (1986) 121–144. <https://doi.org/10.1146/annurev.en.31.010186.001005>.
- [38] T.J.A. Bruce, L.J. Wadhams, C.M. Woodcock, Insect host location: a volatile situation, *Trends Plant Sci.* 10 (2005) 269–274.
- [39] R. Brossut, *Phéromones : la communication chimique chez les animaux*, Belin, 1996.
- [40] K. Kawazu, H. Honda, S. Nakamura, T. Adati, Identification of Sex Pheromone Components of the Box Tree Pyralid, *Glyphodes perspectalis*, *J. Chem. Ecol.* 33 (2007) 1978–1985. <https://doi.org/10.1007/s10886-007-9356-4>.
- [41] F. Santi, P. Radeghieri, G. Inga Sigurta, S. Maini, Sex pheromone traps for detection of the invasive box tree moth, Italy, *Bull. Insectology.* 68 (2015) 158–160.
- [42] C. Szantay, L. Novak, M. Toth, J. Balla, B. Stefko, Composite insect attractant for male cabbage moths and a process for preparing its active agents, A01N37/02, 1981.
- [43] H.C. Brown, H.D. Lee, S.U. Kulkarni, Pheromones via organoboranes. 2. Vinylic organoboranes. 8. Applications of the general stereoselective synthesis of (E)-disubstituted alkenes via the xylchloroborane-dimethyl sulfide to the synthesis of pheromones containing an (E)-alkene moiety, *J. Org. Chem.* 51 (1986) 5282–5286. <https://doi.org/10.1021/jo00376a043>.
- [44] H.K. Mangold, H. Becker, Preparation of Pheromones by Simple Procedures, *Zeitschrift Für Naturforsch. C.* 41 (1986) 555–558. <https://doi.org/10.1515/znc-1986-5-611>.
- [45] P.H.G. Zarbin, L.M. Lorini, B.G. Ambrogi, D.M. Vidal, E.R. Lima, Sex Pheromone of *Lonomia obliqua*: Daily Rhythm of Production, Identification, and Synthesis, *J. Chem. Ecol.* 33 (2007) 555–565. <https://doi.org/10.1007/s10886-006-9246-1>.
- [46] J. Tacain, F. Parpal, S. Abbate, H. Silva, A. Ribeiro, V. Huguaburu, Synthesis and Field evaluation of the Sex Pheromone of *Plutella xylostella* (L.) (Lepidoptera: Plutellidae) in Canola (*Brassica napus* L.), *Agrociencia Uruguay.* 20 (2016) 61–67. http://www.scielo.edu.uy/scielo.php?pid=S2301-15482016000200009&script=sci_arttext (accessed February 14, 2019).
- [47] P. Karlson, M. Lüscher, “Pheromones”: A new term for a class of biologically active substances, *Nature.* 183 (1959) 55–56. <https://doi.org/10.1038/183055a0>.
- [48] R.T. Cardé, J.G. Millar, Pheromones, in: *Encycl. Insects*, Elsevier Inc., 2009: pp. 766–772. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-374144-8.00204-6>.
- [49] O. Anderbrant, Pheromones, in: *Encycl. Ecol. Five-Volume Set*, Elsevier Inc., 2008: pp. 2707–2709. <https://doi.org/10.1016/B978-008045405-4.00418-3>.
- [50] K. Mori, T. Tashiro, Useful Reactions in Modern Pheromone Synthesis, *Curr. Org. Synth.* 1 (2004) 11–29. <https://doi.org/10.2174/1570179043485466>.
- [51] R. Jurenka, G.J. Blomquist, C. Schal, C. Tittiger, Biochemistry and Molecular Biology of Pheromone Production, in: *Ref. Modul. Life Sci.*, Elsevier, 2017. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-809633-8.04037-1>.
- [52] L.G. Batista-Pereira, K. Stein, A.F. De Paula, J.A. Moreira, I. Cruz, M.D.L.C. Figueiredo, J. Perri, A.G. Corrêa, Isolation, identification, synthesis, and field evaluation of the sex pheromone of the Brazilian population of *Spodoptera frugiperda*, *J. Chem. Ecol.* 32 (2006) 1085–1099. <https://doi.org/10.1007/s10886-006-9048-5>.
- [53] P.H.G. Zarbin, L.M. Lorini, B.G. Ambrogi, D.M. Vidal, E.R. Lima, Sex Pheromone of *Lonomia obliqua*: Daily Rhythm of Production, Identification, and Synthesis, *J. Chem. Ecol.* 33 (2007) 555–565. <https://doi.org/10.1007/s10886-006-9246-1>.
- [54] H.J. Bestmann, O. Vostrowsky, Selected topics of the Wittig reaction in the synthesis of natural products, in: *Wittig Chem.*, Springer-Verlag, 2005: pp. 85–163. <https://doi.org/10.1007/bfb0018057>.
- [55] E. Vedejs, C.F. Marth, Mechanism of Wittig Reaction: Evidence Against Betaine Intermediates, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 3905–3909. <https://doi.org/10.1021/ja00166a026>.

- [56] B.E. Maryanoff, A.B. Reitz, The Wittig olefination reaction and modifications involving phosphoryl-stabilized carbanions. Stereochemistry, mechanism, and selected synthetic aspects, *Chem. Rev.* 89 (1989) 863–927. <https://doi.org/10.1021/cr00094a007>.
- [57] F. Volatron, O. Eisenstein, Wittig vs. Corey–Chaykovsky Reaction. A Theoretical Study of the Reactivity of Phosphonium Methylide and Sulfonium Methylide with Formaldehyde, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 1–14. <https://doi.org/10.1021/ja00235a001>.
- [58] H. Yamataka, S. Nagase, Theoretical calculations on the Wittig reaction revisited, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 7530–7536. <https://doi.org/10.1021/ja974237f>.
- [59] P.A. Byrne, D.G. Gilheany, The modern interpretation of the wittig reaction mechanism, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 6670–6696. <https://doi.org/10.1039/c3cs60105f>.
- [60] M. Schlosser, K.F. Christmann, Trans-Selective Olefin Syntheses, *Angew. Chemie Int. Ed. English.* 5 (1966) 126–126. <https://doi.org/10.1002/anie.196601261>.
- [61] M. Schlosser, D. Coffinet, SCOOPY-reaktionen: Stereoselektivität der allylalkohol-synthese via betain-ylide, *Synth.* 1971 (1971) 380–381. <https://doi.org/10.1055/s-1971-21748>.
- [62] N. Rabasso, Chapitre 1 Composés du phosphore, in: *Chim. Org. Hétéroéléments, Strat. Synthèse Chim. Organométallique*, 2e ed., De Boeck, 2009: pp. 36–42.
- [63] O.S. Kukovinets, V.G. Kasradze, E. V. Salimova, V.N. Odinokov, F.Z. Galin, P.I. Fedorov, Insect pheromones and their analogs LIX. A new method for the synthesis of components of the sex pheromones of insects of the genus *Malacosoma*, *Chem. Nat. Compd.* 35 (1999) 358–360. <https://doi.org/10.1007/BF02234863>.
- [64] P. Quéval, F. Caijo, M. Rouen, F. Tripoteau, Procédé de synthèse de phéromones, FR 3063290-A1, 2017. https://worldwide.espacenet.com/patent/original-document?channel=espacenet_channel-a7b00817-a21b-498a-80b4-df7f733bf0a8.
- [65] E.M. Santangelo, M. Coracini, P. Witzgall, A.G. Correa, C.R. Unelius, Identification, syntheses, and characterization of the geometric isomers of 9,11-hexadecadienal from female pheromone glands of the sugar cane borer *Diatraea saccharalis*, *J. Nat. Prod.* 65 (2002) 909–915. <https://doi.org/10.1021/np010551i>.
- [66] A.S. Kumar, V. Satyanarayana, A.A. Alghamdi, J.S. Yadav, Synthesis of Sex Pheromones of the Citrus Leafminer (*Phyllocnistis citrella*), *Nat. Prod. Commun.* 13 (2018) 599–602.
- [67] N.A. El-Rabbat, H.K. Mangold, A Convenient Method for the Preparation of pheromones from Inexpensive Starting Materials, *Zeitschrift Für Naturforsch. C.* 35c (1980) 982–985.
- [68] F. Spener, H.K. Mangold, Reactions of aliphatic methanesulfonates VII. Chain elongation by two methylene groups, *Chem. Phys. Lipids.* 11 (1973) 215–218. [https://doi.org/10.1016/0009-3084\(73\)90022-4](https://doi.org/10.1016/0009-3084(73)90022-4).
- [69] R.K. Jurenka, 3-Biochemistry of female moth sex pheromones, in: *Insect Pheromone Biochem. Mol. Biol.*, Elsevier Inc., 2003: pp. 53–80. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-107151-6.X5000-2>.
- [70] P. Quéval, F. Caijo, M. Rouen, F. Tripoteau, Procédé de synthèse de phéromones, WO 2018/069146 A1, 2018. https://worldwide.espacenet.com/patent/original-document?channel=espacenet_channel-a7b00817-a21b-498a-80b4-df7f733bf0a8.
- [71] J.H. Teles, I. Hermans, G. Franz, R.A. Sheldon, Oxidation, in: *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2015: pp. 1–103. https://doi.org/10.1002/14356007.a18_261.pub2.
- [72] J. Emsley, *Guide des produits chimiques à l'usage du particulier*, Odile Jacob, 1996.
- [73] W. Riemenschneider, Carboxylic Acids, Aliphatic, in: *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2000. https://doi.org/10.1002/14356007.a05_235.
- [74] J.M. Hoover, B.L. Ryland, S.S. Stahl, Mechanism of copper(I)/TEMPO-catalyzed aerobic alcohol oxidation, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 2357–2367. <https://doi.org/10.1021/ja3117203>.
- [75] L. Vanoye, M. Pablos, N. Smith, C. De Bellefon, A. Favre-Réguillon, Aerobic oxidation of aldehydes: Selectivity improvement using sequential pulse experimentation in continuous flow microreactor, *RSC Adv.* 4 (2014) 57159–57163. <https://doi.org/10.1039/c4ra12067a>.

- [76] C.A. Hone, C.O. Kappe, The Use of Molecular Oxygen for Liquid Phase Aerobic Oxidations in Continuous Flow, in: *Accounts Sustain. Flow Chem.*, Springer, Cham, 2020: pp. 67–110. https://doi.org/10.1007/978-3-030-36572-1_3.
- [77] P.T. Anastas, J.C. Warner, *Green chemistry : theory and practice*, Oxford University Press, 1998.
- [78] P. Anastas, N. Eghbali, *Green chemistry: Principles and practice*, *Chem. Soc. Rev.* (2010). <https://doi.org/10.1039/b918763b>.
- [79] A. Goti, F. Cardona, Hydrogen Peroxide in Green Oxidation Reactions: Recent Catalytic Processes, in: *Green Chem. React.*, Springer Netherlands, 2008: pp. 191–212. https://doi.org/10.1007/978-1-4020-8457-7_9.
- [80] K. Alfonsi, J. Colberg, P.J. Dunn, T. Fevig, S. Jennings, T.A. Johnson, H.P. Kleine, C. Knight, M.A. Nagy, D.A. Perry, M. Stefaniak, Green chemistry tools to influence a medicinal chemistry and research chemistry based organisation, *Green Chem.* 10 (2008) 31–36. <https://doi.org/10.1039/B711717E>.
- [81] T.L. LaPorte, M. Hamedi, J.S. DePue, L. Shen, D. Watson, D. Hsieh, Development and scale-up of three consecutive continuous reactions for production of 6-hydroxybuspirone, *Org. Process Res. Dev.* 12 (2008) 956–966. <https://doi.org/10.1021/op800079u>.
- [82] A. Witt, P. Teodorovic, M. Linderberg, P. Johansson, A. Minidis, A novel scalable process to the GSK3 β inhibitor AZD8926 based on a heterocyclic ziegler coupling, *Org. Process Res. Dev.* 17 (2013) 672–678. <https://doi.org/10.1021/op300365e>.
- [83] R.K. Bowman, A.D. Brown, J.H. Cobb, J.F. Eaddy, M.A. Hatcher, M.R. Leivers, J.F. Miller, M.B. Mitchell, D.E. Patterson, M.A. Toczko, S. Xie, Synthesis of HCV replicase inhibitors: Base-catalyzed synthesis of protected α -hydrazino esters and selective aerobic oxidation with catalytic Pt/Bi/C for synthesis of imidazole-4,5-dicarbaldehyde, *J. Org. Chem.* 78 (2013) 11680–11690. <https://doi.org/10.1021/jo4014595>.
- [84] C. Walling, Autoxidation, in: *Act. Oxyg. Chem.*, Springer Netherlands, 1995: pp. 24–65. https://doi.org/10.1007/978-94-007-0874-7_2.
- [85] J.-M. Petit, J.-L. Poyard, *Les mélanges explosifs Partie 1 : gaz et vapeurs*, 2004.
- [86] P.M. Osterberg, J.K. Niemeier, C.J. Welch, J.M. Hawkins, J.R. Martinelli, T.E. Johnson, T.W. Root, S.S. Stahl, Experimental Limiting Oxygen Concentrations for Nine Organic Solvents at Temperatures and Pressures Relevant to Aerobic Oxidations in the Pharmaceutical Industry, *Org. Process Res. Dev.* 19 (2015) 1537–1543. <https://doi.org/10.1021/op500328f>.
- [87] Z.E. Hamami, L. Vanoye, P. Fongarland, C. De Bellefon, A. Favre-Reguillon, Metal-free, visible light-promoted aerobic aldehydes oxidation, *J. Flow Chem.* 6 (2016) 206–210. <https://doi.org/10.1556/1846.2016.00023>.
- [88] L. Vanoye, A. Favre-Réguillon, A. Aloui, R. Philippe, C. de Bellefon, Insights in the aerobic oxidation of aldehydes, *RSC Adv.* 3 (2013) 18931–18937. <https://doi.org/10.1039/C3RA42385A>.
- [89] S. Valange, J. Védrine, General and Prospective Views on Oxidation Reactions in Heterogeneous Catalysis, *Catalysts.* 8 (2018) 483. <https://doi.org/10.3390/catal8100483>.
- [90] C. Kohlpaintner, M. Schulte, J. Falbe, P. Lappe, J. Weber, G.D. Frey, Aldehydes, Aliphatic, in: *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2013. https://doi.org/10.1002/14356007.a01_321.pub3.
- [91] T. Okada, O.P. Ernst, K. Palczewski, K.P. Hofmann, Activation of rhodopsin: New insights from structural and biochemical studies, *Trends Biochem. Sci.* 26 (2001) 318–324. [https://doi.org/10.1016/S0968-0004\(01\)01799-6](https://doi.org/10.1016/S0968-0004(01)01799-6).
- [92] G. Tojo, M. Fernandez, *Oxidation of Alcohols to Aldehydes and Ketones*, Springer-Verlag, 2006. <https://doi.org/10.1007/b135954>.
- [93] I.W.C.E. Arends, R.A. Sheldon, Modern Oxidation of Alcohols Using Environmentally Benign Oxidants, in: *Mod. Oxid. Methods*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2010: pp. 147–185. <https://doi.org/10.1002/9783527632039.ch5>.
- [94] J.A. Cella, J.A. Kelley, E.F. Kenenhan, Unexpected oxidation of a nitroxide alcohol with m-chloroperbenzoic acid, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1974) 943a–943a. <https://doi.org/10.1039/C3974000943a>.

