



**HAL**  
open science

# Ultrasons de puissance pour le développement d'une approche éco-compatible et l'étude des mécanismes d'oxydation d'oléfines

Tony Cousin

► **To cite this version:**

Tony Cousin. Ultrasons de puissance pour le développement d'une approche éco-compatible et l'étude des mécanismes d'oxydation d'oléfines. Chimie organique. Université Grenoble Alpes, 2019. Français. NNT : 2019GREAA025 . tel-03573861

**HAL Id: tel-03573861**

**<https://theses.hal.science/tel-03573861v1>**

Submitted on 14 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 LA COMMUNAUTE UNIVERSITE GRENOBLE ALPES**

Spécialité : **Chimie**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

**Tony COUSIN**

Thèse dirigée par **Pr. Micheline DRAYE**  
et codirigée par **Pr Bruno ANDRIOLETTI**

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

## **Ultrasons de puissance pour le développement d'une approche éco-compatible et l'étude des mécanismes d'oxydation d'oléfines**

Thèse soutenue publiquement le **10 Décembre 2019**,  
devant le jury composé de :

**Mme Karine DE OLIVEIRA VIGIER**

Professeur des Universités, Université de Poitiers, Rapportrice

**Mme Emmanuelle SCHULZ**

Directrice de recherche CNRS, Université Paris-Sud, Rapportrice

**Mme Anne-Sylvie FABIANO-TIXIER**

Maître de Conférences, Avignon Université, Examinatrice

**Mr Jean-Luc COUTURIER**

Ingénieur de recherche, Société ARKEMA, Pierre Bénite, Examineur

**Mme Micheline DRAYE**

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

**Mr Bruno ANDRIOLETTI**

Professeur des Universités, Université Claude Bernard, Lyon I,  
Directeur de thèse





# Ultrasons de puissance pour le développement d'une approche éco-compatible et l'étude des mécanismes d'oxydation d'oléfines

## Résumé :

Dans le contexte actuel du développement durable, les industries chimiques doivent mettre au point des voies de synthèse de composés chimiques plus sûres pour l'Homme et l'environnement tout en restant économiquement compétitives. Les procédés d'oxydation représentent aujourd'hui un enjeu majeur pour la production d'intermédiaires clés, tels que les époxydes et les diacides carboxyliques, utilisés dans de nombreux domaines. Néanmoins, ces procédés sont très surveillés en raison de l'utilisation de réactifs toxiques et de conditions réactionnelles énergivores et dangereuses qui impactent fortement l'environnement.

Ce travail de thèse a pour objectif de développer des voies éco-compatibles d'oxydation d'oléfines pour la production d'époxydes et de diacides carboxyliques en présence d'ultrasons de puissance comme technique non conventionnelle d'activation. Un système oxydant faiblement toxique à base d'eau oxygénée, d'un catalyseur au tungstène et d'un catalyseur par transfert de phase a été sélectionné pour synthétiser ces composés en l'absence de solvant organique. L'utilisation d'ultrasons en présence de ce système oxydant a permis d'effectuer l'époxydation et la coupure oxydante d'alcènes dans des conditions moins énergivores qu'en conditions de chauffage et d'agitation classiques.

L'époxydation d'oléfines, étudiée sous ultrasons de hautes fréquences sur le *cis*-cyclooctène utilisé comme composé modèle, a permis de révéler des informations mécanistiques non disponibles en conditions silencieuses et d'optimiser chacun des paramètres réactionnels pour mener aux meilleurs rendements et sélectivités.

La synthèse de diacides carboxyliques par coupure oxydante de cyclooléfines, menée sous ultrasons de basses fréquences, a permis d'étudier le potentiel des ultrasons pour améliorer les résultats de la littérature et de mener la réaction dans des temps plus courts. Les études complémentaires en conditions ultrasonores et silencieuses ont conduit à la proposition d'un mécanisme complet de formation des produits et sous-produits de réaction.

**Mots-clés :** ultrasons, époxydation, coupure oxydante, peroxyde d'hydrogène, catalyseur au tungstène, chimie verte.

# Power ultrasound for the development of an eco-compatible approach and the study of mechanisms of olefin oxidation

## Abstract:

In the current context of sustainable development, the chemical industries have to develop safer synthetic routes to key intermediates for humans and the environment while remaining still economically competitive. Oxidation processes are of prime importance for the production of key intermediates, such as epoxides and dicarboxylic acids, used in many sectors. Nevertheless, these processes are closely examined due to the use of toxic compounds and energy consuming and dangerous conditions that highly impacts the environment.

This thesis work thus aims at developing eco-compatible olefin oxidation pathways for the production of epoxides and dicarboxylic acids by using power ultrasound as a non-conventional technique. A low-toxic oxidizing system based on hydrogen peroxide, a tungsten-based catalyst and a phase transfer catalyst has been selected to synthesize these compounds under organic solvent-free conditions. The use of ultrasound with this oxidizing system allowed to perform alkene epoxidation and oxidative cleavage without solvent and under less energy consuming conditions than under classic heating and stirring conditions.

Olefin epoxidation, studied under high frequency ultrasound in the presence of *cis*-cyclooctene as a model compound, allowed to evidence mechanistic information that were not accessible under silent conditions and to optimize each reaction parameter to lead to the best yields and selectivities.

Dicarboxylic acid synthesis through cycloolefin oxidative cleavage, undertaken under low frequency ultrasound, allowed to study the potential of ultrasound to improve the results of the literature and to lead the reaction in shorter times. Complementary studies under ultrasonic and silent conditions lead to a complete mechanistic proposition for the formation of reaction products and by-products.

**Keywords:** ultrasound, epoxidation, oxidative cleavage, hydrogen peroxide, tungsten-based catalyst, green chemistry.

*« Quand on partage un bien matériel,  
il se divise [...]*

*Quand on partage un bien immatériel,  
il se multiplie. »*

Serge Soudoplatoff

- Les vraies ruptures d'Internet, Conférence  
des Ernest de l'Ecole Normale Supérieure de  
Paris, Février 2010 -



## Remerciements

La thèse est le fruit de la contribution et l'accompagnement de nombreuses personnes qui ont permis l'aboutissement de trois années de travail. Je tiens donc à remercier profondément toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la concrétisation de ce projet.

Mes premiers remerciements s'adressent à l'ensemble des membres du jury de thèse qui ont accepté d'évaluer le résultat de ces trois années de recherche.

Je tiens en premier lieu à remercier Karine De Oliveira Vigier, Professeur à l'Université de Poitiers, et Emanuelle Schulz, Directrice de recherche CNRS à l'Université Paris-Sud, qui me font l'honneur d'évaluer la qualité de ce manuscrit et des travaux de recherches présentés en qualité de rapportrices. Je remercie également Anne-Sylvie Fabiano-Tixier, Maître de Conférences à Avignon Université, et Jean-Luc Couturier, Ingénieur de recherche chez Arkema, d'avoir accepté de faire partie de ce jury en tant que membres examinateurs et d'avoir pris le temps de juger la valeur des recherches illustrées dans ce manuscrit.

Un projet, quelle que soit sa nature et son ampleur, n'est rien sans les personnes qui l'accompagnent. Je tiens donc à remercier sincèrement mes directeurs de thèse pour leur travail tout au long de ce projet et pour la correction de ce manuscrit. Merci à eux pour leur soutien, leurs conseils avisés et leur humour !

Un très grand merci à Micheline Draye, Professeur à l'Université Savoie Mont-Blanc (USMB, Chambéry) d'avoir été ma directrice de thèse. Merci pour ta présence constante et ta patience dans ton accompagnement. Depuis les premiers moments de doutes à la pailasse jusqu'aux derniers instants de rédactions, j'ai considérablement appris, à de nombreux niveaux personnels et professionnels. Même si le solfège reste encore à travailler malgré tes relances et toute la bonne volonté que j'ai pu avoir ces dernières années ! J'ai pris un très grand plaisir à travailler avec toi et espère pouvoir poursuivre cette collaboration dans les années futures.

Un très grand merci également à Bruno Andrioletti, Professeur à l'Université Claude Bernard (Lyon), de m'avoir accompagné pendant ces trois années comme directeur de thèse. Merci pour tes conseils et remarques d'une grande justesse et précision qui m'ont permis d'associer encore plus de rigueur à mes recherches. Je te remercie de ton accueil au laboratoire de Catalyse Synthèse et Environnement (CASYEN) et j'espère que le nettoyage de ma pailasse de prêt ait fait son effet (rares sont les doctorants qui nettoient leur pailasse de fond en comble avant leur départ, sauf si celle-ci ait été redécorée avant bien sûr...) ! Bien que mon passage au laboratoire CASYEN ait été de courte durée, j'ai aussi été très heureux de travailler avec toi et espère pouvoir travailler à nouveau avec toi dans le futur.

Ce travail de thèse n'aurait pas été complet sans les co-encadrants et les personnes qui ont contribué à son suivi et à son bon déroulement.

Merci à Grégory Chatel, Maître de Conférences à l'USMB (Chambéry) pour son encadrement sur de très nombreux aspects de la thèse. Merci pour ta bonne humeur, ta disponibilité et tes conseils tout au long de ces années. Je tiens aussi à te remercier sincèrement pour ta confiance pour l'organisation et la participation aux deux Forums des Métiers de la Chimie Verte et Environnementale de l'USMB. Au travers de ces expériences, j'ai découvert des aspects transversaux à la thèse auxquels je n'aurais pas pensé et qui m'ont beaucoup plu. Merci aussi pour ta volonté de recherche de bien-être des doctorants au travers des « Expedocs » qui auront eu l'avantage de prendre du recul sur nos projets et de nous ... perdre sur le campus ! Je te félicite encore pour ton Habilitation à Diriger les Recherches, ta nouvelle vie de Papa<sup>2</sup> et te souhaite le meilleur pour les projets à venir !

Merci également à Nathalie Kardos, Maître de Conférences à l'USMB (Chambéry) pour son suivi au cours de la thèse. Je te remercie pour tes conseils aussi bien à la pailasse que dans les rédactions, et en particulier pour ce qui a attiré à la sonochimie. Merci également pour ta sympathie et pour ton délicieux Saint-Genix maison !

J'adresse également mes sincères remerciements à Guy Royal, Professeur à l'Université Grenoble Alpes et Alain Favre-Réguillon, Maître de conférences au Conservatoire des Arts et Métiers (Paris) pour avoir été les membres extérieurs de mon Comité de Suivi de Thèse. Merci pour leurs regards avisés sur mes travaux tout au long de mes premières années de thèse et leur conseils précieux.

Je remercie aussi la Région Auvergne Rhône-Alpes pour sa participation financière au travers d'une allocation doctorale de recherche d'une durée de 3 ans portée par le dispositif ARC - Communautés académiques de recherche, ARC 3 - Environnement.

La réussite d'un projet de thèse passe également par toutes les personnes, qui ont contribué par leurs travaux, leurs conseils, leurs supports et leurs discussions à améliorer la qualité des recherches menées. Je tiens également à témoigner ma gratitude à toutes ces personnes qui ont été impliquées de près ou de loin dans ce projet.

Un merci très chaleureux à tous les membres du LCME. Merci en premier lieu à Jean-Luc Besombes pour son accueil au laboratoire, sa bonne humeur et ses conseils précieux sur de nombreux aspects analytiques. Un grand merci à la superbe équipe de doctorants que j'ai côtoyé au fil de ces 3 années. Je remercie tout particulièrement Thibault Masset (alias Titi) et Imed Lakehal (alias Mimi), compères du bureau 230 et membres à vie du Comité des Hommes Investis pour L'organisation du Laboratoire (alias CHILL) ! Merci à notre docteur en devenir Thibaut pour le bol d'air offert avec ses sorties ski de fond et biathlon ; et à notre jeune docteur Imed pour ses idées fourbes mais géniales pour mener la vie dure aux doctorantes. Une mention spéciale d'ailleurs au duo de doctorantes Claire Besnard et Marion Zwingelstein sans qui l'animation globale du labo ne serait rien. On ne remerciera pas l'indissociable « Clairion » pour ses coups bas mais quand même pour l'organisation de ses belles randonnées. Un merci

tout particulier au jeune doctorant Fabrice Guy pour ses créations artisanales et aux doctorants et docteurs Jean Collomb, Marie Allain, et Jean-Romain Rivière qui ont participé à la réussite des Repas Docs ! Merci aux jeunes docteurs ayant soutenu au cours de ces années Florie Chevallier et Johanna Marçais pour leurs conseils, et aux post-doctorants Alexandre Gatineau et Florent Le Guern récemment partis et avec qui les discussions étaient plus ou moins sérieuses mais les échanges toujours sincères et bienveillants. Merci également aux derniers post-doctorants arrivés au laboratoire Marion Chevallier et Romain Duwald pour leurs conseils avisés à la paillasse et sur la thèse.

Je remercie tout particulièrement les permanents et non permanents du laboratoire pour leur soutien et surtout leur bonne humeur ! Un très grand merci aux techniciens analytiques Jean-Charles Francony et son successeur Mathieu Pin pour leur aide formidable dans le suivi et les réparations de mes appareils d'analyse ! Merci à notre ingénieur instrumentation Philippe Fanget, pour son soutien technique incomparable et ses multiples réparations sur les réacteurs ultrasonores qui ont sauvé plus d'une expérience ! Un grand merci au Professeur Emmanuel Naffrechoux pour les nombreuses discussions autour des ultrasons, ses remarques précises et justes et à son humour frappant ! Merci à Christine Piot pour sa bonne humeur au laboratoire et son expertise Word et au duo d'ingénieures analytiques Nathalie Cottin et Violaine pour leurs potins à la façon « Catherine et Lilianne » ! Merci au Maître de Conférences et jeune papa David Gateuille pour ses paniers de légumes et à notre secrétaire Anne Laurent pour son soutien administratif sans faille !

Un très grand merci aux étudiants que j'ai eu la chance d'encadrer au cours de leurs stages au LCME qui ont fourni un travail remarquable : Baptiste Decaestecker (Bro' !), Paul Mercier (Sbire !), Pierre Simon et Anaïs Lostier. Un grand merci à tous, je vous souhaite le meilleur pour les dernières années d'étude à venir !

Merci également à Ludivine Jean-Gérard, Catherine Goux-henry et Eric Framery, chercheurs au laboratoire CASYEN pour les discussions scientifiques et leurs conseils. Un très grand merci aussi aux doctorants et post-doctorants lyonnais qui ont rendu mon expérience sur place des plus agréables : William Vasseur, Aurélie Rago, Nadim Eid et Alexander Yuen ! Unis dans la galère depuis le baptême de ma paillasse de prêt dès mes premiers jours à Lyon.

Un très grand merci également à Laurent Rougeau mais également Jean-Luc Couturier qui m'ont accompagné dans le processus d'insertion en thèse. Merci pour vos avis et vos conseils généraux sur la thèse qui ont contribué à me lancer dans cette incroyable aventure !

Merci également aux différentes personnes avec qui j'ai eu l'occasion de collaborer dans les divers projets menés dans le cadre de mon doctorat.

Merci à Reynald Chavanne et Laurent Gaigneux de la société Verre Labo Mula et Alexis Murat de la Société Verre Equipement pour les réflexions sur la conception de pièces de verrerie à façon sans lesquelles nombre d'expériences sous ultrasons n'auraient pu voir le

jour. Merci à Sonia Metalnikoff pour sa confiance et son soutien dans l'organisation et la prise de contacts pour les Forums.

Merci également à Céline, Aurélie, Diane et Ophélie préparatrices en chimie pour leur soutien infailible et leur bonne humeur lors de mon expérience d'encadrement de travaux pratiques ! Un grand merci à Michel Tollenaere et Patrick Malaureille, encadrants du Label Recherche Entreprise et Industrie pour leurs conseils précieux en lien avec l'insertion des docteurs en industrie et mention spéciale à la superbe équipe d'Innovdoc pour les échanges sur le sujet et l'organisation des visites d'entreprises !

Enfin, 3 ans de thèse représentent non seulement de nombreux mois de recherche, mais aussi des années où le temps partagé avec ses proches est une ressource précieuse. Un énorme merci à ma famille, mes amis et aux personnes que j'ai pu rencontrer qui m'ont permis d'évoluer et de toujours avancer avec un souffle nouveau.

Je tiens à témoigner toute ma reconnaissance à mes amis les plus proches pour leur soutien sans pareil pendant toutes ces années. Un grand merci à ma meilleure amie Marion qui aura aussi traversé de grandes épreuves mais aussi les plus belles réussites. A ta présence constante malgré la distance et aux belles parties de basket qui nous ont défoulé ! A mon fidèle ami Aubin, qui a récemment soutenu sa thèse avec brio et avec qui j'aurai partagé de beaux moments et rivalisé en blagues douteuses ! A toi aussi, Cyril, pour nos échanges décalés mais aussi sincères et pour ta folie de t'être lancé dans une thèse aux Pays-Bas en Chimie et Biologie (espèce de pourri !). A toi aussi Audrey pour ces petites pauses lors de mes retours en Haute-Savoie et toutes nos discussions animées ! A Loris et Simon, mes « bichettes » toujours autant déjantées depuis la Licence mais qui me font un bien fou ! A ma Lola qui aura été toujours présente malgré la distance et surtout d'un toit précieux lors du dernier congrès à Orange (à quand tu veux pour ton retour en Savoie) ! A Aurélien (alias Robert), docteur et ex-encadrant en stage de Master 1, qui a su être de bons conseils au cours de mes expériences et de la thèse. J'accorde aussi une tendre pensée à Sabine Godard Thibaud qui a réuni les meilleures conditions pour mes passages à Lyon et à Carmen avec qui nous formions un trio d'enfer dans cette auberge espagnole !

Enfin, un merci tout particulier aux personnes chères qui ont partagé avec moi cette expérience unique. Un grand merci à Julia Jacquemoire qui aura suivi ce projet au plus près au cours de ces trois années et à qui je dois une profonde reconnaissance pour son affection, son aide précieuse et son soutien indéfectible dans tous les instants que constituent la thèse. Merci aussi à tes parents pour m'avoir toujours aidé et accompagné dans mes démarches professionnelles. Un très grand merci à Claire Besnard pour tout ce qu'elle entreprit pour moi pour que cette dernière année se déroule au mieux. Merci beaucoup pour ta présence, ton affection et toutes tes attentions qui m'ont permis de terminer ma thèse dans les meilleures conditions. Mon ultime remerciement s'adresse à mes parents pour leur amour, leur soutien infailible dans mes choix et mes projets et sans qui je n'aurais pas été porté jusqu'ici. Vous qui constituez un pilier important de ma vie, je vous dédie ce manuscrit.



Ces travaux ont été réalisés dans le cadre d'une allocation doctorale de recherche de la  
Région Auvergne Rhône Alpes  
(Allocation Doctorale de Recherche ARC Environnement 2016-2019)





*Ce manuscrit de thèse est dédié à*

*Mes parents et*

*Aux plus intimes personnes qui ont partagé ma vie pendant ces 3 années.*

*A qui je témoigne ma profonde affection*

*et ma reconnaissance infinie*

*pour l'amour et le soutien qu'ils m'ont apportés*

*et pour la personne que je suis aujourd'hui.*



---

# SOMMAIRE

---



---

|                                                                                                                                                                |           |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>LISTE DES ABREVIATIONS .....</b>                                                                                                                            | <b>5</b>  |
| <b>INTRODUCTION .....</b>                                                                                                                                      | <b>13</b> |
| <b>ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</b>                                                                                                                                   |           |
| <b>CHAPITRE I : Développement de systèmes éco-compatibles pour l'oxydation d'oléfines .</b>                                                                    | <b>21</b> |
| 1 - Voies usuelles pour l'oxydation de composés organiques .....                                                                                               | 22        |
| 2 - Développement d'oxydations catalytiques en présence d'eau oxygénée : vers des oxydations éco-compatibles.....                                              | 26        |
| 3 - Coupure oxydante d'oléfines : vers le développement de systèmes plus respectueux de l'environnement.....                                                   | 31        |
| 4 - Epoxydation d'oléfines : voies de production d'intermédiaires oxygénés clés en chimie organique .....                                                      | 45        |
| 5 - Conclusion .....                                                                                                                                           | 58        |
| <b>CHAPITRE II : Les ultrasons de puissance pour la chimie organique .....</b>                                                                                 | <b>61</b> |
| 1 - Généralités sur les ultrasons .....                                                                                                                        | 63        |
| 2 - Du phénomène de cavitation acoustique.....                                                                                                                 | 65        |
| 3 - ... Aux effets sonochimiques .....                                                                                                                         | 67        |
| 4 - Dispositifs ultrasonores utilisés en sonochimie .....                                                                                                      | 70        |
| 5 - Facteurs influençant la propagation des ultrasons et la cavitation acoustique .....                                                                        | 76        |
| 6 - Détermination des paramètres ultrasonores .....                                                                                                            | 80        |
| 7 - Sonochimie organique .....                                                                                                                                 | 87        |
| 8 - Conclusion .....                                                                                                                                           | 91        |
| <b>CHAPITRE III : Oxydation de composés organiques sous ultrasons : vers des procédés plus éco-responsables en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.....</b> | <b>93</b> |
| 1 - Ultrasons et oxydation : une histoire de bulle .....                                                                                                       | 94        |
| 2 - Oxydation de composés organiques en présence de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> et sous ultrasons .....                                                      | 97        |
| 3 - Oxydation d'oléfines sous ultrasons .....                                                                                                                  | 101       |
| 4 - Stratégie d'étude d'oxydation d'oléfines sous ultrasons.....                                                                                               | 108       |

---

---

**RESULTATS ET DISCUSSIONS**

|                                                                                                                                        |            |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>CHAPITRE IV : Étude et optimisation d'époxydation d'oléfines sous ultrasons de hautes fréquences : cas du cis-cyclooctène .....</b> | <b>113</b> |
| 1 - Études préliminaires de la réaction en conditions silencieuses et ultrasonores .....                                               | 114        |
| 2 - Étude de stabilité de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> sous ultrasons de hautes fréquences.....                                       | 117        |
| 3 - Optimisation des paramètres d'époxydation sous ultrasons de hautes fréquences ...                                                  | 120        |
| 4 - Étude de l'époxydation en conditions homogènes .....                                                                               | 133        |
| 5 - Etude comparative de la réaction d'époxydation en conditions silencieuses et ultrasonores .....                                    | 139        |
| 6 - Epoxydation d'oléfines sous ultrasons de hautes fréquences .....                                                                   | 151        |
| 7 - Conclusion .....                                                                                                                   | 156        |
| <b>CHAPITRE V : Coupure oxydante de cycloalcènes : paramètres déterminants et limites ..</b>                                           | <b>157</b> |
| 1- Coupure oxydante de cycloalcènes à moyenne longueur de chaîne .....                                                                 | 158        |
| 2 - Coupure oxydante de cycloalcènes à courte longueur de chaîne .....                                                                 | 173        |
| 3 - Conclusion .....                                                                                                                   | 187        |
| <b>CONCLUSION ET PERSPECTIVES .....</b>                                                                                                | <b>189</b> |
| <b>EXPERIMENTAL SECTION.....</b>                                                                                                       | <b>195</b> |
| <b>ANNEXES .....</b>                                                                                                                   | <b>215</b> |
| <b>BIBLIOGRAPHIE.....</b>                                                                                                              | <b>229</b> |
| <b>PUBLICATIONS ASSOCIÉES.....</b>                                                                                                     | <b>251</b> |

---

# **LISTE DES ABREVIATIONS**

---



## Liste des acronymes

**AE** : Atom Economy

**ATR** : Attenuated Total Reflectance (Réflectance totale atténuée)

**BASF** : Badische Anilin- & Soda-Fabrik

**CASYEN** : Laboratoire de Catalyse, Synthèse et Environnement

**CTP** : Catalyseur par Transfert de Phase

**ECHA** : European Chemical Agency

**ENH** : Electrode Normale à Hydrogène

**E.S.R** : Electron Spin Resonance

**GC** : Gas Chromatography (Chromatographie en Phase Gazeuse)

**FTIR** : Fourier Transform Infrared Spectroscopy

**HLB** : Hydrophilic-Lipophilic-Balance (Balance Hydrophile-Lipophile)

**HPLC** : High Performance Liquid Chromatography

**HPPO** : Hydrogen Peroxide – Propylene Oxide

**HRMS** : High Resolution Mass Spectrometry

**IR** : Infrarouge

**KA Oil** : Ketone/Alcohol Oil (Mélange de l'alcool et de la cétone dérivé du cyclohexane)

**LCME** : Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement

**NMR** : Nuclear Magnetic Resonance

**pH** : Potentiel Hydrogène

**POM** : PolyOxoMétallate

**REACH** : Registration, Evaluation, Autorisation of Chemicals

**RMN** : Résonance Magnétique Nucléaire

**RPE** : Résonance Paramagnétique Electronique

**SONAR** : Sound Navigation and Ranging

**TOF** : Turn-Over Frequency

**TOF<sub>t</sub>** : Turn-Over Frequency au temps **t**

**US EPA** : United States Environmental Protection Agency

**UV** : Ultraviolet

**UV-Vis** : Ultraviolet-Visible

## Liste des abréviations

**Cat. W ou W Cat** : Catalyseur au Tungstène

**Conv.** : Conversion

**D.E** : Double Enveloppe

**Rdt.** : Rendement

**Turrax** : Ultraturrax®

**US** : Ultrasons

**US BF** : Ultrasons de Basses Fréquences

**US HF** : Ultrasons de Hautes Fréquences

**W-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>** : Catalyseur au tungstène – Eau oxygénée

**% Cat.** : Charge catalytique, en %

## Liste des abréviations et symboles

**c** : vitesse du son

**C<sub>n</sub>** : nombre d'atomes de carbone

**C<sub>p</sub>** : capacité calorifique massique

---

**d** : diamètre de la source émettrice

**( $\Delta T/\Delta t$ )<sub>t0</sub>** : élévation de température initiale par unité de temps

**E°** : potentiel Standard

**E<sub>acous</sub>** : énergie **acoustique**

**E<sub>acous/élec</sub>** : rendement de conversion de la puissance électrique consommée en puissance acoustique (efficacité ultrasonore)