- [95] B. Ganem, Biological Spin Labels as Organic Reagents. Oxidation of Alcohols to Carbonyl Compounds Using Nitroxyls, *J. Org. Chem.* 40 (1975) 1998–2000. <https://doi.org/10.1021/jo00901a030>.
- [96] J.A. Cella, J.A. Kelley, E.F. Kenehan, Nitroxide-catalyzed oxidation of alcohols using *m*-chloroperbenzoic acid. New method, *J. Org. Chem.* 40 (1975) 1860–1862. <https://doi.org/10.1021/jo00900a049>.
- [97] G. Tojo, M. Fernandez, Oxidations Mediated by TEMPO and Related Stable Nitroxide Radicals (Anelli Oxidation), in: *Oxid. Alcohols to Aldehydes Ketones*, Springer-Verlag, 2006: pp. 241–253. https://doi.org/10.1007/0-387-25725-x_5.
- [98] P.L. Anelli, C. Biffi, F. Montanari, S. Quici, Fast and Selective Oxidation of Primary Alcohols to Aldehydes or to Carboxylic Acids and of Secondary Alcohols to Ketones Mediated by Oxoammonium Salts under Two-Phase Conditions, *J. Org. Chem.* 52 (1987) 2559–2562. <https://doi.org/10.1021/jo00388a038>.
- [99] J.E. Steves, S.S. Stahl, Copper-Catalyzed Aerobic Alcohol Oxidation, in: *Liq. Phase Aerob. Oxid. Catal. Ind. Appl. Acad. Perspect.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2016: pp. 85–96. <https://doi.org/10.1002/9783527690121.ch6>.
- [100] J. Skarzewski, R. Siedlecka, E. Wojaczyńska, M. Zielińska-Blajet, A new and efficient route to homochiral γ -hydroxysulfoxides and γ -hydroxysulfones, *Tetrahedron Asymmetry*. 13 (2002) 2105–2111. [https://doi.org/10.1016/S0957-4166\(02\)00581-5](https://doi.org/10.1016/S0957-4166(02)00581-5).
- [101] A. Dijkman, A. Marino-González, A. Mairata i Payeras, I.W.C.E. Arends, R.A. Sheldon, Efficient and Selective Aerobic Oxidation of Alcohols into Aldehydes and Ketones Using Ruthenium/TEMPO as the Catalytic System, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 6826–6833. <https://doi.org/10.1021/ja0103804>.
- [102] R. Lenz, S. V. Ley, Tetra-*n*-propylammonium perruthenate (TPAP)-catalysed oxidations of alcohols using molecular oxygen as a co-oxidant, *J. Chem. Soc. - Perkin Trans. 1.* (1997) 3291–3292. <https://doi.org/10.1039/a707339i>.
- [103] M. Hasan, M. Musawir, P.N. Davey, I. V. Kozhevnikov, Oxidation of primary alcohols to aldehydes with oxygen catalysed by tetra-*n*-propylammonium perruthenate, *J. Mol. Catal. A Chem.* 180 (2002) 77–84. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(01\)00410-1](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(01)00410-1).
- [104] N. Mizuno, K. Yamaguchi, Selective aerobic oxidations by supported ruthenium hydroxide catalysts, *Catal. Today*. 132 (2008) 18–26. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.12.026>.
- [105] D.S. Mannel, S.S. Stahl, T.W. Root, Continuous Flow Aerobic Alcohol Oxidation Reactions Using a Heterogeneous Ru(OH)_x/Al₂O₃ Catalyst, *Org. Process Res. Dev.* 18 (2014) 1503–1508. <https://doi.org/10.1021/op5002676>.
- [106] T. Nishimura, T. Onoue, K. Ohe, S. Uemura, Palladium(II)-Catalyzed Oxidation of Alcohols to Aldehydes and Ketones by Molecular Oxygen, *J. Org. Chem.* 64 (1999) 6750–6755. <https://doi.org/10.1021/jo9906734>.
- [107] M.J. Schultz, C.C. Park, M.S. Sigman, A convenient palladium-catalyzed aerobic oxidation of alcohols at room temperature, *Chem. Commun.* 8 (2002) 3034–3035. <https://doi.org/10.1039/b209344h>.
- [108] G.J. Ten Brink, I.W.C.E. Arends, M. Hoogenraad, G. Verspui, R.A. Sheldon, Catalytic Conversions in Water. Part 23: Steric Effects and Increased Substrate Scope in the Palladium-Neocuproine Catalyzed Aerobic Oxidation of Alcohols in Aqueous Solvents, *Adv. Synth. Catal.* 345 (2003) 1341–1352. <https://doi.org/10.1002/adsc.200303134>.
- [109] J.A. Mueller, C.P. Goller, M.S. Sigman, Elucidating the significance of β -hydride elimination and the dynamic role of acid/base chemistry in a palladium-catalyzed aerobic oxidation of alcohols, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 9724–9734. <https://doi.org/10.1021/ja047794s>.
- [110] M.J. Schultz, S.S. Hamilton, D.R. Jensen, M.S. Sigman, Development and comparison of the substrate scope of Pd-catalysts for the aerobic oxidation of alcohols, *J. Org. Chem.* 70 (2005) 3343–3352. <https://doi.org/10.1021/jo0482211>.
- [111] D.S. Bailie, G.M.A. Clendenning, L. McNamee, M.J. Muldoon, Anionic N,O-ligated Pd(II) complexes: Highly active catalysts for alcohol oxidation, *Chem. Commun.* 46 (2010) 7238–7240.

- <https://doi.org/10.1039/c0cc01138j>.
- [112] X. Ye, M.D. Johnson, T. Diao, M.H. Yates, S.S. Stahl, Development of safe and scalable continuous-flow methods for palladium-catalyzed aerobic oxidation reactions, *Green Chem.* 12 (2010) 1180. <https://doi.org/10.1039/c0gc00106f>.
- [113] X. Liu, A. Qiu, D.T. Sawyer, The Bis(bipyridine)copper(II)-Induced Activation of Dioxygen for the Catalytic Dehydrogenation of Alcohols, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 3239–3243. <https://doi.org/10.1021/ja00061a023>.
- [114] W. Tsai, Y.H. Liu, S.M. Peng, S.T. Liu, Structural characterization and catalytic activities of copper complexes with pyridine-amine-phosphine-oxide ligand, *J. Organomet. Chem.* 690 (2005) 415–421. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2004.09.054>.
- [115] B. Xu, J.P. Lumb, B.A. Arndtsen, A TEMPO-free copper-catalyzed aerobic oxidation of alcohols, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 54 (2015) 4208–4211. <https://doi.org/10.1002/anie.201411483>.
- [116] K.P. Peterson, R.C. Larock, Palladium-Catalyzed Oxidation of Primary and Secondary Allylic and Benzylic Alcohols, *J. Org. Chem.* 63 (1998) 3185–3189. <https://doi.org/10.1021/jo971268k>.
- [117] R. Tang, S.E. Diamond, N. Neary, F. Mares, Homogeneous catalytic oxidation of amines and secondary alcohols by molecular oxygen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1978) 562. <https://doi.org/10.1039/C39780000562>.
- [118] A. Hanyu, E. Takezawa, S. Sakaguchi, Y. Ishii, Selective Aerobic Oxidation of Primary Alcohols Catalyzed by a Ru (PPh₃)₃Cl₂ / Hydroquinone System, *Tetrahedron Lett.* 39 (1998) 5557–5560.
- [119] A. Dijksman, I.W.C.E. Arends, R.A. Sheldon, Efficient ruthenium-TEMPO-catalysed aerobic oxidation of aliphatic alcohols into aldehydes and ketones, *Chem. Commun.* (1999) 1591–1592. <https://doi.org/10.1039/a902594d>.
- [120] Tris(triphenylphosphine)ruthenium(II) dichloride
<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/223662?lang=fr®ion=FR>
(accessed June 4, 2020).
- [121] Tetrapropylammonium perruthenate 97%.
<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/330744?lang=fr®ion=FR>
(accessed June 4, 2020).
- [122] Ruthenium, propriétés chimiques, effets sur la santé et l'environnement,
<https://www.lenntech.fr/periodique/elements/ru.htm> (accessed June 4, 2020).
- [123] J.F. Greene, J.M. Hoover, D.S. Mannel, T.W. Root, S.S. Stahl, Continuous-flow aerobic oxidation of primary alcohols with a copper(I)/TEMPO catalyst, *Org. Process Res. Dev.* 17 (2013) 1247–1251. <https://doi.org/10.1021/op400207f>.
- [124] D. Hruszkewycz, S. McCann, S. Stahl, Cu-Catalyzed Aerobic Oxidation: Overview and New Developments, in: *Liq. Phase Aerob. Oxid. Catal. Ind. Appl. Acad. Perspect.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2016: pp. 67–83. <https://doi.org/10.1002/9783527690121.ch5>.
- [125] R.A. Sheldon, I.W.C.E. Arends, G.-J. ten Brink, A. Dijksman, Green, Catalytic Oxidations of Alcohols, *Acc. Chem. Res.* 35 (2002) 774–781. <https://doi.org/10.1021/AR010075N>.
- [126] B.L. Ryland, S.S. Stahl, Practical aerobic oxidations of alcohols and amines with homogeneous copper/TEMPO and related catalyst systems, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 53 (2014) 8824–8838. <https://doi.org/10.1002/anie.201403110>.
- [127] Y. Iwabuchi, Discovery and Exploitation of AZADO: The Highly Active Catalyst for Alcohol Oxidation, *Chem. Pharm. Bull.* 61 (2013) 1197–1213. <https://doi.org/10.1248/cpb.c13-00456>.
- [128] J.E. Steves, S.S. Stahl, Copper(I)/ABNO-catalyzed aerobic alcohol oxidation: Alleviating steric and electronic constraints of Cu/TEMPO catalyst systems, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 15742–15745. <https://doi.org/10.1021/ja409241h>.
- [129] B.L. Ryland, S.D. McCann, T.C. Brunold, S.S. Stahl, Mechanism of alcohol oxidation mediated by copper(II) and nitroxyl radicals, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 12166–12173. <https://doi.org/10.1021/ja5070137>.
- [130] M.F. Semmelhack, C.R. Schmid, D.A. Cortés, C.S. Chou, Oxidation of Alcohols to Aldehydes with Oxygen and Cupric Ion, Mediated by Nitrosonium Ion, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 3374–3376.