**E<sub>élec</sub>** : énergie **électrique**

**équiv.** : équivalent

**f** : fréquence

**I<sub>max</sub>** : intensité ultrasonore **maximale**

**J** : constante de couplage

**k** : constante de vitesse

**m** : masse

**n<sub>ion</sub>** : quantité de matière de l'ion considéré

**P** : amplitude

**P<sub>0</sub>** : puissance consommée par le générateur en veille

**P<sub>A</sub>** : pression **acoustique**

**P<sub>acous</sub>** : puissance **acoustique**

**P<sub>acous.vol</sub>** : puissance **acoustique volumique**

**P<sub>acous X</sub>** : puissance **acoustique** déterminée dans le solvant **X**

**P<sub>élec</sub>** : puissance **électrique** consommée par le générateur pour la production des ultrasons

**P<sub>max</sub>** : amplitude maximale

**ppm** : partie par million

**P<sub>totale</sub>** : puissance **totale** consommée par le générateur

**R, R', R'', R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>** : groupements alkyles

---

---

$R^2$  : coefficient de corrélation (pour une régression linéaire)

$SE_{\text{acous}}$  : efficacité sonochimique relative à la puissance **acoustique**

$SE_{\text{élec}}$  : efficacité sonochimique relative à la puissance **électrique**

$t$  : temps

$T$  : température

$T.A.$  : température **ambiante**

$T_{\text{éb}}$  : température d'**ébullition**

○ : agitation

$\delta$  : déplacement chimique

$\Delta$  : chauffage

$\Delta H_{A-A}$  : énergie de dissociation de la liaison A-A

$\epsilon$  : constante diélectrique

$\epsilon_\lambda$  : coefficient d'absorption molaire

$\eta$  : viscosité dynamique ou de cisaillement

$\theta$  : demi-angle de cône d'irradiation ultrasonore

$\lambda$  : longueur d'onde

$\lambda_{\text{exc}}$  : longueur d'onde d'excitation

$\lambda_{\text{max}}$  : longueur d'onde d'absorption maximale

$v_{\text{ion}}$  : vitesse de formation de l'ion considéré

$\varphi$  : phase

$\rho$  : masse volumique

$\sigma$  : écart-type

))) : irradiation ultrasonore

---

## Abréviations des produits chimiques

**BSTFA** : N,O-Bis(triméthylsilyl)trifluoroacétamide

**CCP** : Chlorure de CétylPyridinium

**Dec** : Decyl

**DMF** : Diméthylformamide

**EDTA** : Ethylenediaminetetraacetic acid (acide éthylènediaminetétraacétique)

**HMSTOA** : HydrogèneSulfate de MéthylTriOctylAmmonium

**m-CPBA** : *meta*-Chloroperoxybenzoic acid (acide *méta*-chloroperbenzoïque)

**MOPyrro<sup>+</sup>** : Cation méthyloctylpyrrolidinium

**MTO** : Méthyltrioxorhénium

**NMM** : N-Méthylmorpholine

**NMO** : N-Méthylmorpholine N-oxyde

**NTf<sub>2</sub><sup>-</sup>** : anion bis(trifluorométhylsulfonyl) amidure

**Oct** : Octyl

**PET** : Polyéthylène téréphtalate

**PZT** : Titano-Zirconate de Plomb

**TMS** : Tétraméthylsilane

**TPP** : Tetraphenylporphyrine

**UHP** : Urea Hydrogen Peroxide (Combinaison Urée – Eau Oxygénée)



---

# INTRODUCTION

---



## Introduction : Les principes de chimie verte comme fondements d'une chimie durable

A l'horizon 2050, la population mondiale est estimée à 9,7 milliards d'individus en raison de sa croissance exponentielle.<sup>1,2</sup> Dans ce contexte, les principes du développement durable ont été définis pour subvenir aux besoins en nourriture, eau, énergie, et santé de tous, tout en préservant les ressources disponibles et en limitant l'impact des activités humaines sur l'environnement.<sup>2</sup> Le développement durable se définit comme « le développement qui répond aux besoins des générations actuelles, sans compromettre la capacité des générations futures à répondre aux leurs ». <sup>3</sup> Cette définition énoncée pour la première fois dans le rapport « Notre avenir à tous » de la commission mondiale sur l'environnement et le développement en 1987, a été complétée au cours du deuxième sommet de la terre de Rio de Janeiro de 1992.<sup>3</sup> La notion de développement durable s'établit ainsi sur la base d'aspects économiques, sociétaux et environnementaux.

Alors que de nombreuses sciences sont évidemment impliquées pour répondre aux besoins de notre société dans le cadre du développement durable, la chimie occupe une place centrale de par son intervention dans tous les domaines de notre vie quotidienne. C'est d'ailleurs l'unique science associée au concept de durabilité au travers du terme de chimie durable qui vise à produire les molécules, matériaux et sources d'énergie dont la société a besoin, de manière économiquement et écologiquement viable.<sup>4,5</sup> Dans ce cadre, la chimie verte constitue l'outil principal de la chimie durable pour « réduire ou éliminer l'utilisation ou la production de substances dangereuses à travers la synthèse, la manufacture et l'application de produits chimiques ». <sup>6,7</sup> En 1998, Paul T. Anastas et John C. Warner proposent d'ailleurs 12 principes fondamentaux dans leur ouvrage « Green Chemistry: Theory and Practice » qui sont considérés comme les bases fondatrices de la chimie verte ([Annexe 1](#)).<sup>6</sup>

Ce premier outil concret de réflexion pour une chimie plus respectueuse de l'environnement repose sur 5 concepts :

- **La prévention** : en limitant la production de déchets plutôt que leur traitement au travers de la conception de la voie de synthèse ;

- **La meilleure utilisation de la matière première** : en prenant en compte notamment sa source (fossile ou biosourcée), son intégration dans le produit final et la formation de sous-produits ;
- **L'économie d'énergie** : en limitant les dépenses énergétiques à toutes les étapes et en économisant le nombre d'étapes réactionnelles et de purifications ;
- **L'emploi de solvants éco-compatibles** : en substituant certains solvants toxiques par des solvants moins impactants sur l'Homme et l'environnement comme les fluides supercritiques, les liquides ioniques ou l'eau.
- **La meilleure gestion des déchets** : en minimisant leur production et dans des formes où ils sont facilement recyclables et peu disséminables.

De plus, de nombreux indicateurs comme l'Efficacité Atomique (Atom Efficiency) ou le Facteur Environnemental (E-Factor) et d'autres outils ont été développés pour évaluer le procédé de fabrication et son produit dans son ensemble au regard des principes de chimie verte.<sup>8-10</sup>

Pour favoriser l'utilisation de composés respectueux de l'Homme et de l'environnement, la réglementation **REACH** (« **R**egistration, **E**valuation, **A**utorisation of **C**hemicals ») instaurée depuis 2007 vise à harmoniser les lois environnementales européennes en vigueur.<sup>11</sup> Notamment, tous les industriels de l'Union Européenne produisant ou important des produits chimiques en quantité supérieure à une tonne par an ont dû enregistrer ces substances auprès de l'**E**uropean **C**hemical **A**gency (**ECHA**) et recevoir une autorisation avant de les commercialiser.<sup>12</sup> En 2018, plus de 20 000 substances chimiques ont été enregistrées et jusqu'à 2 000 substances « extrêmement préoccupantes » ont été sujettes à une procédure d'autorisation.<sup>4,11</sup>

Les 12 principes de chimie verte ont aussi été étendus à l'échelle industrielle au travers des 12 principes de l'ingénierie verte en prenant en compte les éventuelles étapes de purification et de séparation et l'analyse de cycle de vie du produit ([Annexe 1](#)).<sup>13,14</sup> Les notions de danger et de risque industriels sont également intégrées dans ces réflexions pour permettre une production des substances chimiques plus sûre pour l'Homme et l'environnement.<sup>3</sup>

Dans ce contexte, les procédés d'oxydation sont encore très surveillés car ils représentent encore une source de risques importants pour l'Homme et l'environnement. Parmi eux, les procédés d'époxydation et de coupure oxydante d'oléfines sont très importants pour l'accès à des époxydes et diacides carboxyliques d'intérêts, mais nécessitent encore des oxydants toxiques et des conditions réactionnelles énergivores et potentiellement dangereuses. De nouvelles voies de synthèse de ces composés doivent ainsi être envisagées pour limiter leur impact sur l'Homme et l'environnement et se conformer aux réglementations environnementales.

---

Les travaux présentés dans le cadre de ce manuscrit de thèse décrivent la mise au point de conditions éco-compatibles pour l'oxydation d'oléfines. En particulier, l'utilisation d'ultrasons de puissance en association avec des systèmes oxydants bénins et à faible toxicité est proposée pour l'époxydation et la coupure oxydante d'oléfines.

La première partie de ce manuscrit est consacrée à un état de l'art sur la mise au point de voies plus éco-compatibles pour la synthèse d'époxydes et de diacides carboxyliques à partir d'oléfines, sur l'utilisation des ultrasons comme technique d'activation non conventionnelle et sur les dernières avancées dans le domaine de l'oxydation de composés organiques sous ultrasons.

La seconde partie de ce manuscrit développe l'étude et les résultats d'époxydation et de coupure oxydante de cyclooléfines à différentes fréquences ultrasonores en présence d'un catalyseur au tungstène et d'eau oxygénée. La réaction d'époxydation est tout d'abord étudiée sous ultrasons de hautes fréquences pour élucider son mécanisme et optimiser ses conditions réactionnelles. Puis, la coupure oxydante de cycloalcènes est réalisée sous ultrasons de basses fréquences afin de comprendre les limites de cette réaction et de déterminer le potentiel de cette technique pour produire des diacides carboxyliques d'intérêt dans des conditions moins énergivores qu'en conditions classiques.

---



---

# **ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

---



## Etude Bibliographique - CHAPITRE I : Développement de systèmes éco-compatibles pour l'oxydation d'oléfines

|                                                                                                                                         |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1 - Voies usuelles pour l'oxydation de composés organiques .....                                                                        | 22 |
| 1.1 - Oxydants classiques en chimie organique .....                                                                                     | 22 |
| 1.2 - L'ozone dans les procédés d'oxydation .....                                                                                       | 23 |
| 1.3 - Le dioxygène dans les procédés d'oxydation.....                                                                                   | 25 |
| 2 - Développement d'oxydations catalytiques en présence d'eau oxygénée : vers des oxydations éco-compatibles.....                       | 26 |
| 2.1 - Propriétés, production, et utilisations de l'eau oxygénée.....                                                                    | 26 |
| 2.2 - Utilisations de l'eau oxygénée pour la production d'intermédiaires clés .....                                                     | 27 |
| 2.3 - Systèmes oxydants à base de catalyseurs métalliques et H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> pour l'oxydation ...                         | 28 |
| 2.4 - Systèmes oxydants à base de catalyseurs au tungstène et H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : vers des oxydations éco-compatibles ..... | 29 |
| 3 - Coupure oxydante d'oléfines : vers le développement de systèmes plus respectueux de l'environnement.....                            | 31 |
| 3.1 - Les diacides carboxyliques aliphatiques : origines et applications .....                                                          | 31 |
| 3.2 - Production industrielle des diacides carboxyliques par coupure oxydante .....                                                     | 32 |
| 3.3 - Systèmes catalytiques pour la coupure oxydante de cycloalcènes avec H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....                           | 34 |
| 3.3.1 - Considérations mécanistiques et interprétations expérimentales .....                                                            | 35 |
| 3.3.2 - Coupure oxydante de cycloalcènes en présence de catalyseurs homogènes au tungstène seuls.....                                   | 37 |
| 3.3.3 - Catalyseurs homogènes au tungstène de type POM en association avec des CTP pour la coupure oxydante de cycloalcènes.....        | 40 |
| 3.3.4 - Catalyseurs homogènes au tungstène simples en association avec des CTP pour la coupure oxydante de cycloalcènes .....           | 42 |
| 4 - Epoxydation d'oléfines : voies de production d'intermédiaires oxygénés clés en chimie organique .....                               | 45 |
| 4.1 - Propriétés et applications .....                                                                                                  | 45 |
| 4.2 - Voies de production des époxydes industriels.....                                                                                 | 46 |
| 4.3 - Systèmes catalytiques pour l'époxydation d'oléfines avec H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....                                      | 49 |
| 4.3.1 - Systèmes catalytiques à base de POM et de CTP .....                                                                             | 50 |
| 4.3.2 - Systèmes catalytiques à base de sels de tungstène et de CTP.....                                                                | 51 |
| 4.3.3 - Le cis-cyclooctène comme substrat modèle d'époxydation avec H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : intérêt et limites .....            | 54 |
| 5 - Conclusion .....                                                                                                                    | 58 |

## CHAPITRE I : Développement de systèmes éco-compatibles pour l'oxydation d'oléfines

### 1 - Voies usuelles pour l'oxydation de composés organiques

#### 1.1 - Oxydants classiques en chimie organique

Les réactions d'oxydation sont d'importance majeure dans l'industrie chimique.<sup>15,16</sup> De l'acide téréphtalique retrouvé dans de nombreux polyesters comme le PET, à l'acide adipique utilisé comme composé de base du Nylon, les composés organiques obtenus *via* des procédés d'oxydation sont produits à hauteur de plus de 220 millions de tonnes par an à l'échelle mondiale en 2015.<sup>17</sup> L'élaboration de molécules fonctionnalisées à partir de composés carbonés grâce à ces transformations permet ainsi la fabrication d'une très grande variété de produits du quotidien. De nombreux oxydants ont été investigués dans ce cadre pour accéder à une large gamme de molécules organiques oxygénées allant des époxydes, aux alcools, cétones, aldéhydes jusqu'aux diacides carboxyliques (Tableau 1).<sup>18,19</sup>

| Oxydant                                                                       | Teneur en oxygène actif (% wt.) | Sous-produits                                               |
|-------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------------------------------|
| O <sub>2</sub>                                                                | 100                             | Aucun                                                       |
| O <sub>2</sub> / Réducteur                                                    | 50                              | Aucun ou H <sub>2</sub> O                                   |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>                                                 | 47                              | H <sub>2</sub> O                                            |
| O <sub>3</sub>                                                                | 33,3                            | O <sub>2</sub>                                              |
| HNO <sub>3</sub>                                                              | 25,4                            | NOx                                                         |
| NaOCl                                                                         | 21,5                            | NaCl                                                        |
| CH <sub>3</sub> CO <sub>3</sub> H                                             | 21,1                            | CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H                           |
| KMnO <sub>4</sub>                                                             | 20,2                            | MnO <sub>2</sub>                                            |
| t-BuOOH                                                                       | 17,8                            | t-BuOH                                                      |
| CrO <sub>3</sub>                                                              | 16                              | Sels de Cr(III)                                             |
| C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub> (NMO)                          | 13,7                            | C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> NO (NMM)                     |
| KHSO <sub>5</sub>                                                             | 10,5                            | KHSO <sub>4</sub>                                           |
| <i>m</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CO <sub>3</sub> H ( <i>m</i> -CPBA) | 9,3                             | <i>m</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CO <sub>2</sub> H |
| NaIO <sub>4</sub>                                                             | 7,5                             | NaIO <sub>3</sub>                                           |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> IO                                              | 7,3                             | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> I                             |

Tableau 1 : Oxydants employés pour l'oxydation de composés organiques, teneur en oxygène actif et sous-produits associés<sup>18,19</sup>

Malheureusement, alors que les procédés d'oxydation figurent parmi les transformations les plus importantes à l'échelle industrielle, ils sont aussi les plus dangereux et les plus polluants. Les oxydes métalliques comme le permanganate de potassium et les oxydes de chrome (VI) ont longtemps été utilisés en raison de leur pouvoir oxydant élevé et leur facilité d'utilisation.<sup>20</sup> Néanmoins, ces oxydants toxiques et corrosifs produisant une quantité équimolaire de sels inorganiques sont peu attractifs du point de vue environnemental. Pour limiter l'utilisation stœchiométrique de ces oxydes métalliques, de nombreux oxydants organiques et inorganiques allant de l'acide nitrique au iodosylbenzène ont également été envisagés pour l'oxydation de composés organiques (Tableau 1).<sup>18,19</sup> Cependant, les réactions employant ces oxydants à faible teneur en oxygène actif, génèrent des quantités importantes de sous-produits à traiter et sont impactées par un E-Factor élevé\*.<sup>21</sup> Par ailleurs, ces oxydants requièrent parfois l'utilisation de catalyseurs métalliques coûteux et toxiques (RuO<sub>4</sub>, OsO<sub>4</sub>) pour mener à bien ces réactions.<sup>22-26</sup>

Ainsi, l'augmentation du nombre de réglementations environnementales liées à l'utilisation de certains produits chimiques a mené les chercheurs à envisager de nouvelles voies d'oxydation plus respectueuses de l'environnement.<sup>11,12</sup> Notamment, le développement de nouvelles conditions réactionnelles s'est focalisé vers le choix d'oxydants à plus haute teneur en oxygène actif et générant moins de déchets, à l'image du dioxygène, de l'eau oxygénée ou encore de l'ozone (Tableau 1). En particulier, l'oxygène et l'ozone sont aujourd'hui les oxydants les plus utilisés pour la production de nombreux intermédiaires chimiques à l'échelle industrielle.<sup>16,17</sup>

## 1.2 - L'ozone dans les procédés d'oxydation

L'ozone est un oxydant puissant qui est traditionnellement utilisé pour la coupure oxydante d'alcènes et d'alcyne en cétones, aldéhydes et acides carboxyliques. L'ozone présente l'avantage de ne produire que du dioxygène comme sous-produit et peut être régénéré à partir du flux d'O<sub>2</sub> à partir duquel il est formé. Par ailleurs, il est possible d'obtenir spécifiquement des composés carbonylés ou carboxylés au cours de l'ozonolyse en fonction

---

\* Défini par la masse de déchets générée par masse de produit obtenue

du traitement des intermédiaires ozonides formés en conditions réductrices ou oxydantes respectivement.<sup>27,28</sup>

A échelle industrielle, l'ozonolyse est notamment utilisée pour la synthèse de composés pharmaceutiques comme le Ceftibuten (acide (+)-(6R,7R)-7-((Z)-2-(2-amino-4-thiazolyl)-4-carboxycrotonamido)-8-oxo-5-thia-1-azabicyclo(4.2.0)oct-2-ene-2-carboxylique) et le Cefaclor (Acide 7-[2-amino-2-phénylacétamido]-3-chloro-8-oxo-5-thia-1-azabicyclo[4.2.0]oct-2-ène-2-carboxylique) utilisés pour leur action antibiotique.<sup>29,30</sup> L'ozonolyse est également utilisée pour la coupure oxydante de l'acide oléique qui conduit aux acides azélaïque et pélargonique (Figure 1). Ce procédé industriel développé par Emery Industries dès la fin des années 1950 permet encore aujourd'hui la production annuelle de plus de 10 000 tonnes d'acide azélaïque et d'acide pélargonique utilisés pour la fabrication de résines, de lubrifiants ou des pièces automobiles.<sup>17,31-33</sup>

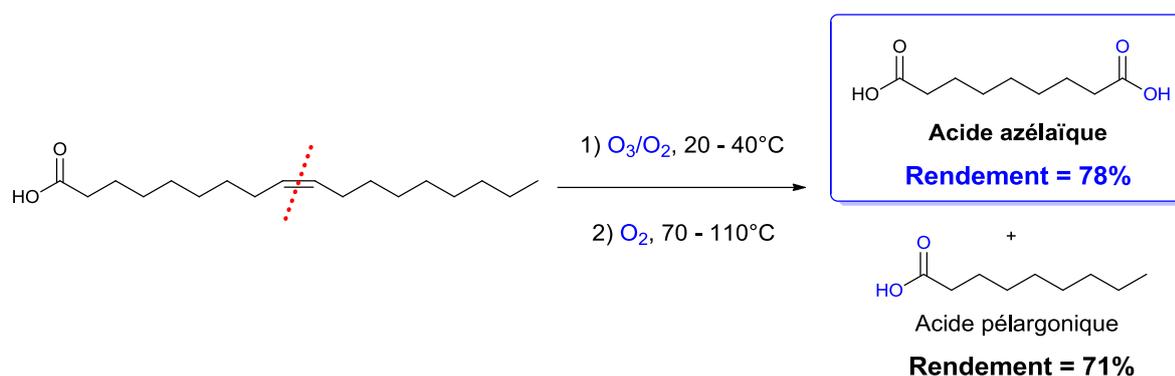


Figure 1 : Ozonolyse de l'acide oléique en acides azélaïque et pélargonique<sup>32,33</sup>

Bien qu'efficaces, les procédés d'ozonolyse présentent encore des limites majeures à leur développement. En effet, la formation d'intermédiaires ozonides et peroxydes instables en concentrations trop élevées peuvent conduire à des conditions explosives, rendant alors le procédé peu sécuritaire. Ces conditions impliquent donc de diluer l'ozone (1,5 - 2% en masse dans  $O_2$ ) et donc d'utiliser des installations de taille à traiter de grands volumes de gaz. De plus, les installations spécifiques produisant l'ozone à partir d'oxygène par décharge corona ou oxydation UV sont non seulement coûteuses mais énergivores.<sup>18,27,28</sup>

Pour des raisons économiques et de sécurité, l'oxygène constitue ainsi un oxydant de choix pour la production de nombreux intermédiaires chimiques à l'échelle industrielle.

### 1.3 - Le dioxygène dans les procédés d'oxydation

Le dioxygène s'est imposé comme l'oxydant principal pour la production de la majeure partie des composés chimiques *via* des procédés d'oxydation (Tableau 2).<sup>17</sup> L'oxygène est considéré comme idéal car il est abondant, peu coûteux, présente les teneurs d'oxygène actif les plus élevées parmi les oxydants utilisés et ne forme pas ou seulement de l'eau comme sous-produit.<sup>34</sup> Il permet donc aux réactions d'oxydation aérobies de bénéficier d'un E-Factor proche de 0.

| Produit chimique                                                                                                                                                                      | Production (10 <sup>6</sup> t/an) | Oxydant <sup>a</sup>                                  |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------------------------|
| Acide téréphtalique                                                                                                                                                                   | 60                                | O <sub>2</sub>                                        |
| 1,2-Dichloroéthane, Oxyde d'éthylène, Formaldéhyde                                                                                                                                    | 20-30                             | O <sub>2</sub>                                        |
| Hydroperoxyde de cumène                                                                                                                                                               | 17                                | O <sub>2</sub>                                        |
| Oxyde de propylène                                                                                                                                                                    | 10                                | Cl <sub>2</sub> , ROOH, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> |
| Acétylène, Acrylonitrile, Hydroperoxyde d'éthylbenzène, Acide acrylique, Acétate de vinyle, Anhydride Phtalique, Eau oxygénée, Acroléine, Cyclohexanol                                | 4,5-7                             | O <sub>2</sub>                                        |
| Acide adipique                                                                                                                                                                        | 4                                 | HNO <sub>3</sub>                                      |
| Epichlorhydrine                                                                                                                                                                       | 2,5                               | Cl <sub>2</sub>                                       |
| Nitrite de méthyle, Hydroperoxyde de <i>ter</i> -butyle, Cyclohexanone, Cyanure d'hydrogène, Acétaldéhyde, Anhydride maléique, Méthacroléine, Acide méthacrylique, Acide Isophtalique | 1-2,5                             | O <sub>2</sub>                                        |
| <sup>a</sup> : O <sub>2</sub> réfère à la fois à l'oxydation à l'oxygène pur et à l'air                                                                                               |                                   |                                                       |

Tableau 2 : Principaux produits chimiques obtenus *via* des procédés d'oxydation et oxydants associés (Classement par capacité de production, adapté de Réf 17)

Le succès des procédés utilisant l'air ou le dioxygène comme oxydant principal repose sur l'utilisation de catalyseurs métalliques qui permettent de conduire aux produits oxygénés recherchés de manière sélective.<sup>35</sup> En effet, la réaction directe entre le dioxygène, à l'état fondamental triplet, et les composés organiques à l'état fondamental singulet n'est pas permise à cause de leur différence de spin électronique. L'utilisation de métaux paramagnétiques permet alors de former des espèces peroxométalliques actives par réaction avec le dioxygène, capables d'oxyder les substrats organiques.<sup>35</sup> Ces procédés catalytiques reposent à la fois sur des oxydations en phase liquide et gazeuse et utilisent aussi bien des catalyseurs homogènes que des catalyseurs hétérogènes.<sup>17</sup>

Cependant, malgré la grande variété de composés obtenus par des voies d'oxydation aérobies, leur production est parfois restreinte par la nécessité d'atteindre de faibles conversions pour conduire à des sélectivités élevées.<sup>16</sup> L'utilisation d'oxygène sous pression à des températures supérieures 100 °C pendant de nombreuses heures rendent également ces procédés d'oxydation énergivores.<sup>17,35,36</sup> Par ailleurs, les procédés d'oxydation aérobie sont à la fois contraints par la nécessité d'évacuer efficacement la chaleur dégagée au cours de la réaction et limités par le transfert de masse de l'oxygène dans le cadre de transformations gaz-liquide.<sup>37-39</sup> De plus, ils restent encore relativement dangereux en raison des mélanges inflammables formés par la combinaison d'oxygène et de composés organiques et susceptibles d'entrer en combustion.<sup>17,37,38</sup>

Bien que l'oxygène et l'ozone soient des oxydants de choix pour effectuer l'oxydation d'une grande variété de composés, les différentes limitations économiques et techniques liées à leur utilisation ont encouragé les chercheurs à se tourner vers des oxydants plus simples et plus sûrs à employer. L'eau oxygénée s'est ainsi présentée comme un candidat intéressant pour effectuer l'oxydation de composés organiques dans des conditions peu dangereuses et peu impactantes pour l'Homme et l'environnement.