- <https://doi.org/10.1021/ja00323a064>.
- [131] B. Betzemeier, M. Cavazzini, S. Quici, P. Knochel, Copper-catalyzed aerobic oxidation of alcohols under fluoruous biphasic conditions, *Tetrahedron Lett.* 41 (2000) 4343–4346. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)00620-1](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)00620-1).
- [132] S. Velusamy, A. Srinivasan, T. Punniyamurthy, Copper(II) catalyzed selective oxidation of primary alcohols to aldehydes with atmospheric oxygen, *Tetrahedron Lett.* 47 (2006) 923–926. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2005.11.149>.
- [133] P. Gamez, I.W.C.E. Arends, R.A. Sheldon, J. Reedijk, Room Temperature Aerobic Copper-Catalysed Selective Oxidation of Primary Alcohols to Aldehydes, *Adv. Synth. Catal.* 346 (2004) 805–811. <https://doi.org/10.1002/adsc.200404063>.
- [134] E.T.T. Kumpulainen, A.M.P. Koskinen, Catalytic activity dependency on catalyst components in aerobic copper-TEMPO oxidation, *Chem. - A Eur. J.* 15 (2009) 10901–10911. <https://doi.org/10.1002/chem.200901245>.
- [135] J.M. Hoover, S.S. Stahl, Highly practical copper(I)/TEMPO catalyst system for chemoselective aerobic oxidation of primary alcohols, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 16901–16910. <https://doi.org/10.1021/ja206230h>.
- [136] Y.-R. Luo, *Handbook of bond dissociation energies in organic compounds*, CRC Press, 2003.
- [137] J. Rabeah, U. Bentrup, R. Stößer, A. Brückner, Selective Alcohol Oxidation by a Copper TEMPO Catalyst: Mechanistic Insights by Simultaneously Coupled Operando EPR/UV-Vis/ATR-IR Spectroscopy, *Angew. Chemie Int. Ed.* 54 (2015) 11791–11794. <https://doi.org/10.1002/anie.201504813>.
- [138] J. Kubitschke, H. Lange, H. Strutz, Carboxylic Acids, Aliphatic, in: *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2014: pp. 1–18. https://doi.org/10.1002/14356007.a05_235.pub2.
- [139] S.S. Yan, Q. Fu, L.L. Liao, G.Q. Sun, J.H. Ye, L. Gong, Y.Z. Bo-Xue, D.G. Yu, Transition metal-catalyzed carboxylation of unsaturated substrates with CO₂, *Coord. Chem. Rev.* 374 (2018) 439–463. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.07.011>.
- [140] L. Vanoye, J. Wang, M. Pablos, R. Philippe, C. de Bellefon, A. Favre-Réguillon, Continuous, Fast, and Safe Aerobic Oxidation of 2-Ethylhexanal: Pushing the Limits of the Simple Tube Reactor for a Gas/Liquid Reaction, *Org. Process Res. Dev.* 20 (2016) 90–94. <https://doi.org/10.1021/acs.oprd.5b00359>.
- [141] E. Dalcanale, F. Montanari, Selective oxidation of aldehydes to carboxylic acids with sodium chlorite-hydrogen peroxide, *J. Org. Chem.* 51 (1986) 567–569. <https://doi.org/10.1021/jo00354a037>.
- [142] B.R. Travis, M. Sivakumar, G.O. Hollist, B. Borhan, Facile oxidation of aldehydes to acids and esters with Oxone, *Org. Lett.* 5 (2003) 1031–1034. <https://doi.org/10.1021/ol0340078>.
- [143] B. Juršić, Surfactant assisted permanganate oxidation of aromatic compounds, *Can. J. Chem.* 67 (1989) 1381–1383. <https://doi.org/10.1139/v89-211>.
- [144] M. Mirza-Aghayan, S. Zonoubi, M. Molaee Tavana, R. Boukherroub, Ultrasound assisted direct oxidative esterification of aldehydes and alcohols using graphite oxide and Oxone, *Ultrason. Sonochem.* 22 (2015) 359–364. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.05.012>.
- [145] M. Hunsen, Carboxylic Acids from Primary Alcohols and Aldehydes by a Pyridinium Chlorochromate Catalyzed Oxidation, *Synthesis (Stuttg.)*. 2005 (2005) 2487–2490. <https://doi.org/10.1055/s-2005-872085>.
- [146] A. Chakraborty, S. Dasgupta, S. Chatterjee, M.I. Menéndez, D. Das, T. Chattopadhyay, Oxidation of Organic Functionalities by PhI(OAc)₂ Catalysed by Magnetically Separable Fe₃O₄@dopa-Supported Mn(III) Complexes: Combined Experimental and Theoretical Approach, *ChemistrySelect.* 2 (2017) 8686–8700. <https://doi.org/10.1002/slct.201701236>.
- [147] K. Sato, M. Hyodo, J. Takagi, M. Aoki, R. Noyori, Hydrogen peroxide oxidation of aldehydes to carboxylic acids: An organic solvent-, halide- and metal-free procedure, *Tetrahedron Lett.* 41 (2000) 1439–1442. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(99\)02310-2](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(99)02310-2).
- [148] H. Heaney, A.J. Newbold, The oxidation of aromatic aldehydes by magnesium

- monoperoxyphthalate and urea–hydrogen peroxide, *Tetrahedron Lett.* 42 (2001) 6607–6609. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(01\)01332-6](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(01)01332-6).
- [149] A. McKillop, D. Kemp, Further functional group oxidations using sodium perborate, *Tetrahedron*. 45 (1989) 3299–3306. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)81008-5](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)81008-5).
- [150] D. Talukdar, K. Sharma, S.K. Bharadwaj, A.J. Thakur, VO(acac)₂: An efficient catalyst for the oxidation of aldehydes to the corresponding acids in the presence of aqueous H₂O₂, *Synlett*. 24 (2013) 963–966. <https://doi.org/10.1055/s-0032-1316914>.
- [151] K. Alagiri, K.R. Prabhu, Efficient synthesis of carbonyl compounds: Oxidation of azides and alcohols catalyzed by vanadium pentoxide in water using tert-butylhydroperoxide, *Tetrahedron*. 67 (2011) 8544–8551. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2011.08.080>.
- [152] L. Sancineto, C. Tidei, L. Bagnoli, F. Marini, E.J. Lenardão, C. Santi, Selenium catalyzed oxidation of aldehydes: Green synthesis of carboxylic acids and esters, *Molecules*. 20 (2015) 10496–10510. <https://doi.org/10.3390/molecules200610496>.
- [153] K. Sato, M. Hyodo, J. Takagi, M. Aoki, R. Noyori, Hydrogen peroxide oxidation of aldehydes to carboxylic acids: an organic solvent-, halide- and metal-free procedure, *Tetrahedron Lett.* 41 (2000) 1439–1442. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(99\)02310-2](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(99)02310-2).
- [154] K. Weissermel, H.-J. Arpe, *Industrial organic chemistry*, VCH, 1997.
- [155] J.R. McNesby, C.A. Heller, Oxidation of Liquid Aldehydes by Molecular Oxygen., *Chem. Rev.* 54 (1954) 325–346. <https://doi.org/10.1021/cr60168a004>.
- [156] L. Sajus, I.S. De Roch, The Liquid Phase Oxidation of Aldehydes, *Compr. Chem. Kinet.* 16 (1980) 89–124. [https://doi.org/10.1016/S0069-8040\(08\)70037-2](https://doi.org/10.1016/S0069-8040(08)70037-2).
- [157] A.-F. Boutron-Charlard, P.J. Robiquet, Nouvelles expériences sur les amandes amères et sur l'huile volatile qu'elles fournissent ; : Mémoire lu à l'Académie des sciences le 31 mai 1839 / par. Robiquet et Boutron-Charlard, impr. de Huzard-Courcier, Paris, 1830.
- [158] H.L.J. Bäckström, The chain-reaction theory of negative catalysis¹, *J. Am. Chem. Soc.* 49 (1927) 1460–1472. <https://doi.org/10.1021/ja01405a011>.
- [159] D.R. Larkin, The role of catalysts in the air oxidation of aliphatic aldehydes, *J. Org. Chem.* 55 (1990) 1563–1568. <https://doi.org/10.1021/jo00292a035>.
- [160] C. Lehtinen, G. Brunow, Factors affecting the selectivity of air oxidation of 2-ethylhexanal, an α -branched aliphatic aldehyde, *Org. Process Res. Dev.* 4 (2000) 544–549. <https://doi.org/10.1021/op000045k>.
- [161] D.F. Evans, M.W. Upton, Studies on singlet oxygen in aqueous solution. Part 3. The decomposition of peroxy-acids, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* (1985) 1151–1153. <https://doi.org/10.1039/DT9850001151>.
- [162] R. Davis, T.C. Lovelace, N.J. Martinez, A. Millar, Decomposition of peracids and their salts with activated carbon, *Catal. Letters*. 31 (1995) 307–311. <https://doi.org/10.1007/BF00808843>.
- [163] K.C. Miles, M.L. Abrams, C.R. Landis, S.S. Stahl, KetoABNO/NO_xCocatalytic Aerobic Oxidation of Aldehydes to Carboxylic Acids and Access to α -Chiral Carboxylic Acids via Sequential Asymmetric Hydroformylation/Oxidation, *Org. Lett.* 18 (2016) 3590–3593. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.6b01598>.
- [164] L. Vanoye, M. Pablos, N. Smith, C. de Bellefon, A. Favre-Réguillon, Aerobic oxidation of aldehydes: selectivity improvement using sequential pulse experimentation in continuous flow microreactor, *RSC Adv.* 4 (2014) 57159–57163. <https://doi.org/10.1039/C4RA12067A>.
- [165] C.F. Hendriks, H.C.A. Van Beek, P.M. Heertjes, Reactions of Some Peracids and Hydroperoxides with Cobalt(II) and Cobalt(III) Acetate in Acetic Acid Solution, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 18 (1979) 38–43. <https://doi.org/10.1021/i360069a008>.
- [166] E. Popov, J. Eloranta, V. Hietapelto, V.M. Vuorenpallo, R. Aksela, J. Jäkärä, Mechanism of decomposition of peracetic acid by manganese ions and diethylenetriaminepentaacetic acid (DTPA), *Holzforschung*. 59 (2005) 507–513. <https://doi.org/10.1515/HF.2005.084>.
- [167] J. Fossey, D. Lefort, J. Sorba, Peracids and free radicals: A theoretical and experimental approach, in: Springer, Berlin, Heidelberg, 1993: pp. 99–113. https://doi.org/10.1007/3-540-56252-4_27.

- [168] C. Lehtinen, V. Nevalainen, G. Brunow, Experimental and computational studies on substituent effects in reactions of peracid-aldehyde adducts, *Tetrahedron*. 56 (2000) 9375–9382. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(00\)00908-X](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(00)00908-X).
- [169] C. Lehtinen, V. Nevalainen, G. Brunow, Experimental and computational studies on solvent effects in reactions of peracid-aldehyde adducts, *Tetrahedron*. 57 (2001) 4741–4751. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)00397-0](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)00397-0).
- [170] D.R. Lide, ed., *Handbook of Chemistry and Physics*, 90th Edition, CRC, CRC Press (Taylor and Francis. Group), Boca Raton, 2010.
- [171] N. Nodelman, J.C. Martin, Solvent Cage Effect in the Photolysis of Azomethane in Aqueous Alcohols and Other Media: A Semiempirical Correlation with Macroscopic Solvent Parameters, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 6597–6608. <https://doi.org/10.1021/ja00437a031>.
- [172] K.G. Clarke, L.D.C. Correia, Oxygen transfer in hydrocarbon-aqueous dispersions and its applicability to alkane bioprocesses: A review, *Biochem. Eng. J.* 39 (2008) 405–429. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2007.11.020>.
- [173] N. Shapiro, A. Vigalok, Highly Efficient Organic Reactions “on Water”, “in Water”, and Both, *Angew. Chemie Int. Ed.* 47 (2008) 2849–2852. <https://doi.org/10.1002/anie.200705347>.
- [174] N. Shapiro, M. Kramer, I. Goldberg, A. Vigalok, Straightforward radical organic chemistry in neat conditions and “on water,” *Green Chem.* 12 (2010) 582–584. <https://doi.org/10.1039/b922475k>.
- [175] P.-F. Dai, J.-P. Qu, Y.-B. Kang, Organocatalyzed Aerobic Oxidation of Aldehydes to Acids, *Org. Lett.* 21 (2019) 1393–1396. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.9b00101>.
- [176] L. Vanoye, M. Abdelaal, K. Grundhauser, B. Guicheret, P. Fongarland, C. De Bellefon, A. Favre-Réguillon, Reinvestigation of the Organocatalyzed Aerobic Oxidation of Aldehydes to Acids, *Org. Lett.* 21 (2019) 10134–10138. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.9b04193>.
- [177] F. Di Furia, M. Prato, U. Quintily, S. Salvagno, G. Scorrano, Gas-liquid chromatographic method for the determination of peracids in the presence of a large excess of hydrogen peroxide, *Analyst*. 109 (1984) 985. <https://doi.org/10.1039/an9840900985>.
- [178] L. Vanoye, A. Aloui, M. Pablos, R. Philippe, A. Percheron, A. Favre-Réguillon, C. De Bellefon, A safe and efficient flow oxidation of aldehydes with O₂, *Org. Lett.* 15 (2013) 5978–5981. <https://doi.org/10.1021/ol401273k>.
- [179] M. Liu, H. Wang, H. Zeng, C.J. Li, Silver(I) as a widely applicable, homogeneous catalyst for aerobic oxidation of aldehydes toward carboxylic acids in water-“silver mirror”: From stoichiometric to catalytic, *Sci. Adv.* 1 (2015) 1–9. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1500020>.
- [180] A. Corma, M.E. Domine, Gold supported on a mesoporous CeO₂ matrix as an efficient catalyst in the selective aerobic oxidation of aldehydes in the liquid phase, *Chem. Commun.* (2005) 4042–4044. <https://doi.org/10.1039/b506685a>.
- [181] S. Biella, L. Prati, M. Rossi, Gold catalyzed oxidation of aldehydes in liquid phase, *J. Mol. Catal. A Chem.* 197 (2003) 207–212. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(02\)00618-0](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(02)00618-0).
- [182] C.F. Hendriks, H.C.A. van Beek, P.M. Heertjes, The Kinetics of the Autoxidation of Aldehydes in the Presence of Cobalt(II) and Cobalt(III) Acetate in Acetic Acid Solution, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 17 (1978) 260–264. <https://doi.org/10.1021/i360067a017>.
- [183] R. Giannandrea, P. Mastrorilli, C.F. Nobile, G.P. Suranna, Aerobic oxidation of aldehydes, ketones, sulfides, alcohols and alkanes catalysed by polymerizable, β-ketoesterate complexes of iron(III), nickel(II) and cobalt(II), *J. Mol. Catal.* 94 (1994) 27–36. [https://doi.org/10.1016/0304-5102\(94\)87027-6](https://doi.org/10.1016/0304-5102(94)87027-6).
- [184] B.J. Hwang, Induction Model for the Heterogeneously-Catalyzed Liquid-Phase Oxidation of Aldehydes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 33 (1994) 1897–1900. <https://doi.org/10.1021/ie00032a003>.
- [185] M. Liu, C.J. Li, Catalytic Fehling’s Reaction: An Efficient Aerobic Oxidation of Aldehyde Catalyzed by Copper in Water, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 55 (2016) 10806–10810. <https://doi.org/10.1002/anie.201604847>.
- [186] H. Yu, S. Ru, Y. Zhai, G. Dai, S. Han, Y. Wei, An Efficient Aerobic Oxidation Protocol of Aldehydes to Carboxylic Acids in Water Catalyzed by an Inorganic-Ligand-Supported Copper Catalyst,

- ChemCatChem. 10 (2018) 1253–1257. <https://doi.org/10.1002/cctc.201701599>.
- [187] H. Yu, S. Ru, G. Dai, Y. Zhai, H. Lin, S. Han, Y. Wei, An Efficient Iron(III)-Catalyzed Aerobic Oxidation of Aldehydes in Water for the Green Preparation of Carboxylic Acids, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 56 (2017) 3867–3871. <https://doi.org/10.1002/anie.201612225>.
- [188] F. Yang, T. Qiu, C. Chi, S. Liang, L. Deng, X. Wang, C. Wang, J. Fu, Y. Wang, Y. Li, Synergistic effects of nitrogen-doped graphene and Fe₂O₃ nanocomposites in catalytic oxidation of aldehyde with O₂, *Chem. Eng. J.* 330 (2017) 880–889. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.08.022>.
- [189] S. Tanaka, Y. Kon, Y. Uesaka, R. Morioka, M. Tamura, K. Sato, Iron-catalyzed Selective Oxidation of α,β -Unsaturated Aldehydes to α,β -Unsaturated Carboxylic Acids by Molecular Oxygen, *Chem. Lett.* 45 (2016) 188–190. <https://doi.org/10.1246/cl.151024>.
- [190] X. Jiang, Y. Zhai, J. Chen, Y. Han, Z. Yang, S. Ma, Iron-Catalyzed Aerobic Oxidation of Aldehydes: Single Component Catalyst and Mechanistic Studies, *Chinese J. Chem.* 36 (2018) 15–19. <https://doi.org/10.1002/cjoc.201700576>.
- [191] Z. Yang, R. Luo, Z. Zhu, X. Yang, W. Tang, Harnessing the Reactivity of Iridium Hydrides by Air: Iridium-Catalyzed Oxidation of Aldehydes to Acids in Water, *Organometallics*. 36 (2017) 4095–4098. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.7b00634>.
- [192] V.R. Choudhary, D.K. Dumbre, Solvent-free selective oxidation of primary alcohols-to-aldehydes and aldehydes-to-carboxylic acids by molecular oxygen over MgO-supported nano-gold catalyst, *Catal. Commun.* 13 (2011) 82–86. <https://doi.org/10.1016/J.CATCOM.2011.07.001>.
- [193] D.R. Larkin, The Role of Catalysts in the Air Oxidation of Aliphatic Aldehydes, *J. Org. Chem.* 55 (1990) 1563–1568. <https://doi.org/10.1021/jo00292a035>.
- [194] T. Yamada, O. Rhode, T. Takai, T. Mukaiyama, Oxidation of Aldehydes into Carboxylic Acids with Molecular Oxygen Using Nickel(II) Complex Catalyst, *Chem. Lett.* 20 (1991) 5–8. <https://doi.org/10.1246/cl.1991.5>.
- [195] J. Howarth, Oxidation of aromatic aldehydes in the ionic liquid [bmim]PF₆, *Tetrahedron Lett.* 41 (2000) 6627–6629. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)01037-6](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)01037-6).
- [196] N. Mizuno, C. Nozaki, T. Hirose, M. Tateishi, M. Iwamoto, Liquid-phase oxygenation of hydrocarbons with molecular oxygen catalyzed by Fe₂Ni-substituted Keggin-type heteropolyanion, *J. Mol. Catal. A Chem.* 117 (1997) 159–168. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(96\)00293-2](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(96)00293-2).
- [197] I. El Amrani, A. Atlamsani, M. Dakkach, M. Rodríguez, I. Romero, S. Amthiou, Efficient and selective oxidation of aldehydes with dioxygen catalysed by vanadium-containing heteropolyanions, *Comptes Rendus Chim.* 20 (2017) 888–895. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2017.05.007>.
- [198] L. Vanoye, J. Wang, M. Pablos, R. Philippe, C. De Bellefon, A. Favre-Réguillon, Continuous, Fast, and Safe Aerobic Oxidation of 2-Ethylhexanal: Pushing the Limits of the Simple Tube Reactor for a Gas/Liquid Reaction, *Org. Process Res. Dev.* 20 (2016) 90–94. <https://doi.org/10.1021/acs.oprd.5b00359>.
- [199] H.F. Koch, R.P. Reed, D.A. Ryan, Oxidation Process, WO 01/46111, 2001. <https://patents.google.com/patent/WO2009024446A2/en> (accessed March 24, 2020).
- [200] K. Fischer, G. Fritz, Synthesis of aliphatic C₂-C₂₂ carboxylic acids, US 5,504,229, 1996. <https://patents.google.com/patent/US5504229>.
- [201] S. Moon, L. Duchin, J. V. Cooney, Application of ultrasound to organic reactions: ultrasonic catalysis on hydrolysis of carboxylic acid esters, *Tetrahedron Lett.* 20 (1979) 3917–3920. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(01\)86464-9](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(01)86464-9).
- [202] M. Draye, J. Estager, N. Kardos, Méthodes d'activation en sonochimie, ISTE Editions, Londres, 2019.
- [203] Ultrasonic Animals That Vocalize at Frequencies Beyond Our Hearing Range – Soundfly, (n.d.). <https://flypaper.soundfly.com/discover/ultrasonic-animals-that-vocalize-at-frequencies-beyond-our-hearing-range/> (accessed January 13, 2020).
- [204] J. Gouaillier, Les moyens de défense des papillons nocturnes contre les chauves-souris insectivores, *Antennae*. 8 (2001) 5–8.

- [205] T.R. Neil, Z. Shen, B.W. Drinkwater, D. Robert, M.W. Holderied, Stealthy moths avoid bats with acoustic camouflage, *J. Acoust. Soc. Am.* 144 (2018) 1742–1742. <https://doi.org/10.1121/1.5067725>.
- [206] P. Curie, J. Curie, Contractions et dilatations produites par des tensions électriques dans les critaux hémimèdières à faces inclinées, *Comptes Rendus l'Académie Des Sci.* XCIII (1881) 1137. <https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k3212z/f156.item>.
- [207] T.J. Mason, J.P. Lorimer, *Applied sonochemistry : the uses of power ultrasound in chemistry and processing*, Wiley-VCH, 2002.
- [208] J. Kergomard, E. Friot, C. Lavandier, *Le livre blanc de l'acoustique en France en 2010*, Paris, 2010.
- [209] R. Wood, A.L. Loomis, The physical and biological effects of high-frequency sound-waves of great intensity, *Philos. Mag.* 4 (1927) 417–436. <https://doi.org/10.1080/14786440908564348>.
- [210] W.T. Richards, A.L. Loomis, The chemical effects of high frequency sound waves I. A preliminary survey, *J. Am. Chem. Soc.* 49 (1927) 3086–3100. <https://doi.org/10.1021/ja01411a015>.
- [211] T. Cousin, *Ultrasons de puissance pour le développement d'une approche éco-compatible et l'étude des mécanismes d'oxydation d'oléfines*, Université de Savoie-Mont Blanc, 2019.
- [212] T.J. Mason, D. Peters, *Practical Sonochemistry: Second Edition*, Elsevier Ltd, 2003. <https://doi.org/10.1533/9781782420620>.
- [213] T. Lepoint, F. Lepoint-Mullie, Theoretical Bases, in: *Synth. Org. Sonochemistry*, Plenum Press, New York, 1998: pp. 1–49. https://doi.org/10.1007/978-1-4899-1910-6_1.
- [214] G. Cravotto, P. Cintas, Power ultrasound in organic synthesis: Moving cavitation chemistry from academia to innovative and large-scale applications, *Chem. Soc. Rev.* 35 (2006) 180–196. <https://doi.org/10.1039/b503848k>.
- [215] S. Saito, Chapter 2 - Ultrasound Field and Bubbles, in: F. Grieser, P.-K. Choi, N. Enomoto, H. Harada, K. Okitsu, K. Yasui (Eds.), *Sonochemistry Acoust. Bubble*, Elsevier, Amsterdam, 2015: pp. 11–39. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801530-8.00002-5>.
- [216] K.S. Suslick, The chemical effects of ultrasound, *Sci. Am.* 260 (1989) 80–86. <http://www.suslick.illinois.edu/documents/sciamer8980.pdf>.
- [217] F. Laugier, *Les ultrasons en procédés polyphasiques: transfert gaz-liquide et réaction liquide-liquide*, Institut national polytechnique de Toulouse, 2007. <http://ethesis.inp-toulouse.fr/archive/00000678/>.
- [218] M. Minnaert, XVI. On musical air-bubbles and the sounds of running water, *London, Edinburgh, Dublin Philos. Mag. J. Sci.* 16 (1933) 235–248. <https://doi.org/10.1080/14786443309462277>.
- [219] E.B. Flint, K.S. Suslick, The temperature of cavitation, *Science (80-)*. 253 (1991) 1397–1399. <https://doi.org/10.1126/science.253.5026.1397>.
- [220] T.J. Mason, Ultrasound in synthetic organic chemistry, *Chem. Soc. Rev.* 26 (1997) 443. <https://doi.org/10.1039/cs9972600443>.
- [221] A. Kumar, P.R. Gogate, A.B. Pandit, H. Delmas, A.M. Wilhelm, Gas–Liquid Mass Transfer Studies in Sonochemical Reactors, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 1812–1819. <https://doi.org/10.1021/ie0341146>.
- [222] K.S. Suslick, D.A. Hammerton, R.E. Cline, The Sonochemical Hot Spot, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 5641–5642. <https://doi.org/10.1021/ja00278a055>.
- [223] A.J. Walton, G.T. Reynolds, Sonoluminescence, *Adv. Phys.* 33 (1984) 595–660. <https://doi.org/10.1080/00018738400101711>.
- [224] L.A. Crum, Sonoluminescence, *Phys. Today.* 47 (1994) 22–29. <https://doi.org/10.1063/1.881402>.
- [225] L. Zechmeister, L. Wallcave, On the Cleavage of Benzene, Thiophene and Furan Rings by Means of Ultrasonic Waves ¹, *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 2853–2855. <https://doi.org/10.1021/ja01615a056>.
- [226] D.L. Currell, L. Zechmeister, On the Ultrasonic Cleavage of Some Aromatic and Heterocyclic Rings, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 205–208. <https://doi.org/10.1021/ja01534a051>.
- [227] D.L. Currell, G. Wilhelm, S. Nagy, The Effect of Certain Variables on the Ultrasonic Cleavage of