## 2 - Développement d'oxydations catalytiques en présence d'eau oxygénée : vers des oxydations éco-compatibles

### 2.1 - Propriétés, production, et utilisations de l'eau oxygénée

L'eau oxygénée est le plus simple peroxyde qui se présente sous forme d'un liquide bleu pâle lorsqu'il est pur et sous forme d'un liquide incolore en solution aqueuse. Avec un potentiel standard de 1,78 eV/ENH, il est le 3<sup>ème</sup> oxydant moléculaire le plus puissant après le fluor et l'ozone.<sup>40</sup>

Son pouvoir oxydant élevé et sa capacité à oxyder certains composés à température ambiante mène d'ailleurs les producteurs d'eau oxygénée à la commercialiser en solutions aqueuses à des concentrations de 30 à 70% ou sous forme de complexes solides tels que des sels de percarbonates ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}_2$ ) ou de peroxyde de carbamide ( $\text{NH}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}_2$ ).<sup>19</sup>

La production actuelle du peroxyde d'hydrogène se base à 95% sur le procédé d'auto-oxydation de la 2-éthylantraquinone avec une production annuelle de 5,5 millions de tonnes en 2015.<sup>41</sup> L'eau oxygénée connaît de nombreuses applications dans des domaines variés tels que le blanchiment de la pâte à papier (plus de 50% de la production de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dédiée), la détergence, le textile, le traitement des eaux, les semi-conducteurs, l'alimentaire, la santé, l'industrie du pétrole ou encore l'aquaculture.<sup>41-44</sup> Plus récemment, l'eau oxygénée a également permis de développer des voies de production moins polluantes de certains intermédiaires clés à grande échelle.

## 2.2 - Utilisations de l'eau oxygénée pour la production d'intermédiaires clés

Depuis plus d'une dizaine d'années, la demande croissante en oxyde de propylène pour la production d'éthers de glycols a contribué à augmenter significativement la production d'eau oxygénée employée comme oxydant pour la production de cet époxyde.<sup>41,45</sup> En effet, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est considéré comme un candidat idéal pour le développement d'oxydations éco-compatibles grâce à sa faible toxicité, à sa plus haute réactivité que O<sub>2</sub> lui permettant d'être employé à des températures inférieures à 100 °C et à la production de H<sub>2</sub>O comme unique sous-produit.<sup>46</sup> Les réactions d'oxydation effectuées en présence d'eau oxygénée bénéficient ainsi d'un E-Factor de 0.<sup>21</sup> De plus, cet oxydant est particulièrement intéressant du fait de sa teneur en oxygène de 47%, de son faible coût (0,6 à 1,1 € le kilogramme de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 100%) et de sa grande disponibilité à échelle industrielle.<sup>41</sup>

L'utilisation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> comme agent d'oxydation éco-compatible a gagné un intérêt croissant non seulement à cause des réglementations environnementales obligeant les industries à réduire ou éliminer leurs sources de pollution mais aussi grâce son utilisation plus sûre et plus efficace à grande échelle.<sup>16</sup> Certains procédés ont d'ailleurs connu de nettes améliorations en terme d'impact environnemental grâce à l'emploi de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> comme oxydant principal. Par exemple, le procédé envisagé par Sumitomo et EniChem pour l'ammoxylation directe de la cyclohexanone par NH<sub>3</sub> et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> suivi du réarrangement de l'oxime en phase gazeuse en présence de zéolite permet de produire le caprolactame avec plus de 98% de rendement en ne formant que de l'eau comme sous-produit (Figure 2).<sup>35,47,48</sup>

Ces nouvelles conditions évitent non seulement l'utilisation d'hydroxylamine toxique et d'acide sulfurique corrosif mais aussi de générer jusqu'à 4 tonnes de sulfate d'ammonium par tonne de caprolactame.<sup>16,35,47,48</sup>

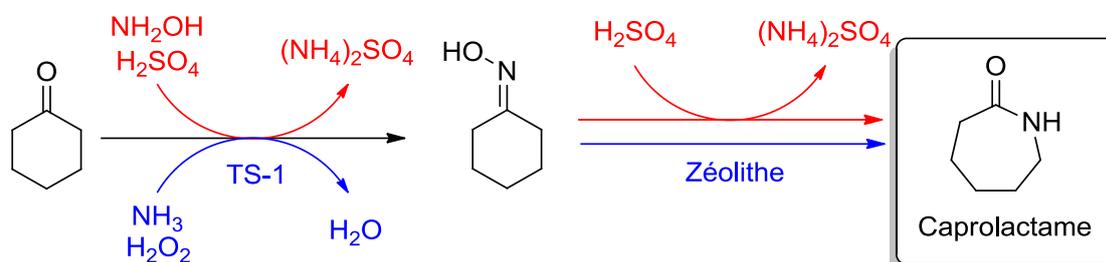


Figure 2 : Voies de synthèse de l' $\epsilon$ -caprolactame par ammomination et transposition de Beckman par voie conventionnelle (en rouge) et selon le procédé de Sumitomo et Enichem (en bleu)<sup>47-49</sup>

A l'image de son succès pour la production d'intermédiaires clés dans des conditions plus respectueuses de l'environnement, l'eau oxygénée a fait l'objet de nombreuses études pour développer des voies d'oxydation éco-compatible d'une large gamme de composés organiques.<sup>19,43</sup> A ce titre, la mise au point de catalyseurs à base de métaux de transition en association avec  $\text{H}_2\text{O}_2$  a permis l'émergence de systèmes catalytiques à faible impact environnemental.

### 2.3 - Systèmes oxydants à base de catalyseurs métalliques et $\text{H}_2\text{O}_2$ pour l'oxydation

L'eau oxygénée, malgré son pouvoir oxydant élevé, réagit lentement au contact de composés organiques et nécessite d'être activée pour oxyder de manière spécifique.<sup>19</sup> L'association de catalyseurs métalliques avec  $\text{H}_2\text{O}_2$  permet ainsi d'oxyder sélectivement les composés organiques avec des températures plus faibles et dans des temps plus courts qu'en utilisant l'eau oxygénée seule. Plus particulièrement, la famille des métaux de transition est particulièrement efficace pour former des espèces actives par réaction avec  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Diverses espèces oxydantes sont ainsi obtenues en fonction de la nature du métal considéré. Les métaux de transition des colonnes 4 à 7 du tableau de Mendeleïev (Mo, W, Re, V, Ti, Zr) conduisent généralement à la formation de complexes de type peroxydes ou hydroperoxydes de haute valence alors que ceux des colonnes supérieures à 7 (Ru, Os, Cr, Mn, Fe) mènent à des complexes de type « oxo » (Figure 3).<sup>42,50</sup> A partir de ces métaux de transition, de nombreux catalyseurs ont été mis au point pour l'oxydation de composés organiques avec  $\text{H}_2\text{O}_2$  : complexes oxo et peroxoioniques, porphyrines, zéolithes ou catalyseurs supportés.<sup>15,50</sup>

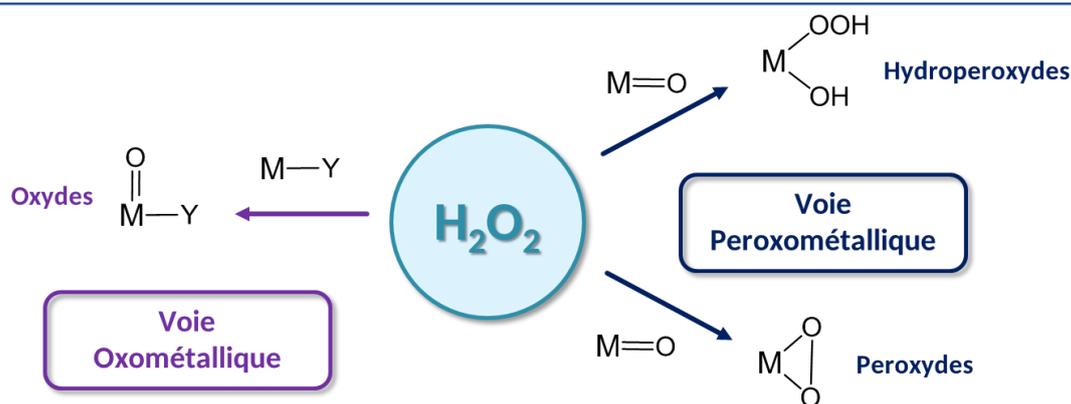


Figure 3 : Voies de production d'espèces oxo- et peroxométalliques au cours de la réaction de métaux de transition avec  $H_2O_2$  (adapté des Réfs 42,50)

Parmi ces catalyseurs, les complexes à base de tungstène se sont révélés être des candidats intéressants dans le cadre d'oxydations organiques éco-compatibles. Leur haute activité vis-à-vis de  $H_2O_2$  et leur faible incidence sur l'Homme et l'environnement a conduit au développement de conditions de réactions moins polluantes.<sup>42</sup>

## 2.4 - Systèmes oxydants à base de catalyseurs au tungstène et $H_2O_2$ : vers des oxydations éco-compatibles

Depuis plus de 50 ans, les catalyseurs au tungstène ont connu un intérêt croissant pour le développement de systèmes oxydants performants et respectueux des principes de chimie verte. En effet, la grande disponibilité du tungstène en fait un métal peu coûteux comparé à d'autres métaux de transition et d'intérêt majeur dans l'industrie (Figure 4).<sup>36,51-53</sup> Par ailleurs, les sels et complexes de tungstène sont non seulement peu toxiques<sup>54,55</sup> mais ils mènent aussi à la formation d'espèces oxydantes actives de type peroxotungstates par réaction avec l'eau oxygénée.<sup>56,57</sup> Les complexes peroxo de tungstène font d'ailleurs partie des systèmes les plus versatiles pour l'oxydation de substrats organiques à l'image des peracides classiquement utilisés.<sup>42,58</sup> La combinaison de ces catalyseurs avec l'eau oxygénée est d'ailleurs avantageuse car contrairement à de nombreux métaux de transition comme le fer, le chrome ou le manganèse, ces catalyseurs décomposent faiblement l'eau oxygénée et ne conduisent pas à la formation d'atmosphères enrichies en oxygène et explosives.<sup>46,59</sup>

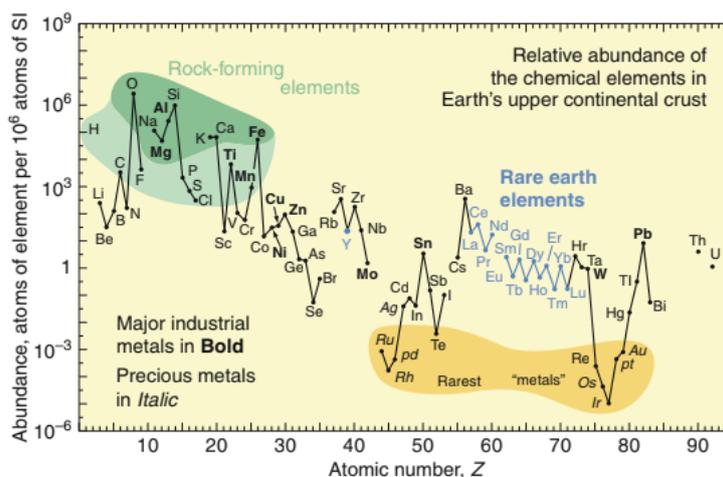


Figure 4 : Abondance des éléments chimiques dans la croûte continentale supérieure en fonction du numéro atomique <sup>36,60</sup>

De nombreuses études ont été menées pour identifier les complexes catalytiquement actifs formés par la réaction des catalyseurs au tungstène avec l'eau oxygénée. Les travaux pionniers menés par Griffith et coll. ont permis d'élucider la structure des espèces peroxotungstates binucléaires formées par la réaction de sels de tungstates en présence de  $H_2O_2$ .<sup>61,62</sup> En l'occurrence, les différentes études structurales menées par ce groupe ont permis de proposer la structure de l'isopolyanion  $[W_2O_3(O_2)_4]^{2-}$ . Celui-ci est formé par des atomes de tungstène liés à deux groupes peroxy dont un est non pontant ( $\eta^2-O_2$ ) et l'autre est pontant au second atome de tungstène ( $\mu-\eta^1:\eta^2-O_2$ ) (Figure 5).<sup>61-63</sup>

Des travaux ensuite menés en présence de systèmes composés de tungstates, de phosphates et d'eau oxygénée ont permis d'illustrer la formation d'un autre complexe catalytique. L'hétéropolyanion  $\{PO_4[W(O)(O_2)_2]_4\}^{3-}$ , aussi connu sous le nom de complexe d'« Ishii-Venturello », est composé d'un tétraèdre  $PO_4$  liés par ses atomes d'oxygène à deux paires de fragments pentagonaux bipyramidaux  $[W(O_2)_2O_3]$  (Figure 5).<sup>64,65</sup> La détermination de la structure de ces complexes a conduit à l'identification du groupe peroxy  $\eta^2-O_2$  comme site oxydant du catalyseur.<sup>66</sup> Par ailleurs, la présence de groupes peroxy  $\mu-\eta^1:\eta^2-O_2$  pontants avec les centres tungsténiques s'est également révélée importante pour affaiblir et rompre plus facilement la liaison W-O afin d'oxyder les composés organiques présents à proximité.<sup>63</sup>

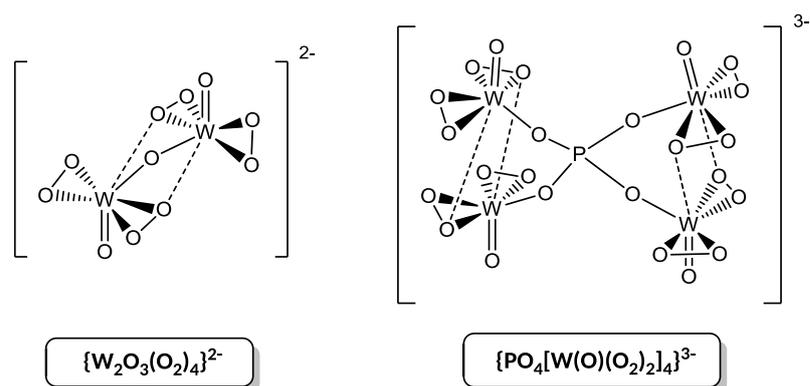


Figure 5 : Structure des polyoxotungstates catalytiquement actifs identifiés dans le cadre d'oxydations organiques avec  $\text{H}_2\text{O}_2$ .<sup>63,65</sup>

Les systèmes oxydants à base de catalyseurs au tungstène ont été utilisés pour l'oxydation d'une large variété de composés organiques.<sup>58,67,68</sup> Dans ce contexte, l'oxydation d'oléfines a connu des avancées significatives pour rendre les conditions de réaction moins impactantes pour l'Homme et l'environnement en présence de systèmes catalytiques à base de catalyseurs au tungstène et  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Notamment les études de coupures oxydantes et d'époxydation d'oléfines ont connu les développements les plus significatifs du point de vue environnemental pour accéder à des diacides carboxyliques et époxydes d'importance industrielle.

### 3 - Coupure oxydante d'oléfines : vers le développement de systèmes plus respectueux de l'environnement

#### 3.1 - Les diacides carboxyliques aliphatiques : origines et applications

La coupure oxydante d'oléfines a été largement utilisée pour produire des diacides carboxyliques aliphatiques à partir d'acides carboxyliques insaturés ou de cycloalcènes. Les diacides carboxyliques sont des intermédiaires majeurs pour la production de polymères à haute valeur ajoutée. En effet, ils permettent la production de nombreux polyamides et polyesters d'intérêts par condensation avec des diamines ou diols à l'image des Nylons ou du PET. Les diacides carboxyliques trouvent aussi des applications dans de nombreux domaines tels que l'industrie des lubrifiants, des produits pharmaceutiques, des produits agrochimiques, des plastifiants, des colorants, des cosmétiques ou encore dans l'industrie des parfums (Tableau 3).<sup>31</sup>

| Nom IUPAC               | Nom trivial       | Formule                                                               | Source naturelle                  | Utilisations principales                                                                                                                                                                |
|-------------------------|-------------------|-----------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Acide éthane-dioïque    | Acide oxalique    | HO <sub>2</sub> C-CO <sub>2</sub> H                                   | Plantes, Légumes, Fruits,         | Précipitations de cations métalliques, coloration, agents blanchissants, encres <sup>a</sup>                                                                                            |
| Acide propane-dioïque   | Acide malonique   | HO <sub>2</sub> C-(CH <sub>2</sub> ) <sub>1</sub> -CO <sub>2</sub> H  | Betterave et fruits               | Produits pharmaceutiques, agrochimiques, colorants, colles <sup>b</sup>                                                                                                                 |
| Acide butane-dioïque    | Acide succinique  | HO <sub>2</sub> C-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub> H  | Ambre, lignites, algues, lichens, | Résines alkydes, colorants, produits pharmaceutiques, pesticides, plastifiants                                                                                                          |
| Acide pentane-dioïque   | Acide glutarique  | HO <sub>2</sub> C-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -CO <sub>2</sub> H  | Betterave, fourrure animale       | Dérivé 1,2-diol : plastifiants et monomères de polyesters et polyamides <sup>c</sup>                                                                                                    |
| Acide hexane-dioïque    | Acide adipique    | HO <sub>2</sub> C-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -CO <sub>2</sub> H  |                                   | Polyamides (Nylon 6,6) utilisés dans les fibres pour tapisseries, renforcement de pneus, parties automobiles, vêtements, résines, colles, fertilisants <sup>d</sup>                     |
| Acide heptane-dioïque   | Acide pimélique   | HO <sub>2</sub> C-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -CO <sub>2</sub> H  | Graisses animales                 | Polyesters et polyamides                                                                                                                                                                |
| Acide octane-dioïque    | Acide subérique   | HO <sub>2</sub> C-(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -CO <sub>2</sub> H  | Liège                             | Plastifiant, lubrifiant, peintures, polyamides (Nylon 6,8 et 8,8) <sup>e</sup>                                                                                                          |
| Acide nonane-dioïque    | Acide azélaïque   | HO <sub>2</sub> C-(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> -CO <sub>2</sub> H  | Peau humaine, Céréale             | Plastifiants, lubrifiants, polyamides (Nylon 6,9), emballage alimentaire, polyesters insaturés, adhésifs, produits cosmétiques et pharmaceutiques, précipitation de cations métalliques |
| Acide decane-dioïque    | Acide sébacique   | HO <sub>2</sub> C-(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> -CO <sub>2</sub> H  | Huile de ricin                    | Polyamides (Nylon 6,10), plastifiants, lubrifiants, emballage alimentaire, cosmétiques                                                                                                  |
| Acide dodecane-dioïque  |                   | HO <sub>2</sub> C-(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> -CO <sub>2</sub> H |                                   | Polyamides (Nylon 6,12, Qiana), polyesters, plastifiants, lubrifiants <sup>f</sup>                                                                                                      |
| Acide tridecane-dioïque | Acide brassylique | HO <sub>2</sub> C-(CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> -CO <sub>2</sub> H |                                   | Polyamides comme le Nylon 13,13, plastifiants pour PVC, Parfumerie                                                                                                                      |

<sup>a</sup> Données issues de Réf 69, <sup>b</sup> Données issues de Réf 70, <sup>c</sup> Données issues des Réfs 71,72, <sup>d</sup> Données issues des Réfs 71,73, <sup>e</sup> Données issues de Réf 71, <sup>f</sup> Données issues de Réf 74

Tableau 3 : Principaux diacides carboxyliques, occurrence naturelle et utilisations (Adapté de Réf 31)

Aujourd'hui, les diacides carboxyliques les plus produits à grande échelle sont les acides adipique et azélaïque par le biais de procédés de coupure oxydante d'oléfines à l'ozone ou à l'acide nitrique.

### 3.2 - Production industrielle des diacides carboxyliques par coupure oxydante

L'acide nonanedioïque, ou acide azélaïque, est obtenu depuis plus de 60 ans par coupure oxydante d'huiles végétales, et plus particulièrement de l'acide oléique.

Le procédé breveté pour la première fois par Emery Industries permet de produire les acides azélaïque et pèlargonique (acide nonanoïque) par ozonolyse de l'acide oléique avec plus de 75% de rendement (Figure 1).<sup>32</sup> Néanmoins, comme exposé en **partie 1.2**, l'emploi d'ozone implique des contraintes importantes en terme de sécurité et de coût en lien avec des installations nécessaires à la production de cet oxydant. C'est pourquoi, depuis ces dernières années, plusieurs groupes industriels se sont intéressés au développement de conditions plus respectueuses de l'environnement, en utilisant en particulier des systèmes oxydants couplant catalyseurs au tungstène et eau oxygénée. Par exemple, Arkema et Novamont et plus récemment Matrica, ont déposé de nombreux brevets sur la coupure oxydante de dérivés de l'acide oléique en présence de  $H_2O_2$  et de  $H_2WO_4$ .<sup>75-79</sup> A l'heure actuelle, Matrica issue de la co-entreprise entre Versalis et Novamont est la seule industrie à effectuer la coupure oxydante d'huiles végétales *via* l'utilisation de  $H_2O_2$ . Son unité de production permet de traiter jusqu'à 35 000 tonnes par an d'huiles végétales issues du chardon pour la production de monomères biosourcés.<sup>80</sup> Le développement de conditions éco-compatibles d'huiles végétales pour la coupure oxydante à l'eau oxygénée a également fait l'objet de nombreuses réflexions à l'échelle académique à travers des revues décrivant l'évolution des avancées dans ce domaine.<sup>26,80,81</sup>

La production industrielle d'acide hexanedioïque, ou acide adipique, n'a quant à elle pas connu d'amélioration environnementale majeure depuis sa mise en place, contrairement à son homologue à 9 carbones. En effet, depuis le brevet de DuPont déposé dans les années 1950, la production d'acide adipique est toujours réalisée *via* l'oxydation aérobie du cyclohexane en cyclohexanol et cyclohexanone suivie de la coupure oxydante d'un ou du mélange des deux composés (KA Oil) par l'acide nitrique (Figure 6).<sup>82</sup>

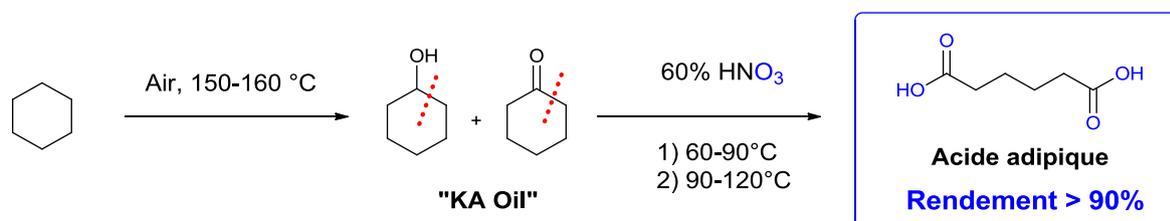


Figure 6 : Production industrielle d'acide adipique par coupure oxydante à l'acide nitrique <sup>73,82,83</sup>

Malgré les conversions inférieures à 7% nécessaires pour effectuer la première étape d'oxydation avec des sélectivités élevées, ce procédé permet d'atteindre des rendements de coupure oxydante de 95% grâce au recyclage du cyclohexane.<sup>82</sup> Grâce à ce procédé, l'acide adipique est le diacide carboxylique le plus produit à échelle industrielle à hauteur de 2,6 millions de tonnes pour desservir principalement les marchés du Nylon 6,6.<sup>31,73,83</sup> Malgré l'intérêt majeur de l'acide adipique dans de nombreux domaines (Tableau 3), son procédé de production est encore impacté par la production importante de protoxyde d'azote. En effet, près de 400 000 tonnes de N<sub>2</sub>O sont générés à la suite de la coupure oxydante par HNO<sub>3</sub>. Cette production équivaut à 8% de la production anthropogénique totale de ce gaz à effet de serre dont le potentiel de réchauffement global à cent ans est 300 fois plus élevé que le CO<sub>2</sub>.<sup>67,84,85</sup> L'émission de N<sub>2</sub>O a de graves conséquences sur l'environnement en conduisant à la dégradation de la couche d'ozone, à la production de pluies acides ou encore en contribuant au réchauffement climatique.<sup>86-88</sup> Des alternatives ont donc été instaurées pour réduire ces émissions en recyclant le monoxyde d'azote pour d'autres applications ou en le décomposant par voies thermiques ou catalytiques.<sup>16,83,87,89</sup> Néanmoins, les procédés de production de l'acide adipique restent encore relativement énergivores en raison des multiples étapes de réaction menées à des températures pouvant atteindre 160 °C (Figure 6).<sup>73,82,86</sup>

A l'image de la coupure oxydante des huiles végétales, une des alternatives les plus prometteuses d'un point de vue environnemental pour la synthèse de l'acide adipique repose sur l'utilisation de systèmes oxydants à base de catalyseurs au tungstène et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Plus particulièrement, la production d'acide adipique a été envisagée à partir de la coupure oxydante du cyclohexène en présence de ce système catalytique.<sup>90</sup> Dans la littérature, divers systèmes ont ainsi été mis au point et permettent l'accès aux diacides carboxyliques dans des conditions plus respectueuses de l'environnement par coupure oxydante de cyclooléfines en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

### 3.3 - Systèmes catalytiques pour la coupure oxydante de cycloalcènes avec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Parmi les nombreux systèmes catalytiques employés pour la coupure oxydante de cycloalcènes en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ceux à base de métaux de transition se sont révélés comme les plus efficaces.

Effectivement, de nombreux métaux de transition comme le cuivre<sup>91</sup>, le titane<sup>92,93</sup>, le chrome<sup>94,95</sup>, le rhénium<sup>74,96</sup>, le ruthénium<sup>97</sup>, l'osmium<sup>98</sup>, le manganèse<sup>99,100</sup> ou encore le molybdène<sup>101-103</sup> ont été étudiés en association avec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pour former des complexes oxo et peroxométalliques actifs pour cette réaction. Ces catalyseurs présentent néanmoins des limites majeures à leur utilisation avec des voies de production de leurs complexes catalytiques peu respectueuses de l'environnement<sup>94,104</sup>, une toxicité et un coût élevés de certains métaux<sup>96-98</sup>, ou des temps de réaction très longs pouvant atteindre jusqu'à 40 heures<sup>99</sup>. C'est pourquoi, depuis plus de 50 ans, la coupure oxydante de cyclooléfines est réalisée à l'aide de catalyseurs au tungstène en association avec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.<sup>51</sup> En effet, les catalyseurs au tungstène ont été presque exclusivement exploités non seulement en raison de leur faible impact sur l'environnement mais aussi parce que leurs complexes sont les plus actifs et les plus efficaces pour mener à la formation de diacides carboxyliques à partir de nombreux substrats.<sup>90</sup> Pour déterminer les paramètres critiques de cette réaction, plusieurs mécanismes réactionnels ont été proposés sur la base des observations expérimentales mais aussi de considérations théoriques.

### 3.3.1 - Considérations mécanistiques et interprétations expérimentales

Au travers des études menées sur la coupure oxydante d'alcènes cycliques en présence de catalyseurs au tungstène et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, trois sous-produits principaux ont été identifiés avec les diacides carboxyliques recherchés : les dérivés époxyde, 1,2-diol et  $\alpha$ -hydroxycétone des cycloalcènes.<sup>67,105-108</sup> Des mécanismes multi-étapes de coupure oxydante impliquant ces trois espèces (Figure 7, composés **2**, **3** et **4**) ont ainsi été proposés sur la base de ces observations et de la réactivité de l'eau oxygénée. L'un des mécanismes les plus cités dans la littérature pour la coupure oxydante de cyclooléfines est celui proposé par Noyori et coll. (Figure 7). Celui-ci implique six étapes d'oxydations et d'hydrolyses successives : une époxydation d'alcène, une hydrolyse d'époxyde, une première oxydation d'alcool, une oxydation de Baeyer-Villiger, une seconde oxydation d'alcool puis enfin de l'hydrolyse de l'anhydride cyclique. Bien que les intermédiaires **1** à **4** soient bien connus de la littérature, la formation des espèces **5** et **6** n'a jamais été confirmée expérimentalement. Seules des études indirectes permettent de proposer la formation du produit de Baeyer-Villiger et de son produit d'oxydation.<sup>109-111</sup>

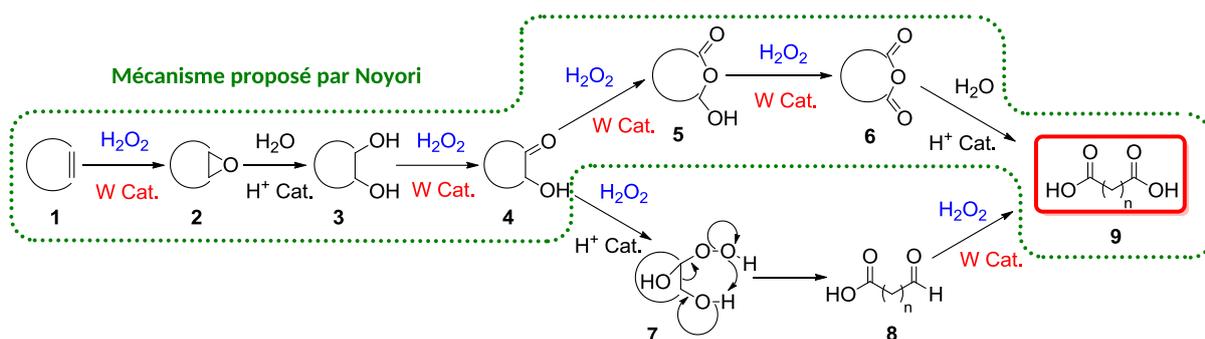


Figure 7 : Mécanisme de coupure oxydante de cycloalcènes en présence de catalyseur au tungstène et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> selon Noyori et coll. (en pointillés verts) et Venturello et coll.<sup>67,108,112</sup>

Des contributions de Venturello et coll. ont permis d'envisager d'autres intermédiaires dans ce mécanisme réactionnel. En effet, la détection du mono-aldéhyde **8** permis de proposer la formation de l'hydroperoxy-alcool **7**.<sup>107</sup> L'oxydation de l'aldéhyde en acide a ensuite été confirmée par des études complémentaires sur l'oxydation d'aldéhydes en présence d'eau oxygénée.<sup>106,113</sup> Des combinaisons des deux mécanismes ont même été proposées pour compléter le schéma réactionnel. En effet, des études de Fujitani et coll. sur la coupure oxydante de 1,2-cyclohexanediol ont mené à considérer à la fois le produit de Baeyer-Villiger **5** proposé par Noyori et l'hydroperoxy-alcool **7** et le semialdéhyde **8** suggérés par Venturello.<sup>114</sup> Malgré ces suggestions, aucun mécanisme complet n'a été proposé pour expliquer la formation du diacide carboxylique à partir de l'α-hydroxycétone **4**. Cependant, certaines études s'accordent à dire que la formation de 1,2-dione par oxydation du composé **4** n'a pas lieu et que l'étape cinétiquement déterminante est l'hydrolyse de l'intermédiaire époxyde **2**.<sup>67,107,114</sup> Par ailleurs, la plupart des études expérimentales et mécanistiques permettent d'identifier deux conditions essentielles pour mener la réaction jusqu'à la formation des diacides carboxyliques :

- L'emploi d'une quantité minimale de 4 équivalents d'eau oxygénée, justifié par les 4 étapes d'oxydation distinctes présentes dans les mécanismes réactionnels (Figure 7). Expérimentalement, 4,4 équivalents sont généralement employés pour prévenir la décomposition catalytique ou thermique de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ;
- L'emploi d'une source acide, justifié par les étapes d'hydrolyses acido-catalysées présentes dans le schéma de réaction et illustré avec d'excellents rendements à des pH inférieurs à 3 (Figure 7). Par ailleurs, ces conditions très acides sont essentielles pour limiter la

décomposition de l'eau oxygénée en  $H_2O$  et  $O_2$  (Equation 1 et Equation 2), pour augmenter le pouvoir oxydant de  $H_2O_2$  (Equation 3 et Equation 4)<sup>40</sup> et pour permettre la formation d'espèces actives du catalyseur au tungstène<sup>63,64,67,106</sup>. Des études de Griffith et coll. ont aussi montré que ces espèces polyperoxotungstates sont stabilisées à des pH inférieurs à 3.<sup>61-63</sup>



$$E_{h1} = 1.776 - 0.0591pH + 0,0295 \log(H_2O_2) \quad (\text{Equation 3})$$

$$E_{h2} = 0.682 - 0.0591pH + 0,0295 \log \frac{PO_2}{(H_2O_2)} \quad (\text{Equation 4})$$

De nombreux systèmes catalytiques homogènes et hétérogènes à base de tungstène ont ainsi été développés pour réaliser la coupure oxydante de cycloalcènes en présence de  $H_2O_2$ . Parmi eux, les systèmes catalytiques homogènes à base de tungstène ont été largement étudiés grâce aux rendements en diacides carboxyliques plus élevés et dans des temps de réaction plus courts que ceux obtenus en présence de catalyseurs hétérogènes.<sup>90</sup>

### 3.3.2 - Coupure oxydante de cycloalcènes en présence de catalyseurs homogènes au tungstène seuls

L'utilisation de catalyseurs au tungstène homogènes a été étudiée en l'absence de solvant pour améliorer l'impact environnemental des synthèses de diacides carboxyliques. Notamment, dans ces conditions biphasiques, l'utilisation de liquides ioniques en quantités catalytiques ou de ligands organiques s'est révélée intéressante afin d'améliorer la solubilité des tungstates et peroxotungstates en phase organique. Leur association avec des catalyseurs au tungstène et l'eau oxygénée a permis d'atteindre des rendements de coupure oxydante supérieurs à 80% en 8 à 24 h de réaction.<sup>72,115-123</sup> Dans l'objectif de s'affranchir de l'utilisation de tout additif organique, la réaction a également été étudiée en mettant seulement en présence l'oléfine, le catalyseur et l'eau oxygénée.

Dans ces conditions, les sels de tungstène tels que  $H_2WO_4$ ,  $Na_2WO_4$  et  $H_3PW_{12}O_{40}$  ont été majoritairement décrits pour accéder aux diacides carboxyliques recherchés contrairement aux oxydes de tungstène tel que  $WO_3$  qui ne mènent qu'à la formation d'aldéhydes.<sup>124</sup> Les recherches pour la coupure oxydante de cycloalcènes en l'absence d'additif organique ont été initiées par Ishii et coll. en utilisant uniquement l'acide tungstique et l'eau oxygénée. Néanmoins, pour atteindre des rendements modérés de 48 à 62% pour la coupure oxydante du cyclohexène, du 1-méthylcyclohexène et du cyclopentène, les conditions réactionnelles impliquent l'utilisation de 5% mol de  $H_2WO_4$  en présence de *t*-BuOH employés à 95 °C pendant 24 h.<sup>125</sup>

La coupure oxydante de divers cycloalcènes a pu être effectuée sans solvant en présence d'acide tungstophosphorique et d'eau oxygénée. Dans ces conditions, les dérivés du cyclohexène étudiés ont formé les acides polycarboxyliques correspondants avec des rendements de 86 à 95% entre 8 et 15 h.<sup>126</sup> Bien que ce système soit performant, il nécessite l'emploi d'eau oxygénée à 60%, dangereuse à employer, et de longs temps de réaction pour mener aux meilleurs rendements.

Le système oxydant combinant  $H_2WO_4$  et  $H_2O_2$  a aussi prouvé son efficacité pour la synthèse d'acide adipique en réacteurs micro-fluidiques et en l'absence de solvant. Le système constitué d'un pousse-seringue équipé de 2 seringues, d'un mélangeur, d'un microtube réactionnel de 0,8 mm de diamètre interne et d'une soupape de pression permet d'effectuer la réaction à 140 °C sans risque d'explosion grâce à une forte dissipation de la chaleur et des temps de contact entre les réactifs d'une vingtaine de minutes. Dans ces conditions, la coupure oxydante du cyclohexène a été effectuée en seulement 1 h avec un rendement isolé en acide adpique de 73%.<sup>127</sup> Des améliorations doivent encore être apportées à ces systèmes qui mènent à la formation de sous-produits et à la décomposition de l'eau oxygénée causées par de nombreuses réactions parasites au niveau des parois des micro-tubes.<sup>127-129</sup> Le système  $H_2WO_4$ - $H_2O_2$  en présence de 1,5% mol de catalyseur et  $H_2O_2$  30% et 50% est également très performant pour la coupure oxydante du cyclopentène en acide glutarique en conditions sans solvant pour conduire à plus de 80% de rendements.<sup>130</sup>

En raison de l'importance de l'acidité pour la réaction, certains acides inorganiques ont été étudiés et permettent d'atteindre des rendements supérieurs à 90%. Notamment, le groupe de Tang et Wang et coll. a montré que la combinaison de 2,5% mol de  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ , 6,5% mol de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et 4,4 équivalents de  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% était optimale pour former l'acide adipique avec 95% de rendement en seulement 6 h de réaction.<sup>131</sup> Le groupe est même parvenu à transposer cette réaction à grande échelle. En plus de l'acide sulfurique, l'ajout d'acide phosphorique est décrit comme essentiel puisque ces 2 acides favorisent respectivement les étapes acido-catalysées de la réaction et augmentent la stabilité de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Le système  $\text{H}_2\text{WO}_4$ - $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{H}_3\text{PO}_4$ - $\text{H}_2\text{O}_2$  a permis de produire l'acide adipique en continu pendant 350 h dans 4 réacteurs de 5 000 litres et d'atteindre des rendements de 95% et une pureté de plus de 99% (Figure 8).<sup>132</sup>

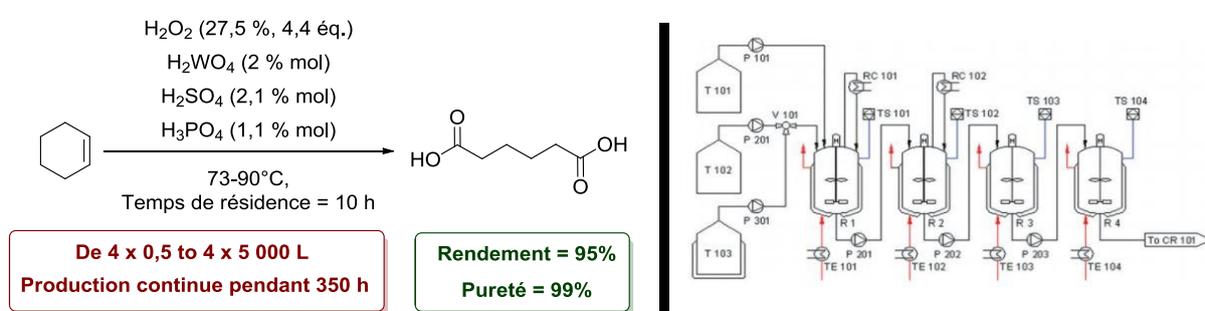


Figure 8 : Production d'acide adipique à grande échelle par coupure oxydante du cyclohexène à  $\text{H}_2\text{O}_2$  (gauche) et représentation schématique du procédé de fabrication en continu (reproduit avec la permission de Réf 132)

Malgré les excellents rendements obtenus dans ces conditions, l'utilisation d'acides inorganiques est peu avantageuse en raison de leur corrosivité. Par ailleurs, les systèmes précédents n'ont été efficaces que pour l'oxydation de dérivés cyclohexènes. C'est pourquoi, l'utilisation de Catalyseurs par Transfert de Phase (abrégé CTP) a été largement étudiée pour effectuer la réaction dans des conditions moins agressives et sur des substrats de différentes natures. Notamment, ces CTP ont été très étudiés en présence d'une classe particulière de complexes de tungstène appelés PolyOxoMétallates (abrégé POM).

### 3.3.3 – Catalyseurs homogènes au tungstène de type POM en association avec des CTP pour la coupure oxydante de cycloalcènes

L'association de catalyseurs au tungstène avec des Catalyseurs par Transfert de Phase a constitué une avancée majeure dans le cadre de la coupure oxydante d'oléfines cycliques pour supprimer l'utilisation des solvants chlorés initialement utilisés.<sup>133</sup> Les CTP sont des espèces amphiphiles ioniques constituées d'un cation lipophile capable d'extraire des anions de la phase aqueuse en phase organique.<sup>134,135</sup> La partie cationique de ces espèces est alors capable de transférer le catalyseur au tungstène hydrophile en phase organique pour effectuer l'oxydation de l'oléfine et des intermédiaires hydrophobes.<sup>135,136</sup> Dans le cadre d'oxydations organiques, les CTP à base d'ammoniums quaternaires sont particulièrement efficaces (Figure 9).

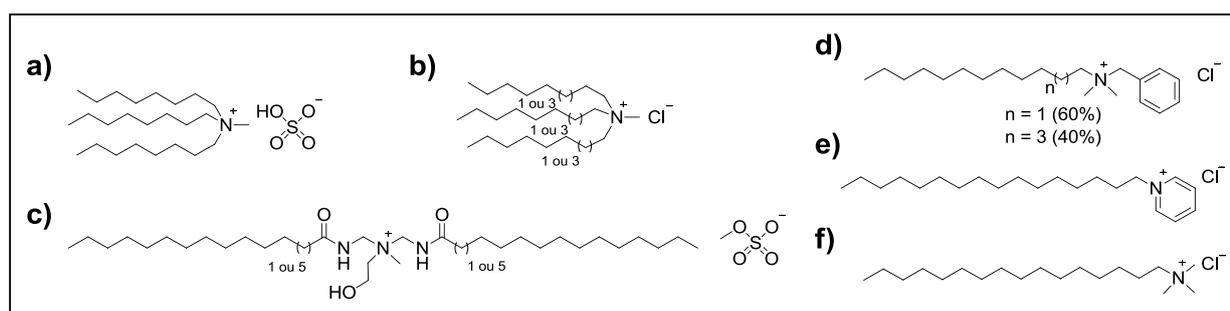


Figure 9 : CTP employés pour la coupure oxydante de cycloalcènes en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : a) Hydrogénosulfate de méthyltriocylammonium, b) Aliquat 336®, c) Varisoft 222®, d) Chlorure de benzalkonium, e) Chlorure de cétylpyridinium, f) Chlorure d'héxadécyltriméthylammonium

Ces espèces ont notamment connu un intérêt croissant depuis les travaux pionniers de Venturello et Ishii sur l'utilisation de PolyOxoMétallates pour l'oxydation de substrats organiques avec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en conditions biphasiques.<sup>64,105</sup> Parmi eux, les hétéropolyoxométallates ont été très décrits en raison de leur haute stabilité thermique, de leur pouvoir oxydant élevé et de leur grande variété de propriétés physico-chimiques.

Les POMs à base de tungstates les plus utilisés sont ceux avec une structure de type Keggin, tel que les 12-tungstophosphates. Ces espèces ont notamment été utilisées par Ishii et coll. sous forme de tris(cétylpyridinium)tungstophosphate. Ils sont issus de la réaction entre l'acide tungstophosphorique (H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>) et le chlorure de cétylpyridinium ([π-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N(C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>)]<sup>+</sup> Cl<sup>-</sup>, Figure 9, e)) pour la coupure oxydante de divers cycloalcènes.

Bien que ce catalyseur ait permis pour la première fois la substitution des solvants chlorés par le *t*-BuOH, la réaction a nécessité près de 24 h pour mener à des rendements en diacides carboxyliques de 66 à 90%.<sup>105</sup>

Parmi les hétéropolyoxotungstates étudiés pour la coupure oxydante de cycloalcènes, les complexes d'« Ishii-Venturello » composé de l'anion  $\{\text{PO}_4[\text{W}(\text{O})(\text{O}_2)_2]_4\}^{3-}$  et d'un cation lipophile sont les plus efficaces. Cet anion issu de la réaction entre  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$  a été caractérisé pour la première fois par Venturello et coll.<sup>65</sup> et utilisé pour la coupure oxydante de divers cycloalcènes.<sup>108</sup> Dans ce contexte, les conditions opératoires développées par ce groupe restent actuellement les plus intéressantes. En effet, l'utilisation de l'espèce  $[\text{Oct}_3\text{MeN}]_3 \text{PO}_4[\text{W}(\text{O})(\text{O}_2)_2]_4$  formée à partir d'Aliquat 336® (CTP commercial composé majoritairement de  $\text{Oct}_3\text{MeN}^+ \text{Cl}^-$  et minoritairement de  $\text{Dec}_3\text{MeN}^+ \text{Cl}^-$ ) permet la solubilisation du catalyseur en phase organique. Par ailleurs, l'introduction contrôlée de  $\text{H}_2\text{O}_2$  dans le milieu conduit, en moins de 7 h, aux diacides carboxyliques dérivés de cycles de 5 à 7 chaînons avec 59 à 87% de rendement de réaction (Figure 10).<sup>108</sup>

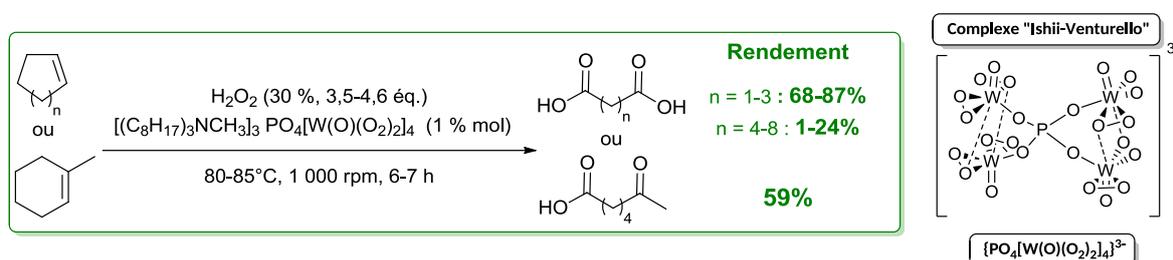


Figure 10 : Coupure oxydante de cyclooléfines en présence du complexe d'« Ishii-Venturello » et  $\text{H}_2\text{O}_2$  en conditions biphasiques<sup>108</sup>

Cependant, malgré la haute activité des hétéropolyoxotungstates, ces complexes sont obtenus dans des conditions peu respectueuses de l'environnement. En effet, leur production *via* des synthèses multi-étapes nécessite l'utilisation de solvants toxiques comme le benzène ou le dichlorométhane et d'acides corrosifs comme  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .<sup>63-65,105</sup> L'utilisation de sels de tungstène simples représente ainsi l'alternative la plus intéressante à la substitution des POM.

### 3.3.4 – Catalyseurs homogènes au tungstène simples en association avec des CTP pour la coupure oxydante de cycloalcènes

Des catalyseurs comme le tungstate de sodium ou l'acide tungstique sont particulièrement intéressants pour le développement de conditions de synthèse éco-compatibles car ils sont faciles à employer, peu coûteux et peu toxiques. Leur réaction avec  $\text{H}_2\text{O}_2$  forme des polyoxotungstates actifs qui peuvent être associés aux ammoniums quaternaires des CTP permettant de mener la réaction sans solvant.<sup>63</sup>

Dans la littérature, parmi les différentes classes de CTP étudiées en association avec  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  ou  $\text{H}_2\text{WO}_4$ , ceux composés de méthyltrioctylammonium se sont révélés comme les plus efficaces pour la synthèse de diacides carboxyliques et conduisent à des rendements de plus de 90% en moins de 8 h. L'Aliquat 336®, composé majoritairement de  $\text{Oct}_3\text{MeN}^+ \text{Cl}^-$  a notamment été utilisé comme CTP en présence de quantités équimolaires de  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  et  $\text{H}_2\text{WO}_4$  pour la synthèse d'acide adipique. Cette voie de synthèse brevetée par Reedijk et coll. implique 5 équivalents de  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% en présence d'acide chloroacétique et permet d'obtenir l'acide adipique en seulement 4 h avec 90% de rendement.<sup>71</sup> Les auteurs décrivent l'emploi d'acide chloroacétique comme essentiel pour mener à ces excellents résultats, sans fournir de détails ou d'informations supplémentaires. Néanmoins, l'efficacité de ce système catalytique pour la coupure oxydante d'autres cycloalcènes reste difficile à évaluer. En effet, entre 40 et 90 °C, les auteurs ne font état que de conversions de 67 à 99% avec d'autres cyclooléfines sans exposer les rendements en diacides associés.

Dans le cadre des réactions menées en présence de  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  et de CTP, l'addition d'une source acide s'est montrée importante pour atteindre des gammes de pH inférieures à 3 nécessaires au bon déroulement de la réaction. Cependant, d'excellents résultats ont été reportés sans ajout d'additif acide. En effet, Jiang et coll. ont étudié l'activité de différentes amines tertiaires et ammoniums quaternaires comme CTP en association avec  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  et leur efficacité pour la coupure oxydante du cyclohexène. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec le dihydrogénosulfate de *n*-triméthylammonium qui a permis l'obtention de 94% d'acide adipique en 5 h avec 4,4 équivalents d'eau oxygénée à 27,5%.<sup>118</sup> Malgré ces excellents résultats, le système catalytique n'est efficace que pour le cyclohexène comme substrat.

De plus, ce système montre de faibles performances lorsqu'il est recyclé puisqu'il mène à une diminution du rendement en acide adipique de 94 à 70% entre 2 essais consécutifs. Il est aussi intéressant de noter que les travaux de Jiang et coll.<sup>118</sup> ont été effectués pour évaluer l'efficacité d'un système catalytique exposé précédemment par Noyori et coll.<sup>67,112</sup> et ont montré que la composition moléculaire de l' $\text{Oct}_3\text{N} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  est très proche du CTP utilisé par le groupe de Noyori.