- Phenol and of Pyridine, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 127–130. <https://doi.org/10.1021/ja00885a002>.
- [228] M. Jessel, A. Zarembowitch, *Ultrasons*, *Encycl. Universalis*. <http://www.universalis-edu.com/encyclopedie/ultrasons/> (accessed January 14, 2020).
- [229] C. Pétrier, N. Gondrexon, P. Boldo, *Ultrasons et sonochimie*, *Tech. Ing. Intensif. Procédés Méthodes Anal. Durable*. (2008) 2–14. <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/intensification-des-procedes-et-methodes-d-analyse-durable-42493210/ultrasons-et-sonochimie-af6310/ultrasons-af6310niv10001.html> (accessed February 18, 2020).
- [230] S. Saito, *Ultrasound Field and Bubbles*, in: *Sonochemistry Acoust. Bubble*, Elsevier Inc., Amsterdam, 2015: pp. 11–39. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801530-8.00002-5>.
- [231] G. Chatel, *Sonochemistry: new opportunities for green chemistry*, World Scientific, 2017. <https://doi.org/10.1142/q0037>.
- [232] T. Mason, D. Peters, *The ultrasonic bath*, in: *Pract. Sonochemistry*, Elsevier, 2002: pp. 49–63. <https://doi.org/10.1533/9781782420620.49>.
- [233] S. De La Rochebrochard, J. Suptil, J.F. Blais, E. Naffrechoux, *Sonochemical efficiency dependence on liquid height and frequency in an improved sonochemical reactor*, *Ultrason. Sonochem.* 19 (2012) 280–285. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2011.07.009>.
- [234] T. Mason, D. Peters, *The ultrasonic probe*, in: *Pract. Sonochemistry*, Elsevier, 2002: pp. 64–81. <https://doi.org/10.1533/9781782420620.64>.
- [235] J.-P. Goddard, M. Malacria, C. Ollivier, *Méthodes d'activation en sonochimie*, ISTE Editions, 2019. <https://iste-editions.fr/products/methodes-d-activation-en-sonochimie> (accessed April 8, 2020).
- [236] *Guyson est une entreprise pour la fabrication d'équipements de sablage de finition, de lavage par aspersion et de nettoyage à ultrasons*. <https://www.guyson.fr/> (accessed February 21, 2020).
- [237] *NPI Ultrasons Dégraissage industriel*. <http://npi-ultrasons.com/> (accessed February 21, 2020).
- [238] *Industrial and Commercial Ultrasonic Cleaners of Choice*, Omegasonics. <https://www.omegasonics.com/> (accessed February 21, 2020).
- [239] *Ultrasonic Processors & Equipment*, Sonics & Materials, Inc., (n.d.). <https://www.sonics.com/> (accessed February 21, 2020).
- [240] *TELSONIC AG - The Powerhouse of Ultrasonics*, TELSONIC Ultrasonics. <https://www.telsonic.com/> (accessed February 21, 2020).
- [241] *Company EUROSONIC Ultrasonic technology*, (n.d.). <https://www.eurosonic.de/en-GB/company.html> (accessed February 21, 2020).
- [242] E.A. Neppiras, *Acoustic cavitation*, *Phys. Rep.* 61 (1980) 159–251. [https://doi.org/10.1016/0370-1573\(80\)90115-5](https://doi.org/10.1016/0370-1573(80)90115-5).
- [243] T. Mason, D. Peters, *An introduction to the uses of power ultrasound in chemistry*, in: *Pract. Sonochemistry*, Elsevier, 2002: pp. 1–48. <https://doi.org/10.1533/9781782420620.1>.
- [244] B. Niemczewski, *A comparison of ultrasonic cavitation intensity in liquids*, *Ultrasonics*. 18 (1980) 107–110. [https://doi.org/10.1016/0041-624X\(80\)90021-9](https://doi.org/10.1016/0041-624X(80)90021-9).
- [245] K.S. Suslick, Y. Didenko, M.M. Fang, T. Hyeon, K.J. Kolbeck, W.B. McNamara III, M.M. Mdleleni, M. Wong, *Acoustic cavitation and its consequences*, *Philos. Trans. R. Soc. A*. 357 (1999) 335–353. <https://doi.org/10.1098/rsta.1999.0330>.
- [246] J. Rooze, E. V. Rebrov, J.C. Schouten, J.T.F. Keurentjes, *Dissolved gas and ultrasonic cavitation - A review*, *Ultrason. Sonochem.* 20 (2013) 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2012.04.013>.
- [247] J.D. Schramm, I. Hua, *Ultrasonic irradiation of dichlorvos: Decomposition mechanism*, *Water Res.* 35 (2001) 665–674. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00304-3](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00304-3).
- [248] M.A. Beckett, I. Hua, *Impact of ultrasonic frequency on aqueous sonoluminescence and sonochemistry*, *J. Phys. Chem. A*. 105 (2001) 3796–3802. <https://doi.org/10.1021/jp003226x>.
- [249] E. Gonze, Y. Gonthier, P. Boldo, A. Bernis, *Etude de l'oxydation du pentachlorophénol dans*

- différentes géométries de réacteurs à ultrasons de haute fréquence, *Can. J. Chem. Engineering*. 75 (1997) 245–255.
- [250] S.K. Bhangu, M. Ashokkumar, Theory of Sonochemistry, *Top. Curr. Chem.* 374 (2016) 1–28. <https://doi.org/10.1007/s41061-016-0054-y>.
- [251] G. Cum, G. Galli, R. Gallo, A. Spadaro, Role of frequency in the ultrasonic activation of chemical reactions, *Ultrasonics*. 30 (1992) 267–270. [https://doi.org/10.1016/0041-624X\(92\)90086-2](https://doi.org/10.1016/0041-624X(92)90086-2).
- [252] M.H. Entezari, P. Kruus, Effect of frequency on sonochemical reactions II. Temperature and intensity effects, *Ultrason. Sonochem.* 3 (1996) 19–24. [https://doi.org/10.1016/1350-4177\(95\)00037-2](https://doi.org/10.1016/1350-4177(95)00037-2).
- [253] W.B. McNamara, Y.T. Didenko, K.S. Suslick, Sonoluminescence temperatures during multi-bubble cavitation, *Nature*. 401 (1999) 772–775. <https://doi.org/10.1038/44536>.
- [254] R. Hickling, Effects of Thermal Conduction in Sonoluminescence, *J. Acoust. Soc. Am.* 35 (1963) 967–974. <https://doi.org/10.1121/1.1918641>.
- [255] T.J. Mason, J.P. Lorimer, D.M. Bates, Quantifying sonochemistry: Casting some light on a “black art,” *Ultrasonics*. 30 (1992) 40–42. [https://doi.org/10.1016/0041-624X\(92\)90030-P](https://doi.org/10.1016/0041-624X(92)90030-P).
- [256] L.H. Thompson, L.K. Doraiswamy, Sonochemistry: Science and engineering, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (1999) 1215–1249. <https://doi.org/10.1021/ie9804172>.
- [257] S. V. Ley, C.M.R. Low, The Physical Basis of Sonochemistry, in: Springer, Berlin, Heidelberg, 1989: pp. 2–28. https://doi.org/10.1007/978-3-642-74672-7_2.
- [258] A. Weissler, H.W. Cooper, S. Snyder, Chemical Effect of Ultrasonic Waves: Oxidation of Potassium Iodide Solution by Carbon Tetrachloride, *J. Am. Chem. Soc.* 72 (1950) 1769–1775. <https://doi.org/10.1021/ja01160a102>.
- [259] Y. Iida, K. Yasui, T. Tuziuti, M. Sivakumar, Sonochemistry and its dosimetry, in: *Microchem. J.*, Elsevier Inc., 2005: pp. 159–164. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2004.07.016>.
- [260] S. Merouani, O. Hamdaoui, F. Saoudi, M. Chiha, Influence of experimental parameters on sonochemistry dosimetries: KI oxidation, Fricke reaction and H₂O₂ production, *J. Hazard. Mater.* 178 (2010) 1007–1014. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.02.039>.
- [261] Q.A. Zhang, Y. Shen, X.H. Fan, J.F.G. Martín, X. Wang, Y. Song, Free radical generation induced by ultrasound in red wine and model wine: An EPR spin-trapping study, *Ultrason. Sonochem.* 27 (2015) 96–101. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2015.05.003>.
- [262] K. Makino, M.M. Mossoba, P. Riesz, Chemical Effects of Ultrasound on Aqueous Solutions. Evidence for ·OH and ·H by Spin Trapping, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 3537–3539. <https://doi.org/10.1021/ja00376a064>.
- [263] V. Mišík, P. Riesz, EPR study of free radicals induced by ultrasound in organic liquids II. Probing the temperatures of cavitation regions, *Ultrason. Sonochem.* 3 (1996) 25–37. [https://doi.org/10.1016/1350-4177\(95\)00036-4](https://doi.org/10.1016/1350-4177(95)00036-4).
- [264] R. Behling, N. Araji, G. Chatel, Qu’est ce que la sonochimie ?, *Actual. Chim.* 410 (2016) 11–20. <http://www.lactualitechimique.org/Qu-est-ce-que-la-sonochimie>.
- [265] Complete Publications List: The Suslick Research Group, (n.d.). <http://suslick.scs.illinois.edu/publications.html> (accessed April 24, 2020).
- [266] D.J. Walton, T.J. Mason, Organic Sonoelectrochemistry, in: *Synth. Org. Sonochemistry*, Springer US, Boston, MA, 1998: pp. 263–300. https://doi.org/10.1007/978-1-4899-1910-6_7.
- [267] J.L. Luche, C. Pétrier, A.L. Gemal, N. Zikra, Ultrasound in Organic Synthesis. 2. Formation and Reaction of Organocopper Reagents, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 3805–3806. <https://doi.org/10.1021/jo00140a054>.
- [268] J.-L. Luche, *Synthetic Organic Sonochemistry*, Springer US, Boston, MA, 1998. <https://doi.org/10.1007/978-1-4899-1910-6>.
- [269] J.L. Luche, C. Pétrier, J.P. Lansard, A.E. Greene, L. d’Etudes, Ultrasound in Organic Synthesis. 4. 1 A Simplified Preparation of Diarylzinc Reagents and Their Conjugate Addition to α -Enones, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 3837–3839. <https://doi.org/10.1021/jo00169a055>.
- [270] H. Fillion, B. Refouvelet, M.H. Pera, V. Dufaud, J.L. Luche, An Improvement in the Wittig-Horner Synthesis of Allenyl Sulfones and Allenes Carboxanilides under Sonochemical Conditions, *Synth.*

- Commun. 19 (1989) 3343–3348. <https://doi.org/10.1080/00397918908052738>.
- [271] C. Einhorn, J. Einhorn, M.J. Dickens, J.L. Luche, Organic sonochemistry - some illustrative examples of a new fundamental approach, *Tetrahedron Lett.* 31 (1990) 4129–4130. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)97560-9](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)97560-9).
- [272] Y. Ogata, Oxidations with Nitric Acid or Nitrogen Oxides, in: Elsevier, 1978: pp. 314–316. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-697252-8.50009-1>.
- [273] T. Ando, S. Sumi, T. Kawate, J.I. Née Yamawaki, T. Hanafusa, Sonochemical switching of reaction pathways in solid-liquid two-phase reactions, *J. Chem. Soc. - Ser. Chem. Commun.* (1984) 439–440. <https://doi.org/10.1039/C39840000439>.
- [274] R. Pflieger, T. Chave, G. Vite, L. Jouve, S.I. Nikitenko, Effect of operational conditions on sonoluminescence and kinetics of H₂O₂ formation during the sonolysis of water in the presence of Ar/O₂ gas mixture, *Ultrason. Sonochem.* 26 (2015) 169–175. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2015.02.005>.
- [275] M.J.N. Pourbaix, Atlas d'équilibres électrochimiques, Gauthier-V, Paris, 1963.
- [276] D.A. Armstrong, R.E. Huie, S. Lyman, W.H. Koppenol, G. Merényi, P. Neta, D.M. Stanbury, S. Steenken, P. Wardman, Standard electrode potentials involving radicals in aqueous solution: Inorganic radicals, *Bioinorg. React. Mech.* 9 (2013) 59–61. <https://doi.org/10.1515/irm-2013-0005>.
- [277] Y.G. Adewuyi, Sonochemistry: Environmental science and engineering applications, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 4681–4715. <https://doi.org/10.1021/ie010096l>.
- [278] L. Parizot, T. Chave, M.E. Galvez, H. Dutilleul, P. Da Costa, S.I. Nikitenko, Sonocatalytic oxidation of EDTA in aqueous solutions over noble metal-free Co₃O₄/TiO₂ catalyst, *Appl. Catal. B Environ.* 241 (2019) 570–577. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.09.001>.
- [279] T. Chave, N.M. Navarro, P. Pochon, N. Perkas, A. Gedanken, S.I. Nikitenko, Sonocatalytic degradation of oxalic acid in the presence of oxygen and Pt/TiO₂, *Catal. Today.* 241 (2015) 55–62. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.07.040>.
- [280] M.M. Bello, A.A. Abdul Raman, A. Asghar, A review on approaches for addressing the limitations of Fenton oxidation for recalcitrant wastewater treatment, *Process Saf. Environ. Prot.* 126 (2019) 119–140. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.03.028>.
- [281] I. Ioan, S. Wilson, E. Lundanes, A. Neculai, Comparison of Fenton and sono-Fenton bisphenol A degradation, *J. Hazard. Mater.* 142 (2007) 559–563. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.08.015>.
- [282] D. Meroni, M. Jiménez-Salcedo, E. Falletta, B.M. Bresolin, C.F. Kait, D.C. Boffito, C.L. Bianchi, C. Pirola, Sonophotocatalytic degradation of sodium diclofenac using low power ultrasound and micro sized TiO₂, *Ultrason. Sonochem.* 67 (2020) 105123. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2020.105123>.
- [283] M. Draye, N. Kardos, Advances in Green Organic Sonochemistry, *Top. Curr. Chem.* 374 (2016) 1–29. <https://doi.org/10.1007/s41061-016-0074-7>.
- [284] P.N. Amaniampong, A. Karam, Q.T. Trinh, K. Xu, H. Hirao, F. Jérôme, G. Chatel, Selective and Catalyst-free Oxidation of D-Glucose to D-Glucuronic acid induced by High-Frequency Ultrasound, *Sci. Rep.* 7 (2017) 1–8. <https://doi.org/10.1038/srep40650>.
- [285] G. Chatel, C. Monnier, N. Kardos, C. Voiron, B. Andrioletti, M. Draye, Green, selective and swift oxidation of cyclic alcohols to corresponding ketones, *Appl. Catal. A Gen.* 478 (2014) 157–164. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.03.033>.
- [286] M.L. Chevallier, S. Dessolin, F. Serres, L. Bruyas, G. Chatel, Effect of Ultrasound on the Green Selective Oxidation of Benzyl Alcohol to Benzaldehyde, *Molecules.* 24 (2019) 4157. <https://doi.org/10.3390/molecules24224157>.
- [287] R. Naik, A. Nizam, A. Siddekha, M.A. Pasha, An efficient sonochemical oxidation of benzyl alcohols into benzaldehydes by FeCl₃/HNO₃ in acetone, *Ultrason. Sonochem.* 18 (2011) 1124–1127. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2011.02.003>.
- [288] M. Mirza-Aghayan, E. Kashef-Azar, R. Boukherroub, Graphite oxide: An efficient reagent for oxidation of alcohols under sonication, *Tetrahedron Lett.* 53 (2012) 4962–4965.