Parmi les études effectuées sur la coupure oxydante de cycloalcènes en présence de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , les travaux décrits par Noyori et coll.<sup>67,112</sup> ont permis une avancée significative dans le développement des conditions respectueuses de l'environnement pour cette réaction. Le système oxydant composé de  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{Oct}_3\text{MeN}^+ \text{HSO}_4^-$  et 4,4 équivalents de  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% conduit à la formation d'acide adipique avec de 90% de rendement après 8 h de réaction en conditions biphasiques (Figure 11).<sup>67,112</sup> De plus, ce système homogène reste efficace lorsqu'il est recyclé à partir de la phase aqueuse obtenue en fin de réaction et conduit à un rendement de 78% en acide adipique lors d'une seconde utilisation.<sup>112</sup> Ce système catalytique est le seul à ce jour à effectuer la coupure oxydante de divers cycloalcènes et arènes sur des quantités de substrats s'élevant jusqu'à 100g, avec des rendements supérieurs à 90% (Figure 11).<sup>67,112</sup>

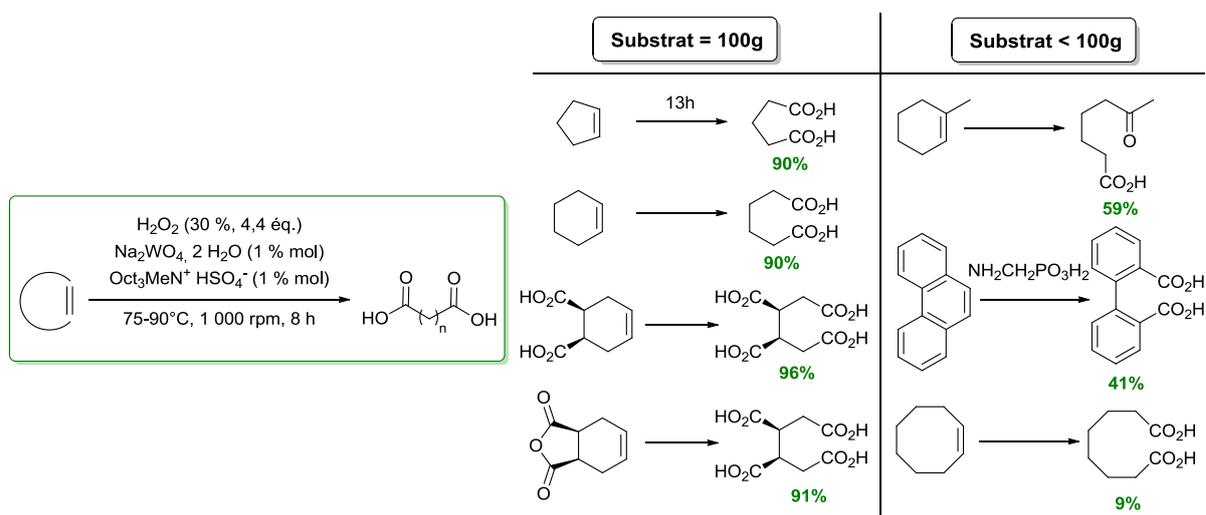


Figure 11 : Coupure oxydante de cyclooléfines en présence de  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{Oct}_3\text{MeN}^+ \text{HSO}_4^-$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$  en conditions biphasiques <sup>67,112</sup>

L'acide subérique produit par clivage oxydant du cyclooctène n'est cependant obtenu qu'à hauteur de 9% en raison de la résistance de son dérivé époxyde à l'hydrolyse acide.<sup>112</sup>

Les faibles rendements obtenus à partir de cycles à moyenne longueur de chaîne (C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>) sont concordants avec le faible nombre d'études décrivant la coupure oxydante de cyclooléfines de 8 à 12 atomes carbones avec ces systèmes. En effet, dans des conditions réactionnelles raisonnables (4,4 équivalents de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et moins de 8 h de réaction), les rendements obtenus en diacides carboxyliques C<sub>8</sub> à C<sub>12</sub> sont généralement inférieurs à 30%.<sup>108,137</sup>

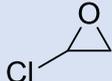
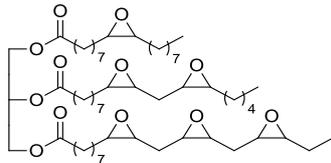
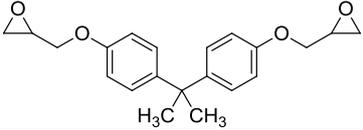
Deux des propriétés physico-chimiques de l'Oct<sub>3</sub>MeN<sup>+</sup> HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> peuvent expliquer les excellents résultats obtenus. D'une part, la partie cationique de cette espèce est suffisamment lipophile pour transférer le complexe de tungstène en phase organique afin d'oxyder l'oléfine hydrophobe. D'autre part, l'acidité apportée par l'anion hydrogénosulfate de ce CTP permet de former le catalyseur actif à pH < 3, mais il permet aussi de conduire les différentes étapes acido-catalysées de la réaction.<sup>67,112</sup> Malgré des temps de réactions supérieurs aux 5 h reportés par Jiang et coll.<sup>118</sup>, les conditions développées par Noyori et coll. sont les plus prometteuses pour mener la réaction sur une grande diversité de substrats en l'absence de solvants avec des rendements satisfaisants à excellents.<sup>67,112,118,129</sup>

Les systèmes oxydants à base de catalyseurs au tungstène, d'eau oxygénée et de CTP ont permis d'améliorer significativement les conditions de production de diacides carboxyliques par coupure oxydante de cyclooléfines. Les avancées réalisées pour cette réaction ont réuni des conditions moins impactantes sur l'environnement grâce à la suppression des solvants organiques chlorés classiquement utilisés et à l'utilisation de solutions de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à faible concentration (30% en solution aqueuse). L'oxydation d'oléfines en présence de ces systèmes catalytiques a également été envisagée pour la production éco-compatible d'époxydes en conditions biphasiques.

## 4 - Epoxydation d'oléfines : voies de production d'intermédiaires oxygénés clés en chimie organique

### 4.1 - Propriétés et applications

Les époxydes font partie des composés les plus importants pour la production d'intermédiaires organiques industriels. La tension du cycle oxirane et sa polarisation les rendent ainsi particulièrement réactifs vis-à-vis des substrats nucléophiles. Grâce à ces propriétés, les époxydes sont impliqués dans de nombreuses réactions et constituent de ce fait, des intermédiaires majeurs pour la synthèse de colles, de peintures, de plastifiants, de stabilisants, de résines thermodurcissables en polyester et polyamide, ou encore de tensioactifs (Tableau 4).<sup>138</sup>

| Nom                                | Représentation                                                                      | Utilisations principales <sup>a</sup>                                                                                                                                                                                                                                                             |
|------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Oxyde d'éthylène                   |  | <u>Ethylèneglycols</u> : fluides frigorigères, polyesters et polyuréthanes,<br><u>Polyéthylène glycols</u> : tensioactifs, cosmétiques, produits pharmaceutiques, lubrifiants, solvants<br><u>Ethers d'éthylèneglycols</u> : détergents, solvants extractants de mercaptans pour gaz <sup>b</sup> |
| Oxyde de Propylène                 |  | <u>Propylène glycols</u> : polyesters, polyuréthanes, solvants, plastifiants, revêtements, fluides frigorigères<br><u>Ethers de propylèneglycols</u> : solvants pour revêtements, peintures, encres, résines, cires <sup>c</sup>                                                                  |
| Epichlorhydrine                    |  | Production de résines épichlorhydrine-polyamide ou -Bisphénol A, élastomères                                                                                                                                                                                                                      |
| Huiles de soja et de lin époxydées |  | Plastifiants, agents durcissants, stabilisants, retardateurs de flamme, monomères de polyuréthanes et de polyesters <sup>d</sup>                                                                                                                                                                  |
| Oxyde de cyclohexène               |  | Accès à des composés alicycliques pour la synthèse de pesticides, parfums et produits pharmaceutiques                                                                                                                                                                                             |
| Diglycidyl éther de Bisphénol A    |  | Résines époxy utilisées pour les colles et les peintures, résines thermoplastiques : polyesters et polyamides                                                                                                                                                                                     |

<sup>a</sup> Données issues de Réf 138, <sup>b</sup> Données issues de Réf 139, <sup>c</sup> Données issues de Réf 140, <sup>d</sup> Données issues des Réfs 81,141,142

Tableau 4 : Principaux époxydes industriels et utilisations <sup>17,138</sup>

Les deux époxydes dont la production industrielle est la plus importante sont les oxydes d'éthylène et de propylène. Ces composés sont produits respectivement à hauteur de 26 et 10 millions de tonnes par an comme intermédiaires majeurs de glycols et polyalkylèneglycols.<sup>17,139,140</sup> D'autres époxydes dérivés de cycloalcènes et d'alcènes linéaires permettent aussi d'accéder à de nombreux composés utilisés dans les revêtements, les cosmétiques, les pesticides, en industrie pharmaceutique ou en parfumerie.<sup>138,143</sup> Plus récemment, de nombreux composés biosourcés comme les huiles végétales, les terpènes ou certains sucres ont été étudiés pour substituer certains composés pétrosourcés controversés pour leur toxicité dans le cadre de la production de résines époxy.<sup>141,142,144</sup> La diversité de structures et de fonctionnalités de ces substrats biosourcés permet ainsi d'obtenir des résines avec une large gamme de propriétés physico-chimiques.

Depuis les voies utilisant des halohydrines jusqu'aux additions électrophiles directes d'oxygène sur alcènes, plusieurs voies de synthèse ont été développées pour accéder à ces composés.

#### 4.2 - Voies de production des époxydes industriels

Les époxydes peuvent être obtenus en 2 étapes par hydroxyhalogénéation d'alcène puis substitution nucléophile intramoléculaire en conditions basiques (Figure 12). C'est le cas de la production de l'épichlorhydrine, qui s'effectue traditionnellement par addition de l'acide hypochloreux sur le chlorure d'allyle suivi du traitement du mélange d'alcools formé par la soude (Figure 12, a)).<sup>138,145</sup>

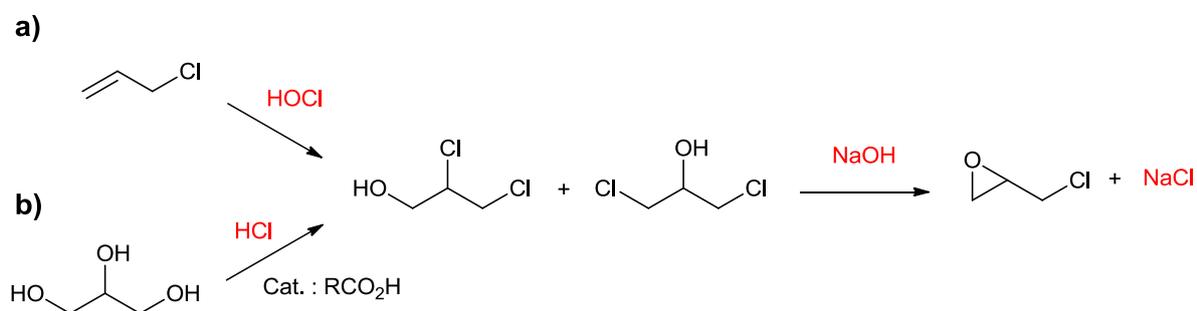


Figure 12 : Principe de production de l'épichlorhydrine.  
a) Par voie halohydrine<sup>138,145</sup>. b) A partir du glycérol<sup>146-148</sup>

Plus récemment les procédés Glycerin To Epichlorhydrin et Epicerol® développés par Dow et Solvay respectivement ont permis d'envisager cette synthèse à partir de la glycérine.<sup>146-148</sup> Celle-ci implique la réaction du glycérol avec l'acide chlorhydrique en présence d'un catalyseur de type acide de Lewis suivi du traitement des chloro-alcools formés par la soude (Figure 12, b)). En substituant le propylène pétrosourcé utilisé pour former le chlorure d'allyle dans la voie halohydrine, ces procédés permettent à la fois de valoriser le glycérol, sous-produit de l'industrie du biodiesel, et de réduire jusqu'à 90% la consommation en eau comparé au procédé traditionnel.<sup>147,148</sup> Néanmoins, ces procédés restent relativement peu intéressants du point de vue environnemental puisqu'ils génèrent une quantité stœchiométrique de NaCl à traiter.

Afin de palier à la production de quantités stœchiométriques de sels au cours de la réaction, l'oxygène se présente comme un oxydant idéal pour l'époxydation. Il est notamment utilisé pour la synthèse de l'oxyde d'éthylène à grande échelle par le biais d'un catalyseur à l'argent supporté sur alumine. Cette voie de production conduit à des sélectivités de près de 90% mais l'éthylène n'est converti qu'à hauteur de 10% en présence d'oxygène pressurisé entre 10 à 35 atm et à des températures de 230 à 280 °C.<sup>143,149</sup> De plus, ces conditions énergivores en pression et température mènent à la combustion partielle de l'éthylène et de son époxyde au cours de la réaction.

L'eau oxygénée a donc été envisagée comme oxydant d'époxydation grâce à sa plus haute réactivité envers les oléfines lui permettant d'effectuer la réaction dans des conditions de température plus douces (inférieures à 100 °C). L'eau oxygénée a notamment été associée à certains acides pour augmenter son électrophilie *via* la formation d'acides percarboxyliques, comme l'acide peracétique ou l'acide *m*-chloroperbenzoïque (*m*-CPBA). Ces derniers se sont montrés particulièrement réactifs pour réagir avec les huiles végétales par époxydation de Prilezhaev à des températures de réaction de près de 60 °C (Figure 13).<sup>141,150</sup> Bien que cette technique soit très utilisée pour la synthèse d'huiles de soja époxydées employées comme plastifiants et stabilisants du PVC, elle conduit à la production d'une quantité stœchiométrique de déchets acides nécessitant le traitement des effluents aqueux.<sup>141,143</sup>

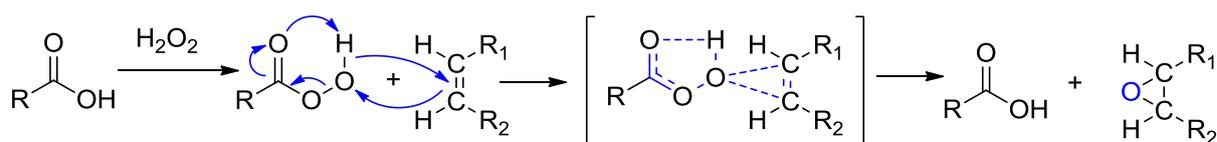
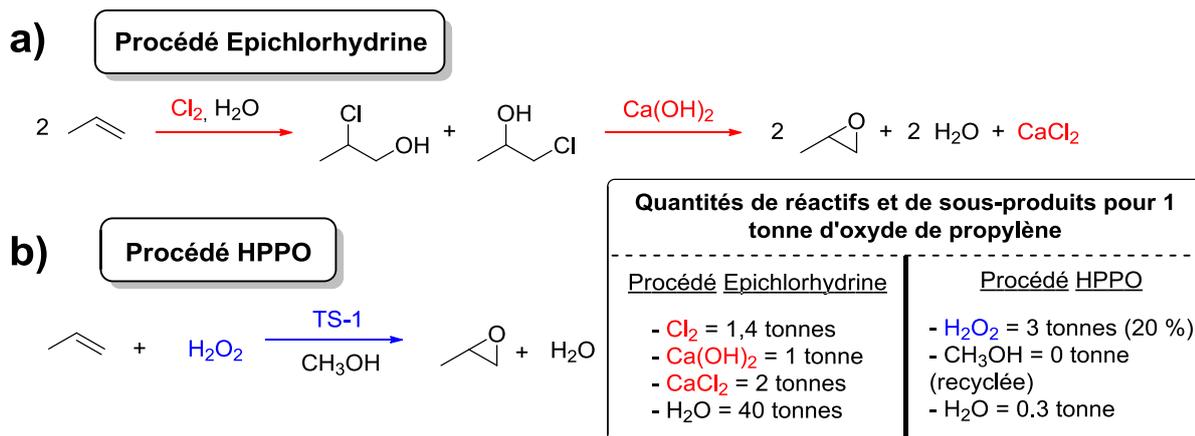


Figure 13 : Schéma général d'époxydation de Prilezhaev

L'utilisation d'eau oxygénée en présence de catalyseurs pour l'époxydation sélective d'alcènes a permis de réunir des conditions de réaction sûres et générant peu de déchets. Notamment, le procédé de production de l'oxyde de propylène a montré le potentiel de  $\text{H}_2\text{O}_2$  pour le développement de synthèses plus propres.<sup>41,43</sup> En effet, la production d'oxyde de propylène, historiquement basée sur le procédé épichlorhydrine impliquant 2 étapes de réaction et du dichlore gazeux, a connu une avancée majeure grâce à la combinaison d'un catalyseur de type titanosilicate (TS-1) et d'eau oxygénée pour mener l'époxydation en une seule étape (Figure 14).<sup>45,151</sup> Ce nouveau procédé est d'autant plus intéressant grâce à la possibilité d'utiliser l'eau oxygénée brute issu du procédé d'auto-oxydation à l'antraquinone.<sup>41,43</sup> Depuis 2008, le nouveau procédé **HPPO (Hydrogen Peroxide - Propylene Oxide)** a ainsi démontré son efficacité permettant la production de plus de 300 000 tonnes d'oxyde de propylène par an avec plus de 95% de sélectivité.<sup>45</sup> Les diminutions des rejets d'eaux usées et de la consommation énergétique ont même permis au procédé Dow-BASF d'être récompensé par l'US EPA Green Chemistry Challenge en 2010.<sup>36,152</sup>


 Figure 14 : Production industrielle d'oxyde de propylène : a) par le procédé épichlorhydrine, b) par le procédé HPPO (quantités de  $\text{H}_2\text{O}_2$  calculés à partir des Réfs 45,153)<sup>16,36,45,153,154</sup>

Le développement de conditions moins impactantes pour l'environnement pour la production d'époxydes majeurs a ouvert la voie à de nouveaux systèmes combinant catalyseurs et  $H_2O_2$ . Notamment, les catalyseurs métalliques à base de métaux de transition ont été particulièrement étudiés pour la mise au point d'époxydations éco-compatibles en présence d'eau oxygénée.

### 4.3 – Systèmes catalytiques pour l'époxydation d'oléfines avec $H_2O_2$

L'époxydation d'oléfines en présence de  $H_2O_2$  a été essentiellement développée en association des métaux de transition. Les catalyseurs les plus étudiés dans le cadre de cette transformation sont des catalyseurs hétérogènes comme les titanosilicates de type TS-1 mais aussi et surtout nombre de catalyseurs homogènes à base de manganèse, fer et rhénium et utilisés sous forme de sels, complexes et d'oxydes hydrosolubles (Figure 15).<sup>43,50,155-158</sup>

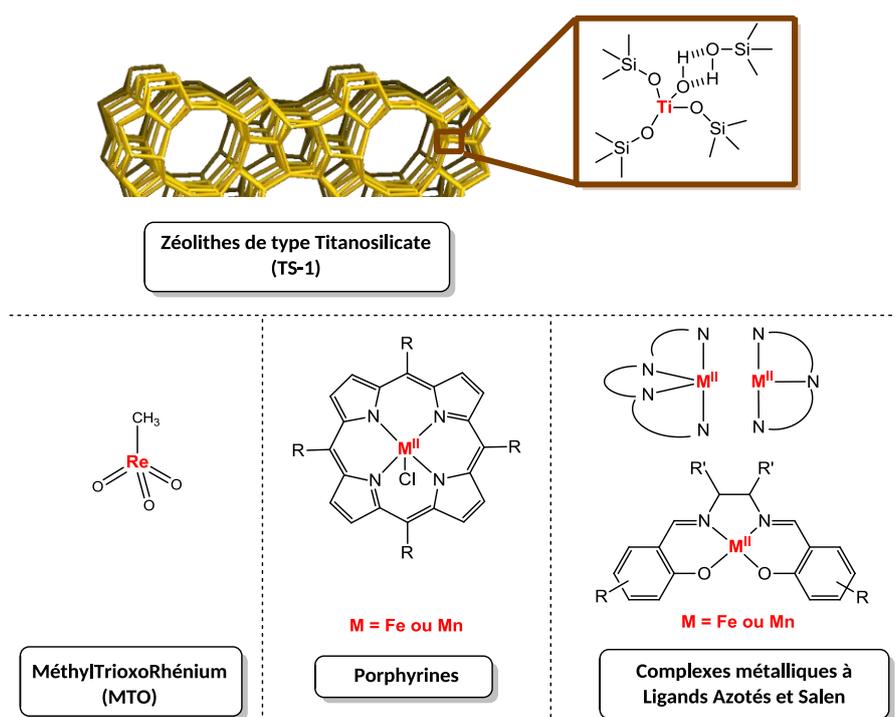


Figure 15 : Catalyseurs à base de métaux de transition classiquement employés pour l'époxydation d'oléfines avec  $H_2O_2$ <sup>43,50,155-159</sup>

Néanmoins, ces catalyseurs ont une utilisation fortement limitée en raison de leurs conditions de synthèse polluantes, de la nécessité d'emploi de solvants halogénés ou d'acétonitrile pour mener à bien la réaction et de leur application à l'époxydation d'une gamme de substrats restreinte.<sup>155-157</sup>

Parmi les métaux de transition, le tungstène a fait l'objet d'intenses investigations pour le développement de conditions respectueuses de l'environnement pour l'époxydation d'oléfines avec  $\text{H}_2\text{O}_2$ . De nombreuses études impliquant des systèmes où catalyseurs au tungstène et eau oxygénée sont associés ont non seulement permis d'élucider la nature du complexe actif de tungstène mais aussi d'améliorer les conditions d'accès aux époxydes à partir d'oléfines. En particulier, les polyoxométallates ont été les premiers dont la structure et l'activité ont été élucidées au cours de l'époxydation d'oléfines en présence de CTP.

#### 4.3.1 – Systèmes catalytiques à base de POM et de CTP

Dans le domaine de l'époxydation d'oléfines en présence de POM, Venturello et coll. ont mené des travaux pionniers pour utiliser et caractériser les espèces formées avec  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Notamment, le système de Payne et Williams à base de  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$  utilisé pour la première fois pour l'époxydation d'acides bêta-insaturés a été amélioré afin de permettre l'époxydation d'une plus large gamme de substrats.<sup>160</sup> Ainsi, l'addition d'acide phosphorique et d'Aliquat 336® comme CTP au système précédent a permis d'effectuer l'époxydation d'alcènes terminaux linéaires, aromatiques et cycliques avec d'excellentes sélectivités dans un mélange eau/dichloroéthane (Figure 16).<sup>64</sup> Dans ce contexte, de très nombreuses recherches ont été menées pour caractériser le catalyseur actif d'« Ishii-Venturello » obtenu dans le cadre de l'époxydation d'oléfines (Figure 16).<sup>57,63,65,105,161</sup>

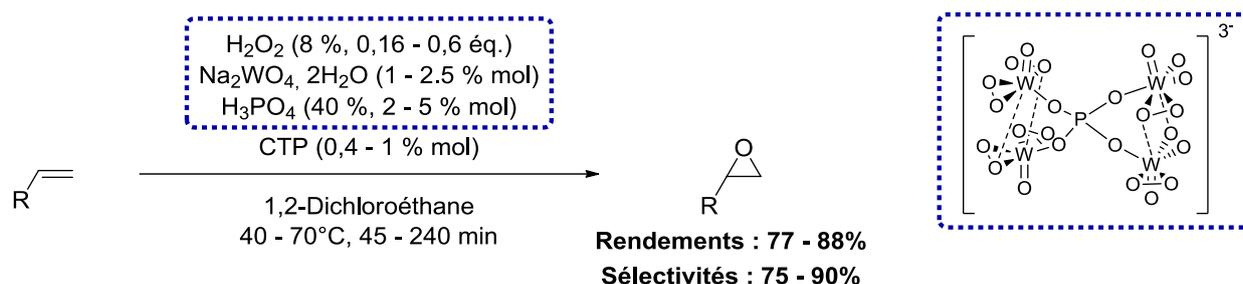


Figure 16 : Epoxydation d'oléfines terminales en présence du complexe d'« Ishii-Venturello » (rendements exprimés sur la base de l'eau oxygénée utilisée)<sup>64</sup>

Bien que particulièrement actif pour l'époxydation de diverses oléfines, le système oxydant de Venturello nécessite néanmoins d'employer un excès d'oléfine pour limiter l'ouverture des époxydes formés. En effet, lorsqu'ils sont exprimés à partir de la quantité d'oléfine utilisée, les rendements d'époxydation s'échelonnent de 13 à 52%.

Sur la base de l'excellente activité du complexe d'« Ishii-Venturello », de nombreux POMs ont été mis au point pour mener la réaction sans solvant chlorés.<sup>162</sup> Parmi les catalyseurs développés, le silico-tungstate de tétrabutylammonium  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{H}_2\text{O})_2]$  décrit par Mizuno et coll. a montré une excellente activité pour former les époxydes dérivés d'oléfines linéaires et cycliques avec des sélectivités supérieures ou égales à 99% (Figure 17).<sup>163</sup>

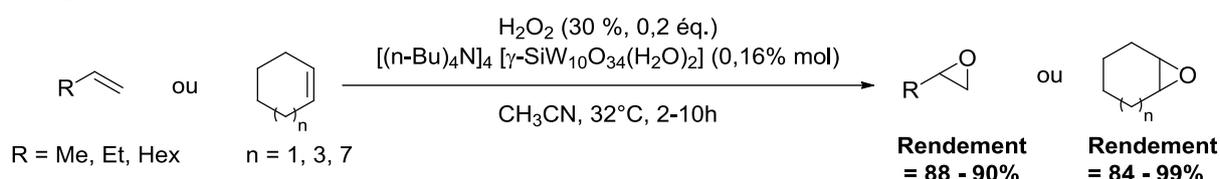


Figure 17 : Epoxydation d'oléfines linéaires et cycliques en présence d'un catalyseur amphiphile de type silicotungstate (rendements exprimés sur la base de l'eau oxygénée utilisée)<sup>163</sup>

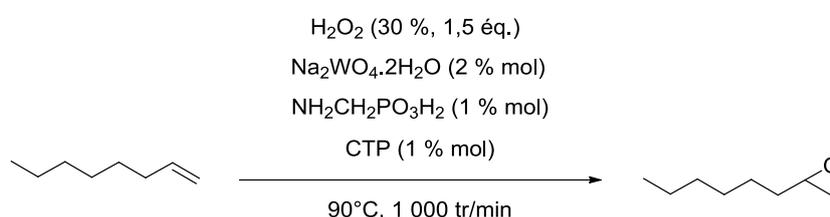
Cependant, dans ces conditions, un excès d'oléfine est encore nécessaire pour atteindre d'excellentes sélectivités d'époxydation, ramenant ainsi les rendements à moins de 20% lorsqu'ils sont exprimés à partir de l'oléfine. D'autres POMs associés à des ammoniums quaternaires ont permis de former des catalyseurs recyclables sans utilisation de support solide grâce à la précipitation de ces espèces une fois l'eau oxygénée totalement consommée en fin d'essai.<sup>164,165</sup> Cependant, comme tous les complexes polyoxotungstiques amphiphiles étudiés, leur voie de production est peu respectueuse de l'environnement et nécessite plusieurs étapes de réaction en présence de solvants toxiques comme le pentane ou le dichlorométhane et d'acides corrosifs.<sup>64,65,105,164,165</sup>

C'est pourquoi, l'utilisation de sels de tungstène simples associés à des CTP constitue l'alternative la plus intéressante du point de vue environnemental pour l'époxydation d'oléfines par  $\text{H}_2\text{O}_2$  et sans solvant.

#### 4.3.2 – Systèmes catalytiques à base de sels de tungstène et de CTP

Les travaux menés par Noyori et coll. ont permis d'améliorer significativement les conditions réactionnelles pour l'époxydation d'oléfines en supprimant l'utilisation de solvants chlorés pour la réaction. Pour la première fois, l'époxydation du 1-octène en présence de tungstate de sodium et d'eau oxygénée a été réalisée sans solvant, en présence d'acide aminométhylphosphonique et d'un CTP (Tableau 5).<sup>106</sup> Au cours de cette étude, 14 catalyseurs

par transfert de phase ont été testés pour étudier leur impact sur les rendements d'époxydation en terme de lipophilie et d'acidité. Parmi les CTP étudiés, Oct<sub>3</sub>MeN<sup>+</sup> HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> a mené aux meilleurs résultats d'époxydation. Le caractère lipophile des chaînes octyles greffées sur le cation ammonium est important pour permettre la solubilisation du catalyseur au tungstène en phase organique et conduire à d'excellentes conversions. Le pH acide apporté par l'anion hydrogénéosulfate est aussi crucial pour stabiliser la formation du peroxtungstate actif et mener à des rendements supérieurs à 60%.<sup>106</sup> Une étude comparative de la réaction dans le toluène a d'ailleurs révélé des rendements comparables, montrant ainsi la possibilité d'effectuer l'époxydation en l'absence totale de solvants organiques.



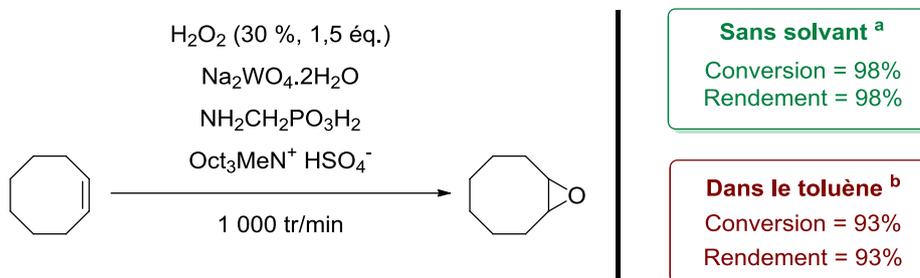
| Entrée | Catalyseur par Transfert de Phase                                                                 | Rendement (%) <sup>a</sup> |                              |
|--------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|------------------------------|
|        |                                                                                                   | Sans solvant <sup>b</sup>  | Dans le toluène <sup>c</sup> |
| 1      | -                                                                                                 | 0                          | 0,1                          |
| 2      | Dec <sub>4</sub> N <sup>+</sup> HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>                                     | 69                         | 83                           |
| 3      | Oct <sub>3</sub> MeN <sup>+</sup> HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>                                   | 86                         | 94                           |
| 4      | R <sub>3</sub> MeN <sup>+</sup> HSO <sub>4</sub> <sup>-d</sup>                                    | 71                         | 91                           |
| 5      | Hex <sub>4</sub> N <sup>+</sup> HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>                                     | 4                          | 36                           |
| 6      | Bu <sub>4</sub> N <sup>+</sup> HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>                                      | 0                          | 0,5                          |
| 7      | (Oct <sub>3</sub> MeN <sup>+</sup> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>2--e</sup>                 | 29                         | 24                           |
| 8      | Oct <sub>3</sub> MeN <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>                                                 | 22                         | 18                           |
| 9      | Oct <sub>3</sub> MeN <sup>+</sup> Cl <sup>-f</sup>                                                | 7                          | 3                            |
| 10     | (n-C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> NC <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sup>+</sup> Cl <sup>-g</sup> | 11                         | 7                            |
| 11     | Bu <sub>4</sub> N <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>                                                    | 0                          | 0,1                          |
| 12     | Dec <sub>4</sub> N <sup>+</sup> OH <sup>-</sup>                                                   | 2                          | 4                            |
| 13     | Oct <sub>4</sub> N <sup>+</sup> OH <sup>-</sup>                                                   | 2                          | 4                            |
| 14     | Bu <sub>4</sub> N <sup>+</sup> OH <sup>-</sup>                                                    | 0                          | 0                            |
| 15     | BnEt <sub>3</sub> N <sup>+</sup> OH <sup>-</sup>                                                  | 0                          | 0                            |

<sup>a</sup> : Rendements GC, sur la base du 1-octène, <sup>b</sup>: 2 h de réaction, <sup>c</sup> : 4 h dans 4 mL de toluène, <sup>d</sup> : Mélange de chaînes alkyles C<sub>6</sub> à C<sub>10</sub>, <sup>e</sup> : 0,5% mol de NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, <sup>f</sup> H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> utilisé à la place de NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, <sup>g</sup> : Chlorure de N-hexylpyridinium

Tableau 5 : Epoxydation du 1-octène en présence de divers Catalyseurs par Transfert de Phase, en conditions biphasiques et homogènes <sup>106</sup>

L'optimisation des conditions réactionnelles a ainsi permis d'effectuer l'époxydation de près de 40 oléfines linéaires et aromatiques diversement substituées et fonctionnalisées, en présence seulement de 2% mol de Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, 1% mol de Oct<sub>3</sub>MeN<sup>+</sup> HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> et 1% mol de NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>. De manière générale, les époxydes sont obtenus en moins de 4 h entre 60 et

100 °C avec des rendements de 75 à 99% et des sélectivités supérieures à 90%.<sup>106</sup> Les meilleurs résultats sont d'ailleurs obtenus avec le cyclooctène qui est époxydé en présence seulement de 0,2% mol de Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, 0,1% mol de CTP et d'acide en l'absence de solvant avec un excellent rendement de 98% et une sélectivité totale (Figure 18).

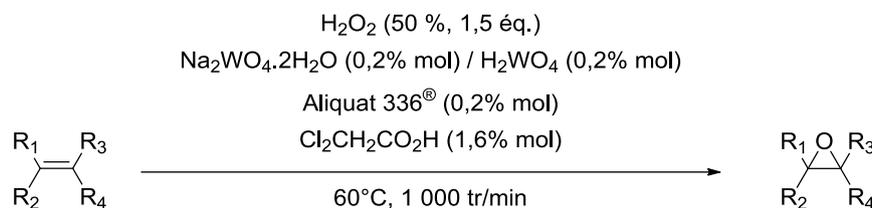


<sup>a</sup> Conditions : Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, 2H<sub>2</sub>O : 0,2% mol, NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> : 0,1% mol, Oct<sub>3</sub>MeN<sup>+</sup> HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> : 0,1% mol, 90 °C, 4 h;

<sup>b</sup> Conditions : Toluène (4 mL), Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, 2H<sub>2</sub>O : 2% mol, NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> : 1% mol, Oct<sub>3</sub>MeN<sup>+</sup> HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> : 1% mol, 40 °C, 6 h.

Figure 18 : Epoxydation du cis-cyclooctène sans solvant ou en présence de toluène <sup>106</sup>

Parmi les études d'époxydation d'alcènes en présence de catalyseur au tungstène et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, les conditions exposées par Reedijk et coll. sont les plus prometteuses en terme de chimie verte. En effet, en présence d'un système catalytique composé d'acide tungstique et de tungstate de sodium, d'Aliquat 336<sup>®</sup> et d'acide chloroacétique, l'époxydation d'alkyl- et de cyclooléfines est effectuée en moins de 4 h à 60 °C avec d'excellentes sélectivités (Tableau 6).<sup>166</sup>



| Entrée | Oléfine | Epoxyde | Temps (h) | Conv. (%) | Rend. (%) | Sél. (%) |
|--------|---------|---------|-----------|-----------|-----------|----------|
| 1      |         |         | 0,5       | 90        | 89        | 99       |
| 2      |         |         | 0,5       | 92        | 91        | 99       |
| 3      |         |         | 4         | 54        | 50        | 92       |
| 4      |         |         | 4         | 60        | 56        | 94       |
| 5      |         |         | 4         | 82        | 74        | 90       |
| 6      |         |         | 0,5       | 100       | 97        | 97       |

Tableau 6 : Epoxydation d'oléfines cycliques et linéaires en présence de Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, Aliquat 336<sup>®</sup> et Cl<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H <sup>166</sup>

Ce système catalytique a été optimisé en utilisant le *cis*-cyclooctène comme composé modèle qui a conduit à la plus haute sélectivité d'époxydation et un excellent rendement de 89% (Tableau 6, Entrée 1). Ce système oxydant est non seulement plus simple mais aussi plus efficace que celui proposé précédemment par Noyori et coll. En effet, l'Aliquat 336® possède une structure très similaire à celle de  $\text{Oct}_3\text{MeN}^+ \text{HSO}_4^-$  lui permettant d'avoir une activité de transfert de masse proche. L'Aliquat 336® est aussi un catalyseur nettement moins coûteux que son homologue hydrogénosulfate puisqu'il est vendu entre 28 et 53 €/mol<sup>167</sup> contre plus de 19 800 €/mol pour  $\text{Oct}_3\text{MeN}^+ \text{HSO}_4^-$ <sup>168</sup>. Par ailleurs, l'ajout d'acide chloroacétique est décrit comme essentiel pour mener à d'excellents résultats non seulement grâce à l'acidité qu'il apporte au milieu mais aussi par « la formation d'espèces actives » avec le catalyseur au tungstène.<sup>166</sup> Des espèces peroxy-tungstène binucléaires  $[\text{W}_2(\text{ClCH}_2\text{CO}_2)_2(\text{O}_2)_4(\text{O})_3]$  et mononucléaires  $[\text{W}(\text{ClCH}_2\text{CO}_2)(\text{O}_2)_2(\text{O})_2]$  ont été détectées par spectrométrie de masse lorsqu'un mélange de  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{H}$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$  est agité à température ambiante à un pH de 2,2. Ces conditions se révèlent comme les plus intéressantes pour l'époxydation d'oléfines en raison du faible coût, de la facilité d'utilisation et de l'efficacité du système catalytique pour mener à des rendements élevés en l'absence de solvant organique.

Comme de nombreuses études auparavant, les conditions d'époxydation d'alcènes avec  $\text{H}_2\text{O}_2$  décrites par Reedijk et coll. ont été mises au point en étudiant la réaction sur le *cis*-cyclooctène comme composé modèle.

#### 4.3.3 – Le *cis*-cyclooctène comme substrat modèle d'époxydation avec $\text{H}_2\text{O}_2$ : intérêt et limites

Le *cis*-cyclooctène présente de nombreux avantages pour étudier l'activité de nouveaux systèmes catalytiques pour l'époxydation d'alcènes avec  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Son faible coût de 0,17 à 0,23 €/g<sup>169</sup> le rend financièrement accessible et permet d'étudier l'époxydation sur plusieurs centaines de grammes de substrat. Les propriétés physico-chimiques du *cis*-cyclooctène et de son dérivé époxyde sont aussi des atouts pour la séparation et le traitement des produits en fin de réaction.<sup>170,171</sup> Ces 2 composés sont en effet très peu solubles dans l'eau ce qui facilite leur séparation de la phase aqueuse dans le cas de réactions biphasiques. De plus, l'époxyoctane peut être purifié par sublimation sous pression réduite, sans l'emploi de solvant.<sup>170,171</sup>

Le *cis*-cyclooctène est notamment utilisé comme substrat modèle grâce à sa grande réactivité envers les oxydants électrophiles. Il est apprécié pour l'étude de nouveaux catalyseurs pour l'époxydation avec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> grâce à la formation quasi-totale et rapide de son dérivé époxyde.<sup>172-174</sup> En effet, comparé à d'autres oléfines, le cyclooctène est époxydé en 2 à 8 fois moins de temps dans des conditions identiques. Ces résultats exprimés en terme de Turn Over Frequency du catalyseur (prenant en compte la conversion du cyclooctène, le temps de réaction et la charge catalytique) montrent que le cyclooctène est converti 2 à 13 fois plus rapidement que les autres substrats étudiés (Tableau 7).

| Ref              | Entrée | Oléfine                 | Temps (h) | Conversion (%) <sup>a</sup> | Sélectivité (%) <sup>b</sup> | TOF (h <sup>-1</sup> ) <sup>c</sup> | Rapport TOF <sub>Cyclooctène</sub> / TOF <sub>substrat</sub> |
|------------------|--------|-------------------------|-----------|-----------------------------|------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
| 163 <sup>d</sup> | 1      | Cyclooctène             | 2         | 100                         | 99                           | 62,5                                | 1                                                            |
|                  | 2      | Cyclohexène             | 6         | 85                          | 99                           | 17,7                                | 3,5                                                          |
|                  | 3      | Norbornène              | 4         | 100                         | 99                           | 31,3                                | 2,0                                                          |
|                  | 4      | Cyclododecène           | 4         | 98                          | 99                           | 30,6                                | 2,0                                                          |
|                  | 5      | Propène                 | 8         | 91                          | 99                           | 14,2                                | 4,4                                                          |
|                  | 6      | Oct-1-ène               | 10        | 91                          | 99                           | 11,4                                | 5,5                                                          |
|                  | 7      | <i>cis</i> -Oct-2-ène   | 3         | 100                         | 99                           | 41,7                                | 1,5                                                          |
|                  | 8      | <i>trans</i> -Oct-2-ène | 14        | 92                          | 99                           | 8,2                                 | 7,6                                                          |
| 106 <sup>e</sup> | 9      | Cyclooctène             | 4         | 98                          | 100                          | 122,5                               | 1                                                            |
|                  | 10     | <i>cis</i> -Oct-2-ène   | 0,5       | 99                          | 100                          | 99                                  | 1,2                                                          |
|                  | 11     | <i>trans</i> -Oct-2-ène | 1         | 97                          | 98                           | 48,5                                | 2,5                                                          |
|                  | 12     | Non-1-ène               | 2         | 90                          | 96                           | 24,8                                | 4,9                                                          |
|                  | 13     | Undec-1-ène             | 2         | 92                          | 99                           | 23                                  | 5,3                                                          |
|                  | 14     | 2-Methyldec-2-ène       | 1         | 99                          | 100                          | 99                                  | 1,2                                                          |
|                  | 15     | 2-Methylundec-1-ène     | 2         | 99                          | 86                           | 22,5                                | 5,4                                                          |
| 166 <sup>f</sup> | 16     | Cyclooctène             | 0,5       | 90                          | 99                           | 450                                 | 1                                                            |
|                  | 17     | Cyclopentène            | 0,5       | 92                          | 99                           | 460                                 | 0,98                                                         |
|                  | 18     | Oct-1-ène               | 4         | 54                          | 92                           | 34                                  | 13,2                                                         |
|                  | 19     | Hex-1-ène               | 4         | 60                          | 94                           | 38                                  | 11,8                                                         |
|                  | 20     | 3-Methyl-but-3-en-1-ol  | 4         | 82                          | 90                           | 52                                  | 8,7                                                          |
|                  | 21     | Geraniol                | 0,5       | 100                         | 97                           | 250                                 | 1,8                                                          |

<sup>a</sup> : Conversion exprimée par rapport au réactif limitant. <sup>b</sup> : Sélectivité en époxyde. <sup>c</sup> : Turn Over Frequency = (moles de substrat converti)/(moles de catalyseur X temps). <sup>d</sup> : Conditions : oléfine, (Bu<sub>4</sub>N)<sub>4</sub> [Y-SiW<sub>10</sub>O<sub>34</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (0,8% mol), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% (0,2 éq.), MeCN, 32 °C. <sup>e</sup> : Conditions : oléfine, Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>.2(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> (0,2-2% mol), Oct<sub>3</sub>MeN<sup>+</sup> HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> (0,1-1%mol), NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> (0,1-1% mol), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% (1,5 éq.), 70-90 °C, 1 000 tr/min. <sup>f</sup> : Conditions : oléfine, Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>.2 H<sub>2</sub>O (0,2% mol), H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>. (0,2% mol), Aliquat 336® (0,2%mol), Cl<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H (1,6% mol), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 50% (1,5 éq.), 60 °C.

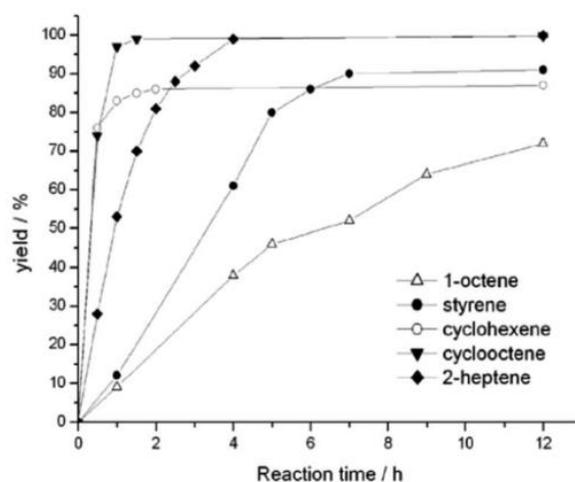
Tableau 7 : Epoxydation de diverses oléfines en présence de systèmes catalytiques à base de tungstène et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, en conditions biphasiques et homogènes

L'utilisation du *cis*-cyclooctène comme substrat modèle est surtout justifié par les excellentes sélectivités d'époxydation observées. Dans la très grande majorité des études menées en présence de systèmes W-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, l'époxy-cyclooctane est formé avec plus de 95% de sélectivité.

Ces excellents résultats s'expliquent d'ailleurs par la très haute stabilité de cet époxyde vis-à-vis des conditions d'hydrolyse acide pouvant subvenir au cours de la réaction.<sup>42,172,174</sup> Cette réactivité particulière permet ainsi à ce composé d'être un excellent substrat pour évaluer l'activité de nouveaux catalyseurs d'époxydation.

Cependant, bien que le cyclooctène soit largement employé pour l'étude de cette réaction, la formation très rapide et spécifique de son époxyde constitue un frein majeur à la compréhension du mécanisme de réaction. En effet, la réactivité particulière du cyclooctène doit être considérée comme à part entière tant son époxyde est stable comparé aux époxydes dérivés d'autres oléfines. Par ailleurs, il est intéressant de noter qu'à l'échelle industrielle, les époxydes d'intérêt tels que les oxydes de propylène et d'huiles végétales proviennent d'alcènes dont la réactivité est très différente du cyclooctène.<sup>42</sup> C'est pourquoi l'étude de ce cycloalcène pour l'époxydation est réalisée principalement dans un cadre exploratoire ou théorique pour évaluer le potentiel oxydant de nouveaux systèmes catalytiques. La sélectivité d'époxydation de ces systèmes peut être quant à elle déterminée grâce au cyclohexène dont la réactivité est différente de celle du cyclooctène. En effet, non seulement son époxyde est beaucoup moins stable, mais il possède aussi une tendance à l'oxydation allylique menant à la formation de cyclohex-2-èn-1-ol et de cyclohex-2-èn-1-one.<sup>42</sup>

Comme illustré précédemment, le *cis*-cyclooctène est époxydé avec des Turn Over Frequency pouvant atteindre  $450 \text{ h}^{-1}$  (Tableau 7). Avec des charges catalytiques de 0,4% mol<sup>175</sup>, il est possible d'observer des cinétiques de l'ordre de 0,5 g de substrat converti par minute et par mmol de catalyseur. Ces cinétiques élevées sont d'ailleurs illustrées en comparant l'évolution des résultats d'époxydation de divers substrats en fonction du temps (Figure 19).



**Conditions :** Alcène (0,5 mmol), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,5 mmol, 1 éq.), [(C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N]<sub>3</sub>[SiO<sub>4</sub>H(WO<sub>5</sub>)<sub>3</sub>] (20 µmol, 0,4% mol), EtOAc (2 mL), 60°C. Conversions et rendements GC déterminés par étalonnage interne.<sup>175</sup>

Figure 19 : Evolution du rendement d'époxydation de diverses oléfines en fonction du temps, en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et [(C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N]<sub>3</sub>[SiO<sub>4</sub>H(WO<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sup>175</sup>

Par exemple, dans les conditions proposées par Ma et coll., alors que le rendement final de 99% en époxycyclooctane est presque totalement atteint en moins d'une heure (TOF<sub>1h</sub> = 23,75 h<sup>-1</sup>), les oléfines sont en général partiellement époxydées dans le même temps de réaction (TOF<sub>1h</sub> = 2 à 20,75 h<sup>-1</sup>). Une telle vitesse d'époxydation du cyclooctène est intéressante en terme d'activité des catalyseurs étudiés, mais malheureusement elle ne permet pas d'étudier la réaction en détail, et notamment l'influence des paramètres sur les résultats d'époxydation. De plus, la contribution des radicaux HO•, pouvant provenir du clivage homolytique de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, n'a jamais été proposée à ce jour pour compléter les mécanismes réactionnels proposés (Figure 20).<sup>67,176</sup>

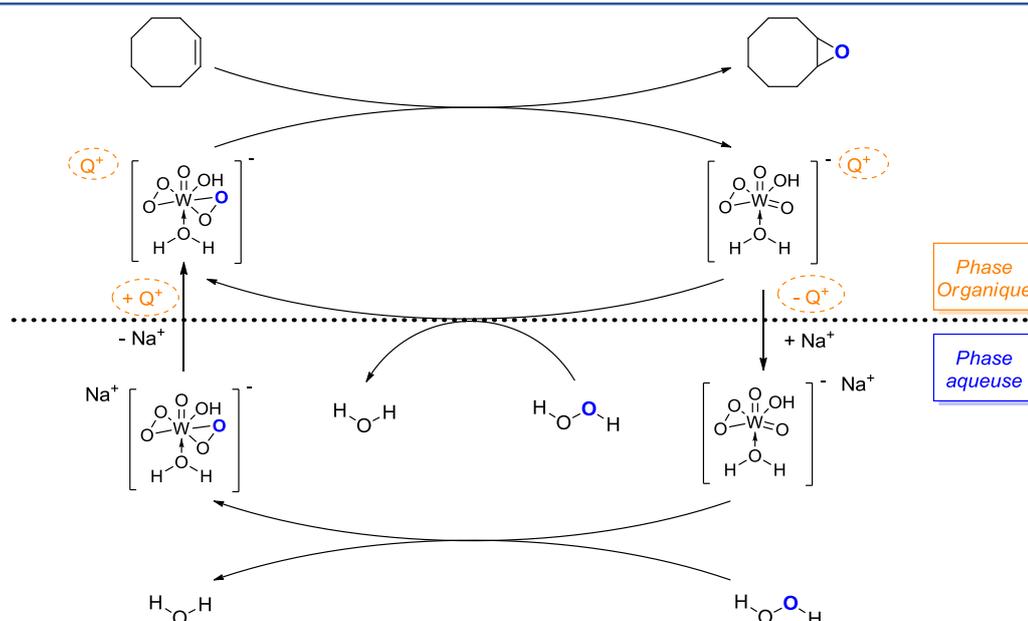


Figure 20 : Mécanisme d'époxydation du cyclooctène en présence de  $H_2O_2$  et de catalyseur au tungstène (adapté des Réfs 67,176)

## 5 - Conclusion

Les réactions d'oxydation représentent un enjeu majeur pour la production de nombreux intermédiaires chimiques employés dans de nombreux domaines. L'instauration de réglementations environnementales de plus en plus strictes a conduit les chercheurs à développer des conditions de réaction impliquant des oxydants plus éco-compatibles que ceux classiquement utilisés. L'ozone et l'oxygène moléculaire se sont montrés comme des oxydants idéaux grâce à leur haute teneur en oxygène actif et la génération d'eau ou d'oxygène comme sous-produits. Bien qu'ils soient impliqués dans de nombreux procédés industriels, ces oxydants sont malheureusement contraints par des conditions de réactions énergivores et à risque pour être activés.

L'eau oxygénée grâce à sa haute réactivité comparée à  $O_2$  est un candidat intéressant pour l'oxydation d'une large gamme de composés. Son faible coût, sa faible toxicité et la génération d'eau comme seul sous-produit en font un oxydant particulièrement attractif du point de vue environnemental. La mise au point de systèmes alliant eau oxygénée et catalyseurs métalliques a permis d'augmenter significativement l'activité de  $H_2O_2$  pour l'oxydation de composés organiques.

En particulier, l'utilisation de catalyseurs au tungstène s'est révélée très avantageuse car ces espèces sont peu toxiques et peu coûteuses comparées à d'autres métaux de transition.

Les systèmes oxydants combinant complexes de tungstène et  $H_2O_2$  ont ainsi permis le développement de voies d'oxydation d'oléfines dans des conditions respectueuses de l'environnement. En particulier, ces systèmes ont montré d'excellentes performances pour la coupure oxydante et l'époxydation d'oléfines. L'utilisation de catalyseurs par transfert de phase avec ces systèmes a de plus permis d'envisager la réaction sans solvant en transférant les catalyseurs au tungstène hydrosolubles dans la phase organique. Ces systèmes catalytiques ont ainsi permis d'améliorer significativement les conditions de production d'époxydes et de diacides carboxyliques dérivés de cyclooléfines.

Bien que particulièrement efficaces et sélectives, les conditions classiques de coupure oxydante et d'époxydation de cycloalcènes nécessitant un chauffage à plus de 60 °C et une agitation vigoureuse du milieu pendant plusieurs heures sont encore très énergivores. L'utilisation de techniques non conventionnelles d'activation comme les ultrasons de puissance peuvent constituer une alternative intéressante pour effectuer ces réactions dans des conditions peu énergivores.