- <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2012.07.016>.
- [289] M. Mirza-Aghayan, M. Molaei Tavana, R. Boukherroub, Oxone/iron(II) sulfate/graphite oxide as a highly effective system for oxidation of alcohols under ultrasonic irradiation, *Tetrahedron Lett.* 55 (2014) 342–345. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2013.11.019>.
- [290] M. Mečiarová, Š. Toma, A. Heribanová, Ultrasound assisted heterogeneous permanganate oxidations, *Tetrahedron.* 56 (2000) 8561–8566. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(00\)00798-5](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(00)00798-5).
- [291] B.L. Gadilohar, D. V. Pinjari, G.S. Shankarling, An Energy Efficient Sonochemical Selective Oxidation of Benzyl Alcohols to Benzaldehydes by Using Bio-TSIL Choline Peroxydisulfate, *Ind. Eng. Chem. Res.* 55 (2016) 4797–4802. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b00731>.
- [292] I.M. Kolthoff, I.K. Miller, The Chemistry of Persulfate. I. The Kinetics and Mechanism of the Decomposition of the Persulfate Ion in Aqueous Medium, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 3055–3059. <https://doi.org/10.1021/ja01151a024>.
- [293] S.B. Reifsneider, L.A. Spurlock, Chemistry of Ultrasound. II. Irradiative Behavior of Aliphatic Aldehydes and Carboxylic Acids in an Aqueous Medium, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 299–305. <https://doi.org/10.1021/ja00783a001>.
- [294] U. Neuenschwander, J. Neuenschwander, I. Hermans, Cavitation-induced radical-chain oxidation of valeric aldehyde, *Ultrason. Sonochem.* 19 (2012) 1011–1014. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2012.02.003>.
- [295] P. Cintas, J.L. Luche, Green chemistry: The sonochemical approach, *Green Chem.* 1 (1999) 115–125. <https://doi.org/10.1039/a900593e>.
- [296] B.G. Pollet, Power ultrasound in electrochemistry : from versatile laboratory tool to engineering solution, Wiley, 2012. <https://doi.org/10.1002/9781119967392>.
- [297] G. Chatel, S. Valange, R. Behling, J.C. Colmenares, A Combined Approach using Sonochemistry and Photocatalysis: How to Apply Sonophotocatalysis for Biomass Conversion?, *ChemCatChem.* 9 (2017) 2615–2621. <https://doi.org/10.1002/cctc.201700297>.
- [298] G. Cravotto, P. Cintas, The Combined Use of Microwaves and Ultrasound: Improved Tools in Process Chemistry and Organic Synthesis, *Chem. - A Eur. J.* 13 (2007) 1902–1909. <https://doi.org/10.1002/chem.200601845>.
- [299] M. Draye, J.P. Bazureau, Ultrasound and microwaves : recent advances in organic chemistry, *Research signpost*, 2012. <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00708455> (accessed February 10, 2020).
- [300] J.J. John, S. Kuhn, L. Braeken, T. Van Gerven, Ultrasound assisted liquid–liquid extraction with a novel interval-contact reactor, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 113 (2017) 35–41. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2016.09.008>.
- [301] J.J. John, S. Kuhn, L. Braeken, T. Van Gerven, Effect of fluid properties on ultrasound assisted liquid-liquid extraction in a microchannel, *Ultrason. Sonochem.* 42 (2018) 68–75. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.11.003>.
- [302] G. Chatel, D.R. Macfarlane, Ionic liquids and ultrasound in combination: Synergies and challenges, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 8132–8149. <https://doi.org/10.1039/c4cs00193a>.
- [303] B. Kwiatkowska, J. Bennett, J. Akunna, G.M. Walker, D.H. Bremner, Stimulation of bioprocesses by ultrasound, *Biotechnol. Adv.* 29 (2011) 768–780. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2011.06.005>.
- [304] J.J. John, S. Kuhn, L. Braeken, T. Van Gerven, Ultrasound assisted liquid-liquid extraction in microchannels-A direct contact method, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 102 (2016) 37–46. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2016.01.003>.
- [305] J.J. John, S. Kuhn, L. Braeken, T. Van Gerven, Temperature controlled interval contact design for ultrasound assisted liquid–liquid extraction, *Chem. Eng. Res. Des.* 125 (2017) 146–155. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2017.06.025>.
- [306] J.-M. Li, J.-P. Yong, H.A. Aisa, Synthesis of (Z/E)-11-tetradecen-1-ol, a component of *Ostrinia nubilalis* sex pheromone, *Chem. Nat. Compd.* 44 (2008) 224–226. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s10600-008-9020-4>.

- [307] J. Saame, T. Rodima, S. Tshepelevitsh, A. Kütt, I. Kaljurand, T. Haljasorg, I.A. Koppel, I. Leito, Experimental Basicities of Superbasic Phosphonium Ylides and Phosphazenes, *J. Org. Chem.* 81 (2016) 7349–7361. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.6b00872>.
- [308] L.J. Bellamy, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, Springer Netherlands, 1980. <https://doi.org/10.1007/978-94-011-6520-4>.
- [309] L.W. Daasch, D.C. Smith, The infrared and raman spectra of trimethylphosphine oxide, *J. Chem. Phys.* 19 (1951) 22–25. <https://doi.org/10.1063/1.1747983>.
- [310] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, A convenient synthesis of acetylenes: catalytic substitutions of acetylenic hydrogen with bromoalkenes, iodoarenes and bromopyridines, *Tetrahedron Lett.* 16 (1975) 4467–4470. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)91094-3](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)91094-3).
- [311] M. Eckhardt, G.C. Fu, The First Applications of Carbene Ligands in Cross-Couplings of Alkyl Electrophiles: Sonogashira Reactions of Unactivated Alkyl Bromides and Iodides, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 13642–13643. <https://doi.org/10.1021/JA038177R>.
- [312] J.M. Hoover, B.L. Ryland, S.S. Stahl, Copper/TEMPO-Catalyzed Aerobic Alcohol Oxidation: Mechanistic Assessment of Different Catalyst Systems, *ACS Catal.* 3 (2013) 2599–2605. <https://doi.org/10.1021/cs400689a>.
- [313] N. Gondrexon, V. Renaudin, P. Boldo, Y. Gonthier, A. Bernis, C. Pettier, Degassing effect and gas-liquid transfer in a high frequency sonochemical reactor, *Chem. Eng. J.* 66 (1997) 21–26. [https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(96\)03124-5](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(96)03124-5).
- [314] L. Vanoye, M. Pablos, C. De Bellefon, A. Favre-Réguillon, Gas-liquid segmented flow microfluidics for screening copper/tempo-catalyzed aerobic oxidation of primary alcohols, *Adv. Synth. Catal.* 357 (2015) 739–746. <https://doi.org/10.1002/adsc.201400925>.
- [315] D.F. Shriver, P.W. Atkins, A. Pousse, *Chimie inorganique*, De Boeck Université, 2001.
- [316] M. Sitko, A. Szelwicka, A. Wojewódka, A. Skwarek, D. Tadasiewicz, L. Schimmelpfennig, K. Dziuba, M. Morawiec-Witczak, A. Chrobok, Perdecanoic acid as a safe and stable medium-chain peracid for Baeyer-Villiger oxidation of cyclic ketones to lactones, *RSC Adv.* 9 (2019) 30012–30018. <https://doi.org/10.1039/c9ra06087a>.
- [317] H. Klenk, P.H. Götz, R. Siegmeier, W. Mayr, Peroxy Compounds, Organic, in: *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2000. https://doi.org/10.1002/14356007.a19_199.
- [318] P.A. Giguère, I.D. Liu, Kinetics of the thermal decomposition of hydrogen peroxide vapor, *Can. J. Chem.* 35 (1957) 283–293. <https://doi.org/10.1139/v57-042>.
- [319] Y. Kegelaers, *Etude des effets de la cavitation acoustique sur des réactions organiques hétérogènes et homogènes*, Université Libre de Bruxelles, 1999.
- [320] H. Miura, M. Nakada, T. Asami, Increasing unsaturated dissolved oxygen concentration in water by fine bubbles induced by ultrasonic vibrations, *Acoust. Sci. Technol.* 36 (2015) 240–247. <https://doi.org/10.1250/ast.36.240>.
- [321] J.-L. Luche, C. Bianchi, *Synthetic organic sonochemistry*, Plenum Press, 1998.
- [322] R.S. Varma, K.P. Naicker, D. Kumar, Can ultrasound substitute for a phase-transfer catalyst? Triphase catalysis and sonochemical acceleration in nucleophilic substitution of alkyl halides and α -tosyloxyketones: Synthesis of alkyl azides and α -azidoketones, *J. Mol. Catal. A Chem.* 149 (1999) 153–160. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(99\)00168-5](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(99)00168-5).
- [323] S. de La Rochebrochard d'Auzay, J.-F. Blais, E. Naffrechoux, Comparison of characterization methods in high frequency sonochemical reactors of differing configurations, *Ultrason. Sonochem.* 17 (2010) 547–554. <https://doi.org/10.1016/J.ULTSONCH.2009.10.024>.

TABLES DES FIGURES ET DES TABLEAUX

Table des figures

Figure 1 : Propagation de <i>Cydalima perspectalis</i> à travers l'Europe entre 2007 et 2016.[8] ..	21
Figure 2 : Les différents stades de la pyrale du buis; a) la chenille ou larve, b) la chrysalide, c) l'imago de phénotype blanc et d) l'imago de phénotype noir (adapté de réf [18,20]).	21
Figure 3 : Cycle biologique de <i>Cydalima perspectalis</i> (adapté de réf [19]).....	22
Figure 4 : Défoliation et écorçage du buis par les chenilles de la pyrale du buis; a) buis avant l'attaque de la pyrale, b) défoliation du buis, c) et d) écorçage du buis par les larves (adapté de la réf [18]).	23
Figure 5 : Parasites de la pyrale du buis ; a) <i>Compsilura concinnata</i> , b) nématode, c) trichogramme, d) <i>Bacillus thuringiensis</i> , e) chauve-souris chassant des pyrales.....	23
Figure 6 : Composés sémiocchimiques (adapté de réf [39]).	28
Figure 7 : Principales molécules identifiées comme phéromones sexuelles lors de la dissection des ovipositeurs de femelles imago de la pyrale du buis.[40]	28
Figure 8 : Test en laboratoire de différents mélanges de phéromones et étude de la réaction du papillon mâle à ces mélanges.[40]	28
Figure 9 : Nombre de mâles de <i>Cydalima perspectalis</i> capturés dans les pièges à phéromones grâce aux différents mélanges de phéromones. Les données associées à une lettre ne sont pas significativement différentes ($P < 0,05$ au test de Turkey-Kramer).[40]	29
Figure 10 : Bombykol ou (10E,12Z)-hexadéca-10,12-diènole, phéromone sexuelle du ver à soie.	34
Figure 11 : Voie de synthèse pour la préparation de l'acétate de (Z)-tétradéc-9-èn-1-yle et l'acétate de (Z)-hexadéc-11-èn-1-yle, phéromones sexuelles de <i>Spodoptera frugiperda</i> (adapté de réf [52]).	36
Figure 12 : Synthèse des composants des phéromones du ver à soie proposé par Zarbin et coll. (adapté de réf [53]).	37
Figure 13 : Bilan général de la réaction de Wittig.	38
Figure 14 : Mécanisme de la réaction de Wittig (adapté de réf [56]).	38
Figure 15 : Mécanisme de la réaction de Wittig en présence de sels de lithium (adapté de la réf [62]).	40
Figure 16 : Synthèse du 11-((tétrahydro-2H-pyran-2-yl)oxy)-undéc-2-yn-1-ol, composé intermédiaire pour la formation des isomères du 9,11-hexadécadiène.[65]	40
Figure 17 : Synthèse du (9E,11E)-hexadéca-9,11-diène et du (9E,11Z)-hexadéca-9,11-diène à partir du 11-((tétrahydro-2H-pyran-2-yl)oxy)undéc-2-yn-1-ol (adapté de réf [65]).	41
Figure 18 : Synthèse du (9Z,11E)-hexadéca-9,11-diène et du (9Z,11Z)-hexadéca-9,11-diène à partir du 11-((tétrahydro-2H-pyran-2-yl)oxy)undéc-2-yn-1-ol (adapté de réf [65]).	43
Figure 19 : Synthèse du (7Z,11Z,13E)-hexadéca-7,11,13-triène et le (7Z,11Z)-hexadéca-7,11-diène à partir du même ylure de phosphonium (adapté de réf [66]).	44
Figure 20 : Synthèse du (Z)-hexadéc-11-èn-1-ol, du (Z)-hexadéc-11-ènal et de l'acétate de (Z)-hexadéc-11-èn-1-yle via la réaction de Wittig.[46]	45
Figure 21 : Synthèse du (Z)-hexadéc-11-èn-1-ol via la synthèse malonique (adapté de réf [44,67,68]).	46
Figure 22 : Synthèse du (Z)-hexadéc-11-èn-1-ol via la réaction de Wittig.[46]	48
Figure 23 : Méthodes d'oxydation des alcools primaires en aldéhydes [80]	57
Figure 24 : Formation d'ion oxoammonium par oxydation du TEMPO.[93]	58
Figure 25 : Oxydation des amines en nitroxyde via m-CPBA.[94]	58