---

**Etude Bibliographique - CHAPITRE II :****Les ultrasons de puissance pour la chimie organique**

|                                                                                         |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1 - Généralités sur les ultrasons .....                                                 | 63 |
| 2 - Du phénomène de cavitation acoustique.....                                          | 65 |
| 2.1 - Naissance de la cavitation sous ultrasons.....                                    | 65 |
| 2.2 - La cavitation .....                                                               | 66 |
| 2.2.1 - Cavitation stable.....                                                          | 66 |
| 2.2.2 - Cavitation transitoire : à la source des effets sonochimiques ! .....           | 66 |
| 3 - ... Aux effets sonochimiques .....                                                  | 67 |
| 3.1 - Les effets physiques .....                                                        | 67 |
| 3.2 - Les effets chimiques.....                                                         | 68 |
| 4 - Dispositifs ultrasonores utilisés en sonochimie .....                               | 70 |
| 4.1 - Equipement ultrasonore de laboratoire .....                                       | 71 |
| 4.2 - Equipement ultrasonore à échelle industrielle.....                                | 75 |
| 4.3 - Utilisations des ultrasons à grande échelle.....                                  | 75 |
| 5 - Facteurs influençant la propagation des ultrasons et la cavitation acoustique ..... | 76 |
| 5.1 - L'intensité ultrasonore .....                                                     | 77 |
| 5.2 - La fréquence ultrasonore.....                                                     | 77 |
| 5.3 - La température du milieu .....                                                    | 78 |
| 5.4 - Les propriétés physiques du milieu.....                                           | 78 |
| 5.5 - La présence de gaz dissous dans le milieu .....                                   | 79 |
| 5.6 - La pression hydrostatique .....                                                   | 79 |
| 5.7 - La géométrie du réacteur.....                                                     | 79 |
| 6 - Détermination des paramètres ultrasonores .....                                     | 80 |
| 6.1 - La vitesse de l'onde ultrasonore .....                                            | 81 |
| 6.2 - La puissance acoustique.....                                                      | 81 |
| 6.3 - L'intensité ultrasonore .....                                                     | 82 |
| 6.4 - La production de radicaux.....                                                    | 83 |
| 6.5 - Les zones de cavitation acoustique .....                                          | 85 |
| 7 - Sonochimie organique .....                                                          | 87 |
| 7.1 - Des premières utilisations des ultrasons en chimie.....                           | 87 |
| 7.2 - Au développement de la sonochimie organique .....                                 | 87 |
| 7.3 - Sonochimie organique verte : les ultrasons au service de la chimie verte.....     | 90 |
| 8 - Conclusion .....                                                                    | 91 |

---

---

## CHAPITRE II : Les ultrasons de puissance pour la chimie organique

---

Dans la nature, les ultrasons sont connus du monde animal depuis la nuit des temps. En passant par les mammifères avec les chauves-souris, les chiens et certains cétacés, aux insectes comme certaines variétés de papillons, aux amphibiens avec certaines grenouilles, les animaux utilisent les ultrasons pour communiquer, chasser et même se défendre !<sup>177</sup>

L'exemple le plus connu est bien sûr l'emploi d'ultrasons par les chauves-souris et les dauphins pour se repérer et chasser par écholocalisation. Le principe de cette technique repose sur la production d'ultrasons par l'animal et la détermination du temps écoulé avant que l'onde ne lui soit revenue. Le calcul de ce laps de temps lui permet alors de déterminer la distance qui le sépare d'une paroi ou de sa proie en une fraction de seconde. Certains papillons de nuit, proies de chiroptères quasi-aveugles, ont même développé certaines caractéristiques pour parer à la technique de chasse de leurs prédateurs. Alors que certaines espèces absorbent les ondes ultrasonores incidente grâce aux écailles sur leurs ailes, d'autres sont en capacité d'émettre des petits cliquetis ultrasonores pour perturber leur prédateur !<sup>178,179</sup> Il faudra à l'Homme plusieurs millénaires pour maîtriser une technique de détection à longue distance similaire avec l'invention de Sonar en 1917.

Depuis, les ultrasons connaissent des applications dans de nombreux domaines comme<sup>180-186</sup> :

- La médecine, où ils sont utilisés pour le diagnostic, en particulier avec l'échographie ou de manière thérapeutique pour le traitement local de certains tissus ou la fragmentation de calculs du rein ou de la vésicule ;
- Le naval, avec la détection d'obstacles et de sous-marins, la lutte contre les salissures, l'encrassement et la rouille des coques de bateaux ;
- L'industrie, avec la soudure ou la découpe de matériaux ferreux et thermoplastiques et le lavage de pièces industrielles ;
- L'automobile, la pharmaceutique ou l'horlogerie où les bacs à ultrasons sont employés pour débarrasser certaines pièces de leurs impuretés.

Ce chapitre illustre plus particulièrement le domaine des ultrasons employés en chimie pour l'étude et la conduite de réactions appelé sonochimie.

## 1 - Généralités sur les ultrasons

Si la sonochimie devait être résumée en une phrase, elle pourrait être illustrée par le titre d'une publication datant de 1953 « Sonochemistry: The Production of Chemical Changes with Sound Waves » ou « La production de modifications chimiques avec des ondes sonores ». <sup>187</sup> Mais avant de comprendre comment les ultrasons peuvent intervenir dans les réactions chimiques, il convient de définir ce qu'est une onde ultrasonore.

Les ultrasons font partie des ondes acoustiques produites par la vibration d'un fluide ou d'un solide, et se propagent grâce à l'élasticité du milieu qu'elles traversent sous forme d'ondes longitudinales. Les ultrasons répondent aux propriétés générales des ondes progressives périodiques telles que la propagation, l'atténuation et la réflexion. Comme toutes les ondes, les ultrasons sont caractérisés par leur fréquence  $f$  et leur amplitude  $P$ . Dans le cas des ondes sonores, la fréquence  $f$  en Hertz (Hz) s'exprime en fonction de leur vitesse de propagation  $c$  et de leur longueur d'onde  $\lambda$  dans le milieu considéré selon l'Equation 5. De la même manière, la pression subie par un milieu en un point donné en fonction du temps peut être déterminée en fonction du temps par l'Equation 6.

$$f = c \times \lambda \quad \text{Equation 5}$$

$$P(t) = P_{max} \times \sin(2\pi t + \varphi) \quad \text{Equation 6}$$

Avec  $c$  la vitesse du son en  $m.s^{-1}$  ( $340 m.s^{-1}$  dans l'air,  $1435 m.s^{-1}$  dans l'eau en conditions normales) et  $\lambda$  la longueur d'onde en  $m$  ;  $P_{max}$  : l'amplitude maximale (en bar),  $t$ , le temps et  $\varphi$  la phase.

Les ultrasons font partie du spectre sonore qui est divisé en quatre intervalles définis en fonction de la gamme de fréquence du son (Figure 21) <sup>188,189</sup> :

- En dessous de 16 Hz, le domaine des infrasons regroupe une catégorie de sons non audibles par l'Homme mais perçus chez certains mammifères (éléphants, dauphins, girafes, okapis) ;

- La gamme entre 16 Hz et 20 kHz concerne les sons audibles par l'Homme. Ils regroupent les sons graves (entre 16 et 300 Hz), médiums (entre 300 Hz et 6 kHz) et aigus (entre 6 et 20 kHz) ;

- Entre 20 kHz et 200 MHz se trouve la gamme des ultrasons, des sons non perçus par l'Homme mais qui sont également utilisés chez certains animaux (chauve-souris, dauphins, baleines, chiens).

- Au-delà de 100 GHz se trouve la gamme des hypersons.

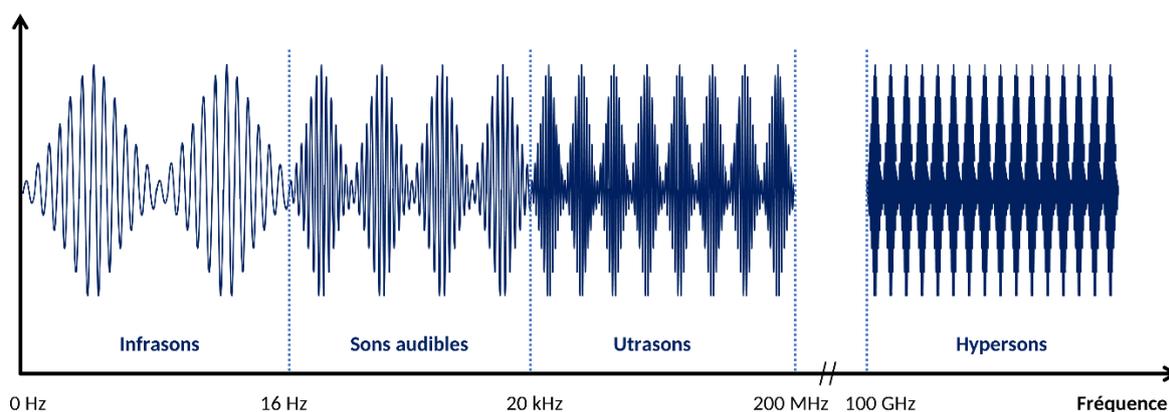


Figure 21 : Domaines du spectre sonore en fonction de la fréquence

Les ultrasons peuvent également être classés en 2 catégories selon les interactions qu'ils possèdent avec le milieu qu'ils traversent :

- S'ils ont une faible amplitude de puissance, les ultrasons traversent le milieu sans influence sur lui. Dans ces conditions, les différences de composition du milieu modifient la propagation de l'onde ultrasonore : dans ce cas, on parle d'ultrasons de diagnostic. Ils sont généralement utilisés en médecine ou en imagerie médicale.
- Au contraire, s'ils ont une forte amplitude de puissance, les ultrasons sont capables d'induire d'importantes modifications physico-chimiques du milieu dans lequel ils se propagent : on parle alors d'ultrasons de puissance.

Dans le cas d'études de réactions sonochimiques, les ultrasons de puissance sont alors utilisés pour favoriser les interactions entre molécules *via* le phénomène de cavitation acoustique.

---

## 2 - Du phénomène de cavitation acoustique...

Les ondes ultrasonores agissent sur les réactions chimiques par le biais d'un phénomène particulier appelé cavitation. De manière générale, le phénomène de cavitation décrit la formation et le comportement de bulles de gaz et/ou de vapeur au sein d'un liquide soumis à une dépression. La chute de pression dans le milieu, à la source de ce phénomène, peut être induite par différentes voies : mécanique par perturbation de la vitesse d'écoulement du fluide (cavitation hydrodynamique), optique par action du rayonnement lumineux d'un laser (cavitation optique) ou encore par traversée de particules chargées de haute énergie induisant une interférence de pression.<sup>190</sup> Dans le cas où la dépression du milieu liquide est induite par la propagation d'onde ultrasonore d'intensité élevée, on parle alors de cavitation acoustique.

### 2.1 - Naissance de la cavitation sous ultrasons

Pour que la bulle de gaz se forme, il faut non seulement que la pression atteinte localement dans le milieu soit inférieure à la pression de vapeur saturante du gaz, mais aussi que l'énergie apportée par les ultrasons soit suffisante pour vaincre les forces de cohésion du liquide. Le phénomène de cavitation est généralement observé à pression ambiante grâce à la présence d'inhomogénéités dans le liquide (nucléi de gaz, impuretés solides micrométriques) qui diminuent la force de tension entre les molécules d'eau et favorisent la nucléation de la bulle de gaz. Dans ces conditions, la pression acoustique minimale nécessaire pour induire la cavitation atteint un seuil appelé le seuil de cavitation.<sup>190,191</sup>

Ainsi, lorsqu'un liquide est soumis aux variations périodiques de pression provoquées par le passage d'ultrasons, les bulles de cavitation se forment au moment où le milieu traverse une phase de raréfaction (pression locale inférieure à la pression hydrostatique). En première approximation, la dynamique de la bulle est gouvernée par les différentes forces auxquelles elle est soumise, à savoir les forces inertielles (forces issues de la différence de densité entre gaz et liquide), les forces de cohésion de surface (tension superficielle) et à la pression oscillante environnante. Le futur de la bulle est alors déterminé par la fréquence et l'amplitude de variation de pression de l'onde ultrasonore qui se propage dans le milieu. Selon les conditions, la bulle peut ainsi entrer en cavitation stable ou en cavitation transitoire.

## 2.2 - La cavitation

### 2.2.1 - Cavitation stable

Au-dessus du seuil de cavitation, si l'amplitude de l'onde ultrasonore est faible, les variations de pressions subies par la bulle ne sont pas suffisantes pour perturber l'équilibre des forces subies par la bulle et celle-ci répond de façon linéaire aux variations. Son diamètre oscille donc de façon sinusoïdale simultanément avec la pression. Ainsi, dans un solvant et à une amplitude de variation de pression donnés, une bulle de gaz produite par cavitation possède une fréquence de résonance propre appelée fréquence de Minnaert.<sup>192</sup> La bulle oscille alors autour d'un diamètre de résonance et n'a aucun impact physico-chimique dans le milieu dans lequel elle évolue.

### 2.2.2 - Cavitation transitoire : à la source des effets sonochimiques !

Si l'amplitude de l'onde acoustique est élevée, les bulles de gaz deviennent instables et leur volume fluctue sous l'effet des variations de pressions induites par le champ acoustique. Les phases d'expansion subies pendant les périodes de raréfaction conduisent à une vaporisation de liquide dans la cavité plus importante que la dissolution de gaz due à la rétractation des bulles pendant les périodes de compression (Figure 22). Leur volume croît ainsi de façon non linéaire sur plusieurs cycles acoustiques jusqu'à atteindre une taille critique où la tension de surface des bulles n'est plus suffisante pour les maintenir stable. Elles subissent alors une implosion violente où la totalité de l'énergie se trouve focalisée en un point, conduisant ainsi à des conditions de pression et de température extrêmes et à des modifications physique et chimique du milieu.<sup>193,194</sup> Ces différentes modifications sont à l'origine des effets sonochimiques recherchés lors d'études de réactions sous ultrasons.<sup>196</sup>

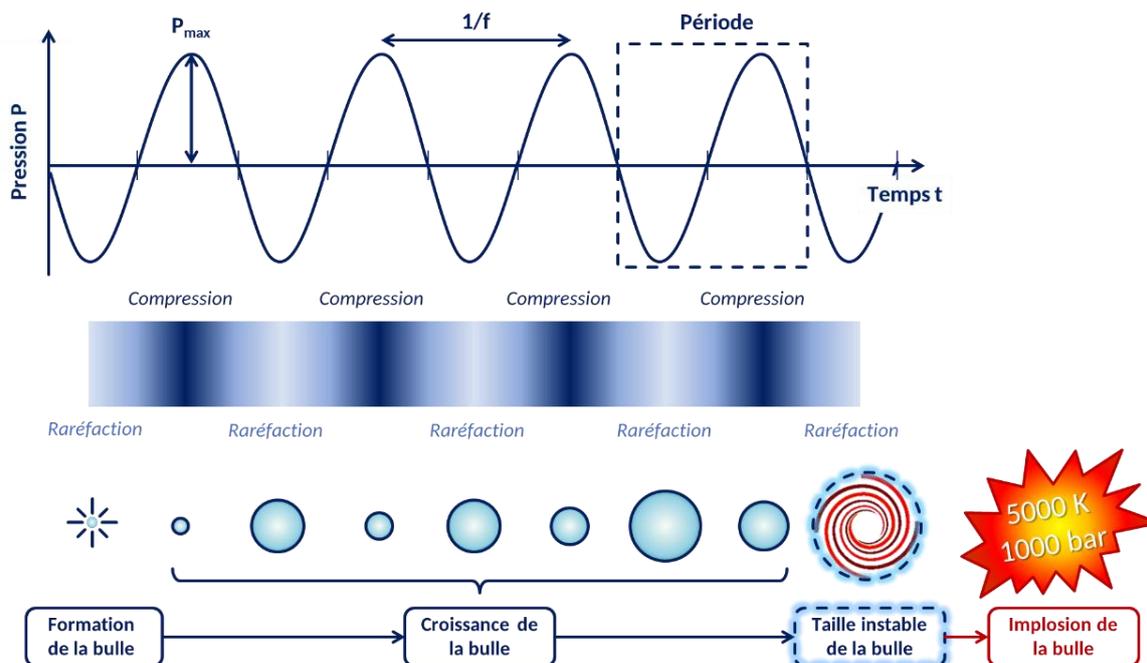


Figure 22 : Représentation schématique du phénomène de cavitation acoustique sous ultrasons <sup>195</sup>

### 3 - ... Aux effets sonochimiques

#### 3.1 - Les effets physiques

La première catégorie d'effets observés au cours de la cavitation acoustique est de nature physique. Au cours de la période d'effondrement de la bulle, des jets de liquide violents (jusqu'à  $100 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) sont observés au cœur de celle-ci, des ondes de chocs et des forces de cisaillement sont générées à la fin de l'effondrement (Figure 23).<sup>195</sup> Ces différents effets sont notamment utilisés chez certains animaux comme mécanisme de défense. Certaines espèces marines comme la crevette-pistolet (*Alpheus dentipes*), la crevette mante (*Stomatopoda*) ou certains spécimens de poulpes sont capables d'assener des coups rapides générant alors des bulles de cavitation hydrodynamique pour se défendre de leurs prédateurs ou se nourrir d'animaux à coque.<sup>197-199</sup>

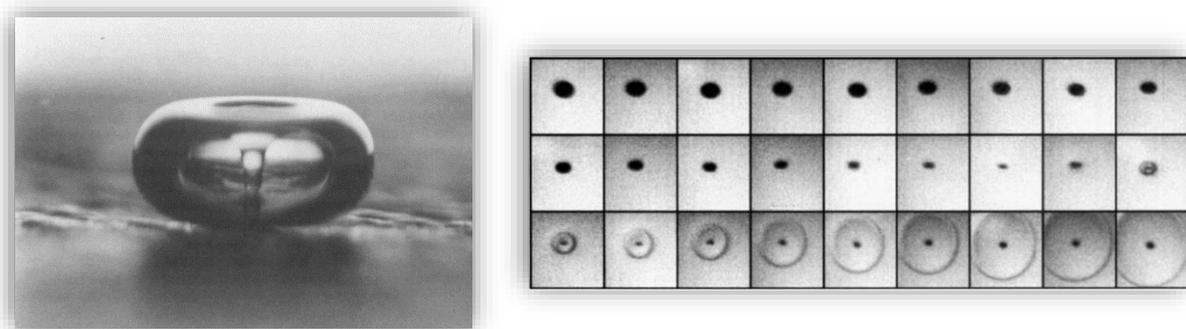


Figure 23 : A gauche : Photographie d'un jet de liquide observé au cours de l'effondrement d'une bulle de cavitation (diamètre de bulle 2 mm).<sup>200</sup>

A droite : Ondes de choc observées au cours de l'implosion de bulles de cavitation induites par laser (taille de cadre = 1,5 mm x 1,8 mm, exposition = 5 ns)<sup>201</sup>

Alors que les effets physiques liés à la cavitation constituent des risques pour certains systèmes (pales de bateau, moteurs, etc.), de nombreuses applications ont été développées sous ultrasons grâce aux bénéfices apportés tels que l'émulsification de milieux biphasiques, la dispersion de liquides ou solides non miscibles, la diminution de taille de particules ou encore la fragmentation et la destruction de parois cellulaires.<sup>195</sup>

### 3.2 - Les effets chimiques

La seconde nature des effets observés au cours de la cavitation est d'ordre chimique. Les conditions de pression et de température extrêmes atteintes au moment de l'implosion de la bulle sont telles qu'elles mènent à la formation d'espèces excitées. En solution aqueuse, des radicaux  $H^\bullet$  et  $HO^\bullet$  sont produits au cœur de la bulle par rupture homolytique de molécules d'eau et permettent d'envisager de nouvelles voies de réaction (Figure 24).<sup>187,195,202</sup> Le radical  $HO^\bullet$  est particulièrement intéressant dans le cadre de réactions d'oxydation en raison de son potentiel standard élevé de 2,8 V/ENH et sa capacité à produire  $H_2O_2$  par recombinaison (Figure 24).<sup>203,204</sup> Ces radicaux  $HO^\bullet$  à faible durée de vie (quelques nanosecondes dans l'eau)<sup>205,206</sup> sont capables d'oxyder tout composé organique et inorganique situé à proximité, jusqu'à minéralisation dans certains cas.<sup>204</sup> En présence de certains solvants organiques comme  $CCl_4$ , d'autres radicaux comme  $CCl_3^\bullet$  et  $Cl^\bullet$  peuvent être produits par sonolyse et mener à de nouvelles réactions.<sup>207,208</sup> De manière générale, comme les solvants organiques sont faiblement décomposés sous ultrasons, les radicaux formés ont une incidence mineure sur les réactions sonochimiques observées.<sup>194</sup>

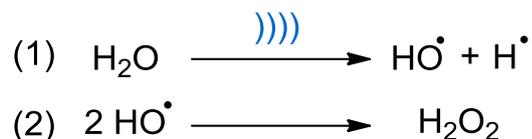


Figure 24 : Formation des radicaux  $\text{H}^\bullet$  et  $\text{HO}^\bullet$  et de  $\text{H}_2\text{O}_2$  par sonolyse de l'eau sous ultrasons

A l'heure actuelle, différentes théories sont avancées pour expliquer la formation de ces radicaux durant la cavitation. Parmi elles, les théories électrique, supercritique ou de décharge de plasma ont été proposées, mais la théorie du « Hot Spot » (ou théorie du « Point Chaud ») est la plus largement acceptée.<sup>209</sup> Celle-ci suggère que les phases d'expansion et d'effondrement de bulles sont suffisamment rapides pour être adiabatiques. Ainsi, au moment de l'implosion, toute l'énergie contenue dans la bulle est délivrée en un point local *via* une augmentation de pression et de températures locales très élevées (de l'ordre de 5 000 °C et 1 000 atm, Figure 25).<sup>193,209,210</sup> Ces conditions extrêmes conduisent ainsi à la formation d'espèces radicalaires par pyrolyse des molécules présentes à l'intérieur et à proximité de la bulle.

Dans certaines conditions, la forte concentration d'énergie au cours de l'effondrement de la bulle de cavitation mène également à l'émission d'un flash de lumière visible à l'œil nu : c'est le phénomène de sonoluminescence.<sup>211,212</sup> Il est généralement admis dans la littérature que la sonoluminescence est associée à la désexcitation énergétique issue de la recombinaison des radicaux formés au cœur de la bulle lors de son implosion.<sup>190,196</sup> Ce phénomène est essentiellement exploité en présence de gaz monoatomiques comme les gaz rares pour étudier la dynamique de la bulle et les effets chimiques des ultrasons grâce à leur capacité à mener à de plus fortes intensités de sonoluminescence.<sup>213</sup>

Bien que la théorie du Hot Spot soit la plus répandue, de nombreuses zones d'ombres restent à élucider pour expliquer ses effets. Par exemple, le temps de luminescence prédit par le modèle du Hot Spot (dizaines de ns) ne coïncide pas avec celui observé expérimentalement (de l'ordre de la nanoseconde).<sup>209,214</sup> Malgré les précisions manquantes sur les zones actives du point chaud, la théorie du Hot Spot reste la plus employée pour illustrer les zones chimiquement actives autour du lieu d'implosion. De manière générale, le point chaud est constitué de la façon suivante : l'intérieur de la bulle est composé de gaz à une température

de 4 500 à 5 200 °C et à une pression de 1 000 atm, une interface liquide à pression atmosphérique et à une température de 850 à 2 000 °C, et le milieu liquide environnant à température et pression ambiante (Figure 25).<sup>193,209,215,216</sup>

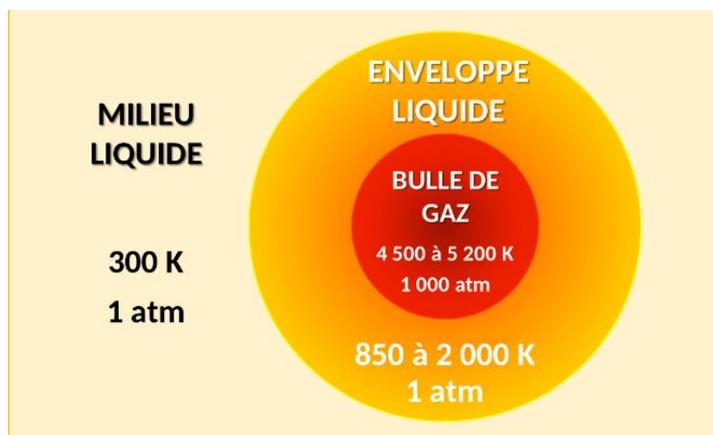


Figure 25 : Représentation schématique des zones actives lors de l'effondrement d'une bulle de cavitation d'après la théorie du « Hot Spot »<sup>193,195,209</sup>

#### 4 - Dispositifs ultrasonores utilisés en sonochimie

Les appareils capables de produire les ultrasons sont de différentes natures selon le phénomène physique à l'origine de l'onde sonore.

\* La magnétostriction est observée lorsqu'un courant électrique continu traverse un fil de fer enroulé autour d'un cylindre métallique provoquant l'apparition d'un champ magnétique constant. De faibles variations de ce courant induisent une modification du champ magnétique menant à la contraction ou l'expansion du cylindre métallique. Cette vibration du matériau dans un milieu élastique conduit ainsi à la formation d'ondes sonores. Bien que cette technique permette d'atteindre des fréquences théoriques allant jusqu'à 120 kHz, les appareils ultrasonores basés sur la magnétostriction sont très peu utilisés car ils sont limités à une fréquence de 30 kHz en pratique et connaissent des pertes d'énergies importantes par effet Joule.<sup>190</sup>

\* La piézoélectricité est observée chez certains matériaux qui se polarisent électriquement sous l'effet d'une contrainte mécanique. Le phénomène inverse est observé lorsque ces

matériaux se contractent ou se dilatent sous l'effet d'un champ électrique alternatif. Il en résulte phases de compression/expansion à hautes fréquences permettant ainsi de produire des ultrasons. Dans ces conditions, l'amplitude des oscillations n'est de l'ordre que de quelques microns. Mais celle-ci peut être accentuée significativement en intercalant ces matériaux entre des plaques métalliques (ensemble appelé triplet de Langevin, [Figure 26](#)). Depuis les premières découvertes de l'effet piézoélectrique sur des cristaux de quartz, de nombreux autres matériaux céramiques ont été utilisés dans la mise au point d'appareils ultrasonores modernes : le titanate de baryum ( $\text{BaTiO}_3$ ), les cristaux synthétiques de niobate de lithium ( $\text{LiNbO}_4$ ) ou encore le titano-zirconate de plomb (PZT :  $\text{PbTiZrO}_3$ ) qui est le matériau le plus communément utilisé dans la conception d'appareils ultrasonores de laboratoire.<sup>190,217</sup> Ces matériaux capables de transformer l'énergie électrique en énergie acoustique sont également appelés transducteurs ultrasonores. Chaque céramique possède sa propre fréquence de résonance imposant ainsi la fréquence de travail du générateur auquel elle est connectée.<sup>218</sup>

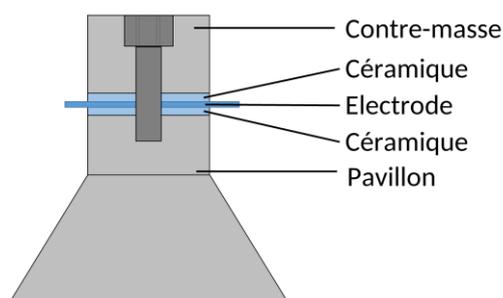


Figure 26 : Représentation schématique d'un transducteur ultrasonore (adapté de Réf 218)

#### 4.1 - Equipement ultrasonore de laboratoire

- **Les bacs à ultrasons** sont des appareils constitués d'une série de transducteurs piézoélectriques collés au fond d'un bac métallique, situés sur la face externe. L'irradiation se fait de manière indirecte en plongeant la verrerie de réaction dans le bac à ultrasons rempli de liquide (généralement de l'eau) transmettant l'énergie ultrasonore des transducteurs vers le milieu réactionnel ([Figure 27](#)). Ces appareils ont une fréquence d'irradiation fixée par le constructeur variant de 20 à 60 kHz et peuvent contenir des volumes de plusieurs centaines de millilitres à quelques litres. Ils sont conçus pour délivrer de faibles intensités acoustiques entre 1 et  $5 \text{ W.cm}^{-2}$  afin d'éviter tout dommage des parois causés par la cavitation.<sup>217</sup>

Ces appareils sont répandus dans les laboratoires grâce à leur facilité de mise en œuvre qui leur permettent souvent d'être utilisés en premier recours pour investiguer l'effet des ultrasons sur les réactions.<sup>190,219</sup> Un des paramètres fondamentaux liés à l'utilisation des bacs à ultrasons qui n'est pas toujours pris en compte par les utilisateurs est la hauteur de liquide dans le bac. Celle-ci est particulièrement importante car elle détermine la formation d'ondes stationnaires par réflexion de l'onde avec la surface air-liquide qui permettent d'atteindre des zones de hautes intensités selon la hauteur du bac.<sup>219,220</sup> Cette hauteur fixe est ajustée en fonction de la nature du liquide irradié et de la fréquence d'émission.