Figure 26 : Mécanisme réactionnel de l'oxydation des alcools par le TEMPO.[95].....	58
Figure 27 : Dismutation de l'hydroxylamine avec le sel d'oxoammonium.....	59
Figure 28 : Mécanisme de l'oxydation aérobie des alcools par le système catalytique Cu ^I /TEMPO proposé par Stahl et coll.[74].....	64
Figure 29 : Énergie de liaison des liaisons α-C–H des alcools aliphatiques et benzyliques [136].....	64
Figure 30 : Hydroformylation d'aldéhydes linéaires pour l'obtention des acides carboxyliques correspondants. [73,88].....	67
Figure 31 : Mécanisme proposé par Baeyer et Villiger en 1900.[84,156].....	68
Figure 32 : Mécanisme de la réaction d'auto-oxydation de l'aldéhyde : conversion de l'aldéhyde en peracide par réaction radicalaire en chaîne (adapté références [88,159,160]).	69
Figure 33 : Mécanisme de la réaction d'auto-oxydation des aldéhydes : transformation du peracide en acide carboxylique (adapté réf [159,160]).	70
Figure 34 : Mécanisme proposé par Lehtinen et coll. pour expliquer la formation de sous-produits indésirables lors de l'oxydation aérobie du 2-éthylhexanal.[160].....	71
Figure 35 : Propagation de l'onde sonore dans un milieu élastique.	80
Figure 36 : Spectre sonore en fonction de la gamme de fréquence.[211].....	80
Figure 37 : Représentation schématique du phénomène de cavitation acoustique sous ultrasons.[211,212].....	84
Figure 38 : Représentation schématique de la bulle de cavitation selon la théorie du point chaud (adapté de réf [211,212,219]).	86
Figure 39 : Différents matériaux des transducteurs avec les fréquences opérantes dans l'application des instruments ultrasonores. [230].....	87
Figure 40 : Représentation schématique des trois grands types d'appareils permettant la transmission des ondes ultrasonores au milieu irradié (adapté de réf [215]).	88
Figure 41 : Représentation schématique de l'appareillage d'une sonde ultrasonore : (a) générateur, (b) convertisseur, (c) sonotrode, (d) micropointe (adapté de réf [211]).	89
Figure 42 : Schéma d'un réacteur cup horn de haute fréquence avec la fontaine acoustique à l'interface liquide-air.	90
Figure 43 : Relation entre la fréquence de résonance et le rayon des bulles de cavitation (a) et entre la fréquence de résonance et la pression (b) (adapté de réf [251]).	91
Figure 44 : Maximum de l'intensité de l'onde ultrasonore à 46 kHz en fonction de la distance avec le transducteur dans quatre liquides (adapté de réf [257]).	96
Figure 45 : Réaction entre les ions iodures et les radicaux HO [•]	96
Figure 46 : Estérification de l'octanol en ester de nitrate sous conditions silencieuses et oxydation de l'octanol en acide octanoïque sous irradiation ultrasonore (20 kHz – puissance non indiquée).[271].....	98
Figure 47 : Saponification du 2,4-diméthylbenzoate de méthyle sous irradiation ultrasonore (20 kHz – puissance non indiquée) et conditions silencieuses.[201].....	99
Figure 48 : Commutation sonochimique entre la réaction de Friedel et Craft et une substitution nucléophile dans le toluène.	100
Figure 49 : Dégradation sonochimique des polluants par les espèces radicalaires HO [•] produites via la sonolyse de l'eau (adapté de la réf [235]).	100
Figure 50 : Formation des espèces oxydantes (en bleu) lors de la sonolyse de l'eau en présence Ar/O ₂ (8:2). Couple oxydo-réducteurs mis en jeu et leur potentiels standards associés à 25 °C et pH = 0 (avec l'autorisation de [211]).[275,276].....	101

Figure 51 : Dégradation du diclofénac dans l'eau potable ; Concentration initiale en diclofénac $C_0 = 25 \text{ ppm}$, $0,1 \text{ g.L}^{-1}$ de TiO_2 et US BF 20 kHz et $P_{\text{ac.vol}} = 0,038 \text{ mW.mL}^{-1}$.	102
Figure 52 : Oxydation du D-glucose sous irradiation ultrasonore de hautes fréquences (550 kHz – $P_{\text{ac.vol}} = 0,36 \text{ W.mL}^{-1}$) dans l'eau à 25 °C, en présence d'une faible agitation mécanique (100 rpm) et sous bullage d'argon ou d'oxygène (10 mL.min^{-1}).[284]	103
Figure 53 : Oxydation de l'alcool benzylique par le HNO_3 (0,5 équiv.) en présence de FeCl_3 (0,5 équiv.) dans l'acétone en conditions silencieuses (12 h) ou ultrasonores de basse fréquence (35 kHz – bac à ultrasons – puissance non indiquée – 10 min).[287]	105
Figure 54 : Oxydation de l'alcool 4-nitrobenzène en acide carboxylique correspondant ; Oxone® (1,5 équiv.), FeSO_4 (5 mol%) et GO (0,1 g) dans l'eau sous irradiation ultrasonore dans un bac à ultrasons (fréquence et puissance non indiquée).[289]	106
Figure 55 : Mécanisme proposé pour la formation in situ d'oxygène moléculaire pour oxyder l'alcool benzylique en benzaldéhyde.[291,292]	107
Figure 56 : Suivi de la concentration de l'acide valérique produit par oxydation aérobie du valéraldéhyde en fonction du temps, sous conditions silencieuses (o) et sous irradiation ultrasonore de basse fréquence (•) (30 kHz – 13 W), en présence d'un flux de O_2 (30 mL.min^{-1}) et de peroxyde de di-tert-butyle (1 mol%).[294]	109
Figure 57 : Protection du 11-bromoundécane-1-ol par le DHP. (Conditions expérimentales : 11-bromoundécane-1-ol (40 mmol), DHP (54 mmol) et HCl à 37% (3 gouttes) agité à température ambiante pendant 1,5 h).	121
Figure 58 : Préparation du bromure de triphényl(11-((tétrahydro-2H-pyran-2-yl)oxy)undécyl)phosphonium. (Conditions expérimentales : L (12,6 mmol), triphénylphosphine (12,6 mmol) et K_2CO_3 (1,26 mmol) dans MeCN (8 mL) agité à reflux pendant 10 h).	121
Figure 59 : Réaction générale de Sonogashira.	124
Figure 60 : Mécanisme réactionnel pour le couplage de Sonogashira en présence d'halogénure d'alkyle proposé par Eckhardt et Fu [311].	124
Figure 61 : Synthèse du non-4-yn-1-ol via la réaction de couplage de Sonogashira [311]...	125
Figure 62 : Évolution de la masse de 10-bromodécane-1-ol au cours du temps.	126
Figure 63 : Optimisation de la charge catalytique en conditions silencieuses (650 rpm) pour l'oxydation aérobie de l'octan-1-ol. (Conditions expérimentales : 0,2 M d'octan-1-ol, $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{OTf}$ (x mol%), bpy (x mol%), TEMPO (x mol%) et NMI (2x mol%) dans 5 mL de MeCN à 25 °C et sous air ambiant).	131
Figure 64 : Optimisation de la charge catalytique en présence ou non d'un bullage de O_2 . (Conditions expérimentales : 0,2 M d'octan-1-ol, $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{OTf}$ (x mol%), bpy (x mol%), TEMPO (x mol%) et NMI (2x mol%) dans 5 mL de MeCN à 25 °C et sous bullage de O_2 (50 mL.min^{-1} en rouge – 0 mL.min^{-1} en bleu))	132
Figure 65 : Comparaison des cinétiques de conversion de l'octan-1-ol sous conditions silencieuses à différents volumes. (Conditions réactionnelles : 0,2 M d'octan-1-ol, $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{OTf}$ (5 mol%), bpy (5 mol%) et TEMPO (5 mol%) et NMI (10 mol%) dans MeCN à 25 °C et sous bullage de O_2 (50 mL.min^{-1})).	134
Figure 66 : Comparaison des cinétiques de conversion de l'octan-1-ol en conditions silencieuses (650 rpm) et sous US HF (800 kHz – $0,27 \text{ W.mL}^{-1}$). (Conditions réactionnelles : 0,2 M d'octan-1-ol, $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{OTf}$ (5 mol%), bpy (5 mol%) et TEMPO (5 mol%) et NMI (10 mol%) dans 50 mL de MeCN à 25 °C et sous bullage de O_2 (50 mL.min^{-1})).	134
Figure 67 : Comparaison des cinétiques de conversion de l'octan-1-ol en conditions silencieuses et en présence de différentes techniques d'activation (US BF et Ultraturrax®).	

(Conditions réactionnelles : 0,2 M d'octan-1-ol, [Cu(MeCN) ₄]OTf (5 mol%), bpy (5 mol%) et TEMPO (5 mol%) et NMI (10 mol%) dans 5 mL de MeCN à 25 °C, sous bullage de O ₂ (50 mL.min ⁻¹)).	135
Figure 68 : Concentration en oxygène dissous dans MeCN en fonction de la méthode d'activation utilisée. (Conditions expérimentales : 20 mL de MeCN en l'absence d'agitation, en conditions silencieuses, sous US BF (20 kHz – 0,20 W.mL ⁻¹) et sous Ultraturrax®, 50 mL de MeCN sous US HF (800 kHz – 0,27 W.mL ⁻¹), agité ou irradié pendant 5 min à 25 °C.	137
Figure 69 : Schéma du montage photographique pour l'étude de la surface de contact entre la phase liquide et la phase gazeuse.	138
Figure 70 : Photographies du milieu réactionnel en présence d'un bullage de O ₂ (50 mL.min ⁻¹) dans MeCN à 25 °C a) en conditions silencieuses (650 rpm - 20 mL de MeCN), b) sous US HF (800 kHz – 0,27 W.mL ⁻¹ - 50 mL de MeCN) avec la nébulisation entourée par le cadre bleu, c) sous US BF (20 kHz – 0,20 W.mL ⁻¹ - 20 mL de MeCN) et d) sous Ultraturrax® (24 000 rpm - 20 mL de MeCN).	139
Figure 71 : Détermination des diamètres des bulles ellipsoïdes.	140
Figure 72 : Distribution de la taille des bulles en conditions silencieuses ou ultrasonores de basse fréquence. (Conditions expérimentales : 50 mL.min ⁻¹ de O ₂ bullé dans 20 mL de MeCN à 25 °C, en conditions silencieuses (650 rpm) ou sous US BF (20 kHz – 0,20 W.mL ⁻¹)).	141
Figure 73 : Suivi de la couleur du mélange réactionnel au cours de la réaction d'oxydation aérobie de l'octan-1-ol en conditions silencieuses. (Conditions expérimentales : 0,2 M d'octan-1-ol, [Cu(MeCN) ₄]OTf (5 mol%), bpy (5 mol%), TEMPO (5 mol%) et NMI (10 mol%) dans 5 mL de MeCN à 25 °C sous agitation magnétique (650 rpm) en présence d'un bullage de O ₂ (50 mL.min ⁻¹)).	143
Figure 74 : Comparaison des cinétiques de formation des produits issus de la réaction d'oxydation aérobie de l'octan-1-ol sous conditions silencieuses ou sous US BF (20 kHz – 0,36 W.mL ⁻¹). (Conditions expérimentales : 0,2 M d'octan-1-ol, [Cu(MeCN) ₄]OTf (5 mol%), bpy (5 mol%), TEMPO (5 mol%) et NMI (10 mol%) dans 5 mL de MeCN à 25 °C et sous bullage de O ₂ (50 mL.min ⁻¹)).	144
Figure 75 : Oxydation aérobie de l'octanal en acide octanoïque via la formation de l'acide peroctanoïque comme intermédiaire de réaction.	149
Figure 76 : Formation du sulfoxyde de p-méthyltolyle (1) et de la sulfone de p-méthyltolyle via la réaction entre l'acide peroctanoïque et le sulfure de p-méthyltolyle.	150
Figure 77 : Influence de la charge catalytique sur la conversion de l'octanal lors de l'oxydation aérobie. (Conditions expérimentales : 0,9 M d'octanal dans MeCN à 25 °C sous bullage de O ₂ (50 mol.min ⁻¹) en conditions silencieuses à 650 rpm).	151
Figure 78 : Influence de la charge catalytique sur la quantité d'acide peroctanoïque détecté dans le milieu réactionnel lorsque l'octanal est converti à 86%. (Conditions expérimentales : 0,9 M d'octanal et Mn(acac) ₃ (x ppm) dans MeCN à 25 °C sous bullage de O ₂ (50 mol.min ⁻¹)).	152
Figure 79 : Suivi de la conversion de l'octanal et de la température en fonction du temps de la réaction d'oxydation aérobie de l'octanal en absence de thermorégulation en conditions silencieuses (650 rpm). (Conditions expérimentales : 0,9 M d'octanal et 100 ppm de Mn(acac) ₃ dans MeCN sous bullage de O ₂ (50 mol.min ⁻¹)).	157
Figure 80 : Comparaison des vitesses initiales de conversion de l'octanal obtenues en conditions silencieuses (650 rpm) et ultrasonores de basse fréquence (20 kHz – 0,20 W.mL ⁻¹) et de haute fréquence (800 kHz - 0,27 W.mL ⁻¹) et sous Ultraturrax® (24 000 rpm). (Conditions	

expérimentales : 0,9 M d'octanal et 100 ppm de Mn(acac) ₃ dans MeCN sous bullage de O ₂ (50 mol.min ⁻¹) et irradié ou agité pendant 1 h).....	159
Figure 81 : Rendement en acide peroctanoïque en fonction de la température en conditions silencieuses (650 rpm) et ultrasonores de basse fréquence (20 kHz – 0,20 W.mL ⁻¹) et de haute fréquence (800 kHz – 0,27 W.mL ⁻¹) et sous Ultraturrax® (24 000 rpm) à 68% de conversion de l'octanal. (Conditions expérimentales : 0,9 M d'octanal et Mn(acac) ₃ (100 ppm) dans MeCN sous flux de O ₂ (50 mL.min ⁻¹) après 1 h de réaction.	162
Figure 82 : Comparaison des vitesses initiales de conversion de l'octanal obtenues en conditions silencieuses (650 rpm), sous US BF (20 kHz – 0,20 W.mL ⁻¹), sous US HF (800 kHz - 0,27 W.mL ⁻¹) et sous Ultraturrax® (24 000 rpm). (Conditions expérimentales : 0,9 M d'octanal et 100 ppm de Mn(acac) ₃ dans MeCN sous bullage de O ₂ (50 mol.min ⁻¹) et irradié ou agité pendant 1 h).	165
Figure 83 : Comparaison des rendements et des sélectivités obtenus à 68% de conversion en octanal pour la réaction d'oxydation aérobie de l'octanal sous US BF (20 kHz – 0,20 W.mL ⁻¹) et sous Ultraturrax (24 000 rpm). (Conditions expérimentales : 0,9 M d'octanal et 100 ppm de Mn(acac) ₃ dans MeCN sous bullage de O ₂ (50 mol.min ⁻¹) et irradié ou agité pendant 1 h).	166
Figure 84 : Vitesse initiale de conversion de l'octanal en fonction de la charge catalytique sous irradiation ultrasonore de basse fréquence (20 kHz - P _{ac.vol} = 0,20 W.mL ⁻¹). (Conditions expérimentales : 0,9 M d'octanal et Mn(acac) ₃ (x ppm) dans MeCN sous bullage de O ₂ bullé (50 mol.min ⁻¹) et irradié pendant 1 h à 25 °C).	168
Figure 85 : Vitesses initiales de formation et de décomposition de l'acide peroctanoïque en fonction de la charge catalytique sous irradiation ultrasonore de basse fréquence (20 kHz - P _{ac.vol} = 0,20 W.mL ⁻¹). (Conditions expérimentales : 0,9 M d'octanal et Mn(acac) ₃ (x ppm) dans MeCN sous bullage de O ₂ bullé (50 mol.min ⁻¹) et irradié pendant 1 h à 25 °C).	168
Figure 86 : Suivi de la conversion de l'octanal et de la température en fonction du temps de la réaction d'oxydation aérobie de l'octanal en absence de thermorégulation sous US BF (20 kHz – 0,20 W.mL ⁻¹). (Conditions expérimentales : 0,9 M d'octanal et 100 ppm de Mn(acac) ₃ dans MeCN sous bullage de O ₂ (50 mol.min ⁻¹) et irradié pendant 1 h).....	170
Figure 87 : Comparaison des profils de températures de la réaction d'oxydation aérobie obtenues en conditions silencieuses (650 rpm) et sous US BF (20 kHz – 0,20 W.mL ⁻¹) en l'absence de thermorégulation. (Conditions expérimentales : 0,9 M d'octanal et 100 ppm de Mn(acac) ₃ dans MeCN sous bullage de O ₂ (50 mol.min ⁻¹)).	171
Figure 88 : Les différentes étapes de l'oxydation de l'octanal via le passage par l'acide peroctanoïque. k ₁ et k ₂ sont des constantes de vitesse qui représentent respectivement la conversion de l'octanal en acide peroctanoïque et la décomposition de l'acide peroctanoïque en acide octanoïque.	172

Table des tableaux

Tableau 1 : Classement des ylures de phosphonium en fonction des substituants portés par le carbone α	39
Tableau 2 : Comparaison des différents oxydants utilisés pour l'oxydation de composés organiques, teneur en oxygène actif et sous-produits associés.[79]	54
Tableau 3 : Solubilité de l'oxygène moléculaire dans différents solvants sous 8 bar d'air comprimé (20% en oxygène).[88]	56
Tableau 4 : Représentation de systèmes catalytiques développés pour l'oxydation aérobie de l'octanol en présence de catalyseur à base de Ru, de Pd et de Cu en phase homogène.....	66
Tableau 5 : Répartition globale des produits formés sous irradiation ultrasonore de l'octanal à 800 kHz sous atmosphère d'argon.[293]	108
Tableau 6 : Répartition globale des produits formés sous irradiation ultrasonore de l'octanal à 800 kHz sous atmosphère d'oxygène.[293]	109
Tableau 7 : Recristallisation du bromure de 11-hydroxyundécyltriphenylphosphonium par différents solvants.....	119
Tableau 8 : Influence de la base (2 équivalents) lors de la réaction de Wittig. (Conditions expérimentales : M (29,8 mmol) et base (2 équiv.) dans le THF à reflux puis ajout de pentanal (29,8 mmol) à t.a. et agité pendant 24h).	122
Tableau 9 : Influence de la quantité de NaH lors de la réaction de Wittig. (Conditions expérimentales : M (29,8 mmol) et NaH dans THF à reflux puis ajout de pentanal (29,8 mmol) à t.a. et agité pendant 24h).	122
Tableau 10 : pKa des différentes bases utilisées lors de la réaction de couplage de Sonogashira	125
Tableau 11 : Détermination de la surface spécifique de contact entre la phase liquide et la phase gazeuse en conditions silencieuses (650 rpm) et sous US BF (20 kHz – 0,20 W.mL ⁻¹) dans 20 mL de MeCN et à 25 °C.....	141
Tableau 12 : Influence de la quantité initiale d'acide octanoïque dans le mélange réactionnel pour l'oxydation aérobie de l'octanal sous conditions silencieuses. (Conditions expérimentales : 0,9 M d'octanal et 100 ppm de Mn(acac) ₃ dans MeCN à 25 °C sous bullage de O ₂ (50 mol.min ⁻¹) et agité pendant 2 h à 650 rpm).....	153
Tableau 13 : Influence du gaz bullé sur la réaction d'oxydation aérobie de l'octanal. (Conditions expérimentales : 0,9 M d'octanal et 100 ppm de Mn(acac) ₃ dans MeCN à 25 °C, gaz introduit (50 mol.min ⁻¹) et agité à 650 rpm).	154
Tableau 14 : Influence de la température sur la réaction d'oxydation aérobie de l'octanal. (Conditions expérimentales : 0,9 M d'octanal et 100 ppm de Mn(acac) ₃ dans MeCN sous bullage de O ₂ (50 mol.min ⁻¹) et agité pendant 2 h à 650 rpm).	155
Tableau 15 : Influence de la température sur le rendement en acide peroctanoïque lorsque 90% d'octanal est converti, sur la vitesse initiale de formation et de décomposition de l'acide peroctanoïque. (Conditions expérimentales : 0,9 M d'octanal et 100 ppm de Mn(acac) ₃ dans MeCN sous bullage de O ₂ (50 mol.min ⁻¹)).	156
Tableau 16 : Concentration en oxygène dissous dans MeCN en conditions silencieuses (650 rpm) et ultrasonores de basse fréquence (20 kHz – 0,20 W.mL ⁻¹) et de haute fréquence (800 kHz – 0,27 W.mL ⁻¹) et sous Ultraturrax® (24 000 rpm). (Conditions expérimentales : O ₂ bullé (50 mL.min ⁻¹) dans MeCN à 25 °C, 5 min d'agitation ou d'irradiation).....	160
Tableau 17 : Nombre de bulles présent dans le milieu réactionnel et surface spécifique de contact entre la phase liquide et la phase gazeuse obtenus a) en conditions silencieuses (650	

rpm) et b) sous US BF (20 kHz – 0,20 W.mL ⁻¹). (Conditions expérimentales : 20 mL de MeCN à 25 °C sous bullage de O ₂ (50 mol.min ⁻¹)).	161
Tableau 18 : Vitesse initiale de formation et de décomposition de l'acide peroctanoïque à différentes températures en conditions silencieuses (650 rpm) et ultrasonores de basse fréquence (20 kHz – 0,20 W.mL ⁻¹) et de haute fréquence (800 kHz – 0,27 W.mL ⁻¹) et sous Ultraturrax® (24 000 rpm). (Conditions expérimentales : 0,9 M d'octanal et Mn(acac) ₃ (100 ppm) dans MeCN sous flux de O ₂ (50 mL.min ⁻¹) après 1 h de réaction.	163
Tableau 19 : Rendement en acide peroctanoïque et en acide octanoïque et sélectivité de la réaction d'oxydation aérobie des aldéhydes à 90% de conversion en octanal en fonction de la charge catalytique sous US BF (20 kHz - P _{ac.vol} = 0,20 W.mL ⁻¹). (Conditions expérimentales : 0,9 M d'octanal et Mn(acac) ₃ (x ppm) dans MeCN sous bullage de O ₂ (50 mol.min ⁻¹) et irradié à 25 °C).	169
Tableau 20 : Comparaison de l'oxydation aérobie de l'octanal à isoconversion de 97% en octanal en conditions silencieuses (650 rpm) et sous US BF (20 kHz – 0,20 W.mL ⁻¹). (Conditions expérimentales : 0,9 M d'octanal et 100 ppm de Mn(acac) ₃ dans MeCN sous bullage de O ₂ (50 mol.min ⁻¹)).	172

Effet des ultrasons de puissance sur les réactions d'oxydation aérobie d'alcools et d'aldéhydes aliphatiques : Application à la synthèse des phéromones sexuelles de la Pyrale du buis (*Cydalima perspectalis*)

Résumé :

Dans le contexte actuel de développement durable, des alternatives aux pesticides de synthèse doivent être développées puisque leur utilisation est dangereuse pour l'environnement. Une alternative possible à ces pesticides de synthèse est l'écologie chimique qui repose sur l'utilisation des relations chimiques entre un organisme et son environnement pour lutter contre les insectes ravageurs. L'utilisation de phéromones sexuelles pour lutter contre ces ravageurs a déjà prouvé son efficacité, mais peu de voies de synthèses de molécules composant leurs phéromones sont décrites dans la littérature. D'autres part, lorsque ces voies de synthèses proposent des réactions d'oxydation, celles-ci nécessitent généralement l'utilisation d'oxydants dangereux pour l'Homme et l'environnement.

Ce travail de thèse a pour objectif le développement d'une voie de synthèse éco-compatible pour l'obtention des molécules composant les phéromones sexuelles de la pyrale du buis (*Cydalima perspectalis*). Sur la base des études publiées dans la littérature, la réaction de Wittig a été choisie pour la formation du (Z)-hexadéc-11-èn-1-ol en vue de l'obtention par oxydation du (Z)-hexadéc-11-énal.

L'oxydation aérobie d'alcools et d'aldéhydes aliphatiques a ensuite été investiguée et l'effet potentiel des ultrasons de puissance, méthode non-conventionnelle d'activation, a été étudié. L'analyse de clichés photographiques du milieu réactionnel sous ultrasons et en conditions silencieuses a permis d'obtenir des informations originales sur la modification de l'interface « bulle de gaz/milieu réactionnel » sous ultrasons et son impact sur les réactions d'oxydation aérobie.

Les ultrasons n'ont pas d'effet sur la vitesse globale de la réaction d'oxydation aérobie d'alcools, mais des informations mécanistiques ont pu être confirmées.

L'oxydation aérobie des aldéhydes, menée sous ultrasons de basse fréquence (20 kHz), a permis d'améliorer les résultats publiés dans la littérature. Des études comparatives en conditions silencieuses et ultrasonores ont permis de confirmer des informations mécanistiques.

Mot clés : oxydation aérobie, alcools, aldéhydes, ultrasons, synthèse de phéromones.

Impact of power ultrasound on the reaction of aerobic oxidation of aliphatic alcohols and aldehydes: Application to sex pheromones synthesis of Box tree pyralid (*Cydalima perspectalis*)

Abstract:

In the current context of sustainable development, alternatives to synthetic pesticides must be developed because their uses are hazardous for the environment. An alternative to these synthetic pesticides is chemical ecology, which uses chemical relations between an organism and its environment to control insect-pest. In this context, sex pheromones have already proved their efficiency. However, few syntheses pathways are described in the literature. Indeed, when oxidation reactions occur in their syntheses, oxidants used are generally harmful for people and for the environment.

This PhD thesis has aimed at developing eco-compatible synthesis pathway for synthesis of sex pheromones components of the box tree pyralid (*Cydalima perspectalis*). Based on studies published in the literature, Wittig reaction has been chosen for the formation of (Z)-hexadec-11-en-1-ol leading to (Z)-hexadec-11-enal by oxidation.

Aerobic oxidation reactions of aliphatic alcohols and aldehydes have been then investigated and potential impact of power ultrasound as non-conventional technique has been studied. In this context, analysis of photographic negatives of reaction media under ultrasound or silent conditions allowed to obtain original information on the interface modification “gas bubble/reaction media” under ultrasound and their impact on the reaction.

Ultrasound does not impact the overall rate of aerobic oxidation reaction of alcohols, but information on the reaction mechanism have been confirmed.

Aerobic oxidation of aldehydes, conducted under low frequency ultrasound (20 kHz), allows enhancing results published in literature. Comparatives studies under silent and ultrasonic conditions allow to confirmed information on the reaction mechanism.

Keywords: aerobic oxidation, alcohols, aldehydes, ultrasound, pheromones synthesis.