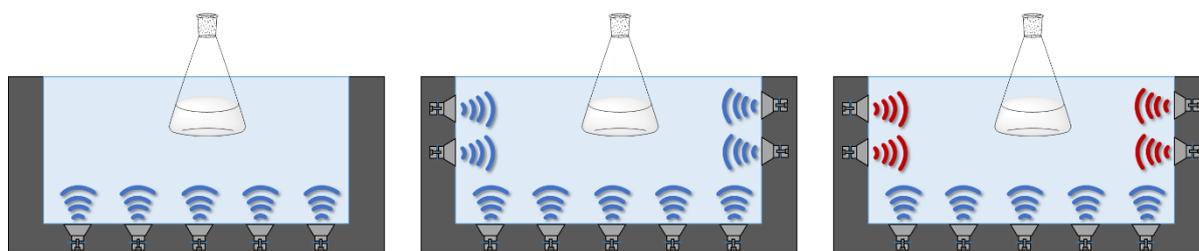


Figure 27 : Représentation schématique de différents bacs à ultrasons : bac ultrasonore monofréquence (gauche), monofréquence orthogonal (milieu) et multifréquences orthogonal (droite) (Adapté de Réf 221)

- **Les sondes ultrasonores (basses fréquences)** sont des appareils capables de produire et focaliser l'onde ultrasonore pour atteindre de plus hautes puissances acoustiques. Celles-ci sont plongées dans le milieu réactionnel permettant une irradiation directe. Elles sont fabriquées dans un alliage de titane et sont constituées de 3 parties<sup>190,217,219,222</sup>:

\* Le générateur qui permet de transformer l'énergie électrique du réseau d'une fréquence de 60 Hz à une fréquence variant de 20 à 100 kHz (Figure 28, a)).

\* Le convertisseur composé typiquement d'un transducteur piézoélectrique constitué d'un empilement de céramiques PZT compressées entre une contremasse en acier et un pavillon et maintenu autour d'une tige en titane. Il permet de transformer l'énergie électrique en énergie mécanique à une fréquence de 20 à 100 kHz (Figure 28, b)). Les dimensions du convertisseur sont définies par la fréquence d'irradiation.

Un booster constitué d'un cylindre métallique de plus petit diamètre et d'une longueur équivalente à une demi-longueur d'onde peut également être ajouté après le convertisseur afin d'augmenter l'amplitude de l'onde ultrasonore.

\* Une sonde (ou sonotrode) de plus faible diamètre que le convertisseur et d'une longueur équivalente à une demi-longueur d'onde ultrasonore permet de focaliser l'onde ultrasonore sur une petite surface pour amplifier et transmettre l'énergie mécanique fournie par le convertisseur dans le milieu dans lequel elle est plongée (Figure 28, c). Des sondes de différentes longueurs et formes existent selon les applications et permettent de concentrer l'onde ultrasonore sur des surfaces allant de 0,7 à 5 cm<sup>2</sup>.<sup>219,222</sup> A l'extrémité de la sonde, une micropointe métallique d'une surface de 0,08 cm<sup>2</sup> peut être adaptée pour atteindre des intensités acoustiques jusqu'à 100 fois supérieures à celles des bacs et sont utilisées pour l'irradiation volumes de solutions de 1 à 10 mL (Figure 28, d)).<sup>217</sup>

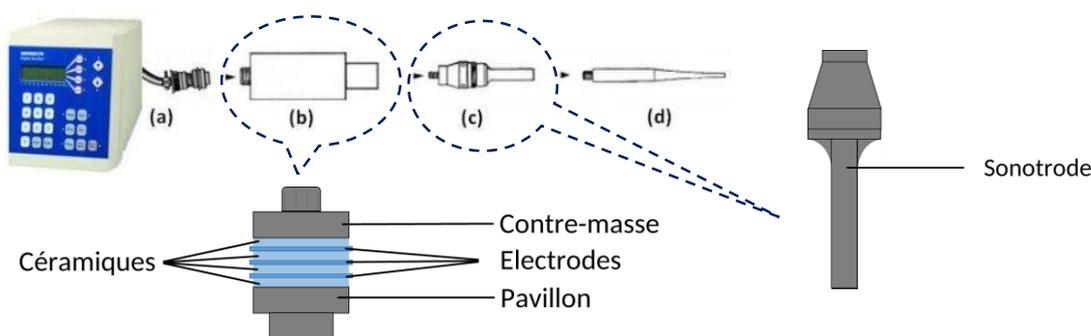


Figure 28 : Appareillage d'irradiation à sonde ultrasonore : a) générateur, b) convertisseur et sa représentation schématique, c) sonotrode, d) micro-pointe <sup>217</sup>

- **Les systèmes cup horn (basses fréquences)** fonctionnent sur le même principe que les sondes ultrasonores mais l'irradiation se fait de bas en haut. Ces systèmes sont également équipés de sondes émettrices de surface bien plus élevées que les sondes (jusqu'à 81 cm<sup>2</sup>) capables d'irradier des volumes plus importants (plusieurs centaines de millilitres à plusieurs litres). Avec ces systèmes, l'irradiation peut se faire de manière directe (sonication du milieu réactionnel) mais aussi de manière indirecte (sonication d'un liquide dans lequel est plongé la verrerie) (Figure 29). De même que les bacs à ultrasons, la hauteur (donc le volume) de liquide irradié est d'une grande importance. Il a d'ailleurs été démontré que l'efficacité sonochimique de ces systèmes est nettement dépendante de cette hauteur de liquide.<sup>223</sup> Dans le cadre d'irradiations indirectes en cup horn, la hauteur de liquide et la géométrie du réacteur se sont montrées tout aussi déterminantes qu'avec des bacs ultrasonores.

Il a été démontré que l'énergie transmise dans le milieu peut être multipliée par 8 à 10 d'un ballon à fond plat à un ballon à fond rond et que la production de radicaux HO• (suivie par iodométrie) peut être multipliée par près de 3 en passant d'un ballon à fond rond à une fiole conique de même capacité.<sup>219,224</sup>

Les appareils communément rencontrés au laboratoire permettent d'étudier des réactions sous ultrasons de basses fréquences (20 - 80 kHz). **Les systèmes cup horn hautes fréquences** (150 - 2 000 kHz) sont quant à eux moins fréquents que ceux à basses fréquences car ils nécessitent la mise au point d'appareils spécifiques équipés de céramiques piézoélectriques d'épaisseur calibrée et couplés à un générateur capable de fournir un courant électrique à la fréquence de résonance de la céramique (Figure 29). L'ajustement en fréquence de ce système est optimal lorsque la hauteur du geyser de liquide brumisé (fontaine acoustique) à la surface du milieu réactionnel est maximale (Figure 29).<sup>221</sup>

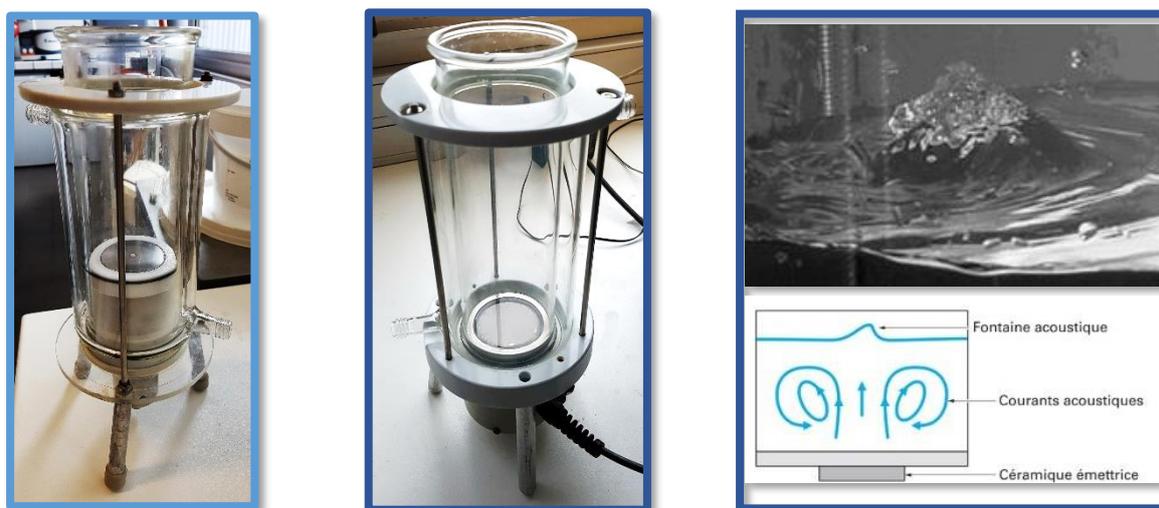


Figure 29 : Réacteurs cup horns basses fréquences (20 kHz, encadré bleu clair, gauche), hautes fréquences (800 kHz, encadré bleu foncé milieu) et fontaine acoustique observée sous ultrasons de hautes fréquences (encadré bleu foncé, droite, Adapté de Réf 218)

## 4.2 - Equipement ultrasonore à échelle industrielle

- **Les réacteurs sifflets** sont des appareils qui émettent des ultrasons de basses fréquences grâce à l'action mécanique d'une lame vibrante. Le passage d'une solution au travers d'une fente de taille variable à une pression de plusieurs bars permet d'obtenir un flux de liquide qui entre en collision frontale avec une lame vibrante située dans une cavité résonnante. Ces réacteurs très peu employés par les sonochimistes sont fréquemment utilisés dans l'industrie alimentaire pour le traitement de mélanges liquides ou de suspensions. Ces réacteurs ont notamment été employés à échelle industrielle grâce à leur simplicité de mise en œuvre et leur compatibilité avec des procédés en flux continu. Néanmoins, la technique reste encore peu répandue à cause de l'érosion subie par la lame vibrante.<sup>225</sup>

- **Les réacteurs à parois vibrantes** représentent l'alternative la plus intéressante pour le traitement de fluides en flux continu. Ces équipements sont composés de 2 plaques métalliques parallèles entre lesquelles circule la solution homogène à traiter et équipées de transducteurs sur leurs faces extérieures. La faible distance qui sépare ces plaques, quelques centimètres, leur permet de diminuer l'atténuation acoustique et de ne pas produire d'ondes stationnaires comme celles rencontrées avec des systèmes classiques (bacs, cup horns). Contrairement aux systèmes comportant une seule face irradiante, les parois vibrantes opposées ont l'avantage de concentrer l'énergie de vibration par répercussion sur la face opposée avant qu'elle ne soit absorbée par le liquide. Cela permet ainsi de générer des effets mécaniques accrus comparés aux systèmes présentés ci-dessus.<sup>217,219</sup>

## 4.3 - Utilisations des ultrasons à grande échelle

Les différents effets des ultrasons ont également trouvé des applications dans de nombreux domaines : pour la cristallisation<sup>226</sup>, l'extraction de produits naturels<sup>227</sup>, le traitement d'eaux usées<sup>228</sup>, la désinfection microbienne<sup>229</sup> ou encore pour des applications médicales pour la synthèse d'anti-cancéreux<sup>230</sup>. Mais aujourd'hui, les ultrasons sont principalement employés en industrie pour la soudure<sup>231</sup> et le nettoyage de pièces industrielles<sup>232</sup>.

Actuellement, les ultrasons ne sont pas utilisés pour la synthèse organique à échelle industrielle. Quelques exemples de la littérature décrivent la synthèse sonoassistée de nitronaphtoquinones comme intermédiaires pharmaceutiques<sup>233</sup> ou le montage d'une unité pilote pour la préparation de réactifs de Grignard<sup>234</sup>. De nombreux efforts ont également permis de développer des systèmes cavitationnels (hydrodynamique ou acoustique) dans le cadre de synthèses à l'échelle de plusieurs litres.<sup>235</sup>

Néanmoins, malgré le développement de ces procédés et de réacteurs ultrasonores capables de traiter de grand volumes réactionnels en flux continu (réacteurs coniques, cylindriques, hexagonaux à irradiation indirecte), des obstacles majeurs freinent la transposition de ces systèmes à l'échelle industrielle. En effet, il subsiste encore de nombreux problèmes liés à la distribution inhomogène du champ acoustique dans les installations, à l'absence de reproductibilité sur de plus gros volumes, à l'absence de transducteurs capables de délivrer de fortes puissances acoustiques et aux faibles efficacités de transfert énergétique.<sup>236</sup> Pour pallier à ces limitations, il conviendrait notamment d'étudier la dynamique de bulle dans de telles installations, de concevoir des transducteurs plus puissants et minimisant l'érosion de la surface irradiante ou encore de nouveaux réacteurs permettant d'homogénéiser les champs ultrasonores générés. C'est pourquoi, l'utilisation des ultrasons pour la synthèse organique reste encore essentiellement réservée à la recherche académique qui constitue de ce fait une source de réponses essentielles pour les applications futures de la sonochimie organique.

## **5 - Facteurs influençant la propagation des ultrasons et la cavitation acoustique**

De nombreux paramètres propres à l'onde ultrasonore, aux caractéristiques du milieu fluide traversé et aux conditions extérieures impactent directement la propagation des ultrasons. Ces paramètres influencent ainsi l'intensité de la cavitation acoustique générée dans le milieu et affectent directement les vitesses et rendements des réactions chimiques.

---

### 5.1 - L'intensité ultrasonore

L'intensité ultrasonore, directement liée à la puissance électrique imposée par le générateur, correspond à la puissance acoustique dissipée par les ultrasons dans le milieu par unité de surface irradiante.<sup>218,237</sup> C'est le paramètre dont l'effet sera le plus prononcé sur l'observation de la cavitation acoustique. En effet, celle-ci doit atteindre une valeur minimale (appelée seuil critique de Blake) pour que la cavitation soit observée. Par exemple, dans le cas d'une irradiation ultrasonore de 20 kHz, cette valeur est de l'ordre de 0,5 W/cm<sup>2</sup> si l'onde se propage dans l'eau et de quelques W/cm<sup>2</sup> si elle se propage dans un solvant organique.<sup>221</sup>

### 5.2 - La fréquence ultrasonore

Le paramètre qui influence la durée de vie des bulles de cavitation est la fréquence d'irradiation ultrasonore. Bien que les mécanismes précis des effets ultrasonores ne soient pas encore totalement élucidés, il est possible de jouer sur la prédominance d'une catégorie d'effet sur l'autre selon la gamme de fréquences sélectionnée. Sous ultrasons de basses fréquences (20 - 80 kHz), les bulles de cavitation sont peu nombreuses<sup>221</sup> et de grosse taille (37,5 à 150 µm dans l'eau, calculé d'après Réfs 238,239). L'effondrement violent de cette population de bulles dure plusieurs microsecondes et mène majoritairement à des effets physiques.<sup>221,237</sup> Des fréquences d'études à 20, 30 et 50 kHz sont fréquemment employées grâce aux effets mécaniques intenses observés dans ces conditions. Au contraire, sous ultrasons de hautes fréquences (150 - 2 000 kHz), les bulles de cavitations sont plus nombreuses<sup>221</sup> et de plus petite taille (1,5 à 20 µm dans l'eau, calculé d'après Réfs 238,239). Dans ces conditions, les bulles s'effondrent en quelques dixièmes de microsecondes et leur implosion mène alors principalement à la formation de radicaux.<sup>221,237</sup> Dans ce cas, des gammes de fréquence entre 500 et 800 kHz sont généralement employées pour étudier la production et l'action de ces espèces radicalaires.<sup>240</sup> Ainsi, le choix des applications des ultrasons guide celui de la fréquence de travail. Par exemple, les ultrasons de basses fréquences sont plus efficaces dans le cas de milieux hétérogènes où la dispersion de phases non miscibles (solide/liquide, gaz/liquide, liquide/liquide) est recherchée. Dans le cas des réactions homogènes, les ultrasons de hautes fréquences permettent d'étudier la formation et l'activité d'espèces chimiques actives et de radicaux.

Mais il est important de noter que ce lien entre nature des effets et gamme de fréquence ultrasonore doit être considérée avec précaution car quelques exceptions existent. Par exemple, une réaction menée sous ultrasons de basses fréquences a montré l'intérêt des effets chimiques de la cavitation pour mener à d'autres produits que ceux observés en conditions silencieuses.<sup>241</sup> De même, un exemple de réaction de Bouveault employant du lithium métal solide a été réalisée sous ultrasons de hautes fréquences et de basses fréquences et a conduit à la formation d'aldéhydes aromatiques uniquement à 500 kHz (Figure 30).<sup>242</sup> Il est donc important de garder à l'esprit que les deux types d'effets sont simultanément présents, quelle que soit la fréquence employée.

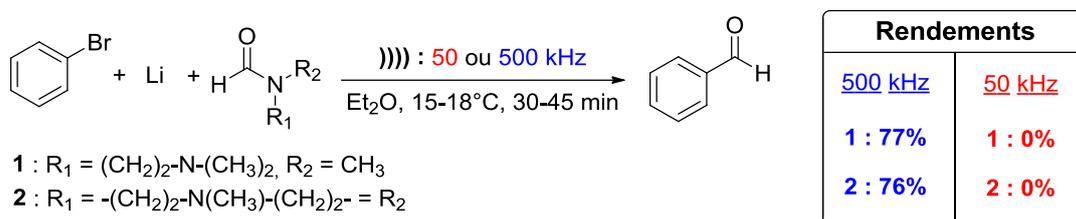


Figure 30 : Réaction de Bouveault effectuée entre le bromobenzène et divers amides en présence de lithium sous ultrasons de basses et de hautes fréquences<sup>242</sup>

### 5.3 - La température du milieu

La température du milieu dans lequel l'onde ultrasonore se propage peut avoir des effets antagonistes sur les effets sonochimiques liés à la cavitation. D'une part, l'augmentation de température d'un milieu permet d'affaiblir les interactions moléculaires (interactions dipolaires, liaisons hydrogène, forces de Van Der Waals) et d'améliorer la diffusion des espèces. D'autre part, elle diminue la solubilité des gaz et augmente leur tension de vapeur, diminuant alors le seuil de cavitation et l'intensité de l'effondrement des bulles. De manière globale, il existe alors une température optimale à laquelle il devient intéressant de travailler pour favoriser les interactions entre les espèces.<sup>243</sup>

### 5.4 - Les propriétés physiques du milieu

Quelques propriétés fondamentales du milieu peuvent également affecter la façon dont la cavitation a lieu : la tension de vapeur, la viscosité, et la tension de surface. La tension de vapeur a une influence sur la dynamique de la bulle : plus celle-ci est élevée, plus le liquide entre facilement en cavitation.

La croissance des bulles est alors plus importante et rapide mais l'effondrement est plus faible et moins énergétique.<sup>218</sup> La viscosité et la tension de surface, liés à la cohésion du liquide, affectent principalement le seuil de cavitation : lorsque le liquide devient plus visqueux, il est nécessaire d'atteindre des variations de pression acoustique plus élevées pour observer l'apparition de bulles. L'augmentation de viscosité augmente également l'absorption de l'onde acoustique et affecte donc sa propagation.<sup>218,221</sup>

### **5.5 - La présence de gaz dissous dans le milieu**

La présence de gaz dissous est un paramètre essentiel pour favoriser la naissance et la germination de bulles de cavitation. Leur nature joue également un rôle important sur la pression et la température atteinte au moment de l'effondrement de la bulle. En effet, les gaz monoatomiques comme l'argon mènent à des températures et pressions plus élevées que les gaz polyatomiques. Aussi, les gaz monoatomiques comme l'argon et le xénon sont plus efficaces que l'hélium en raison de leur capacité calorifique élevée.<sup>196,213</sup>

### **5.6 - La pression hydrostatique**

La pression hydrostatique du milieu influence aussi le comportement des bulles : plus la pression externe est élevée, plus le seuil de cavitation augmente. Néanmoins, même si ces conditions favorisent moins le phénomène de cavitation, l'implosion des bulles est plus violente et les effets sonochimiques associés sont plus efficaces.<sup>244</sup>

### **5.7 - La géométrie du réacteur**

Les effets sonochimiques issus de la cavitation sont fortement dépendants du champ acoustique présent dans le milieu et de sa répartition. En effet, celui-ci influence directement la manière dont les bulles de cavitation vont croître et impacte ainsi les rendements de réaction. En l'occurrence, en présence d'ultrasons de hautes intensités (typiquement rencontrés avec les sondes ultrasonores), la géométrie du réacteur aura une grande importance sur le profil acoustique du milieu (répartition des zones de compressions et raréfactions) et sur la réflexion des ondes sur les parois.

En effet, dans une gamme de fréquences entre 20 et 50 kHz, les ultrasons possèdent une longueur d'onde du même ordre de grandeur que la taille des réacteurs, comprise entre 2,96 à 7,4 cm. Des modifications liées aux dimensions ou à la forme du réacteur impacteront la répartition du champ ultrasonore dans le milieu et donc la cavitation ultrasonore. Cette dépendance a d'ailleurs été démontrée sur l'activité sonochimique de réacteurs ultrasonores de hautes fréquences précédemment caractérisés au laboratoire.<sup>223,245</sup>

Ce paramètre, très peu considéré dans le cadre de réactions sonochimiques, est souvent responsable du manque de reproductibilité des réactions sous ultrasons.<sup>219,220</sup> Ceci est particulièrement visible dans le cas des réactions menées dans les bacs ultrasonores où le choix non systématique du positionnement du réacteur et l'absence de contrôle de sa forme et de son épaisseur rendent les conditions peu reproductibles.<sup>219</sup> C'est pourquoi il est nécessaire, dans le cadre d'études sonochimiques, de procéder à une caractérisation rigoureuse des appareils et réacteurs ultrasonores employés pour s'affranchir de toute modification du champ acoustique qui pourrait avoir un impact sur les résultats. A cet effet, de nombreux paramètres ultrasonores peuvent être calculés pour permettre la meilleure reproductibilité possible des essais.

## 6 - Détermination des paramètres ultrasonores

Le paragraphe précédent a illustré la diversité des paramètres qui influent sur la propagation de l'onde ultrasonore dans un milieu. Pendant longtemps, les études sous ultrasons ont fait état de quelques caractéristiques techniques telles que la marque de l'appareil, la fréquence d'utilisation ou la puissance électrique de l'appareil pour décrire les systèmes étudiés. Néanmoins, ces informations extérieures aux systèmes réactionnels sont loin d'être suffisantes pour décrire le comportement réel des ultrasons dans les milieux qu'ils traversent. C'est pourquoi il est important de caractériser précisément les appareils ultrasonores utilisés pour permettre la meilleure reproductibilité des essais possible. Différents paramètres ont ainsi été proposés pour caractériser la propagation des ondes ultrasonores dans le milieu, la cavitation acoustique résultante et l'importance des effets physiques et chimiques associés.

## 6.1 - La vitesse de l'onde ultrasonore

Dans l'eau pure à 25 °C, les ondes ultrasonores se propagent à une vitesse de 1435 m.s<sup>-1</sup> (notée également c pour célérité). Dans le cas d'autres fluides purs, il est possible de déterminer cette vitesse de propagation en fonction de la température et du nombre de carbones C<sub>n</sub> via l'équation :

$$C = a + \frac{b}{C_n} - \left( d + \frac{e}{C_n} \right) \times T \quad \text{Equation 7}$$

Avec a, b, c, d et e, des coefficients théoriques relatifs aux propriétés physico-chimiques du fluide considéré.

En 1991, des travaux menés par Wang et coll. ont permis de déterminer la valeur des constantes de l'Equation 7 pour divers alcanes et alcènes terminaux.<sup>246</sup> Des études plus récentes ont également permis de mesurer ces vitesses dans des mélanges de solvants organiques.<sup>247</sup>

## 6.2 - La puissance acoustique

Lorsqu'une onde ultrasonore traverse un milieu fluide, celle-ci transfère de l'énergie thermique dans le milieu via la friction des molécules, l'absorption de l'énergie acoustique et l'implosion des bulles de cavitation. L'énergie mécanique est donc partiellement convertie en énergie thermique et conduit à l'augmentation de la température du milieu. L'énergie thermique est alors déterminée par méthode calorimétrique où la température du milieu T est mesurée en fonction du temps d'irradiation t. Ainsi, l'augmentation de température initiale  $\left(\frac{\Delta T}{\Delta t}\right)_{t_0}$  induite par les ultrasons sur le milieu peut être directement reliée à l'énergie acoustique via la formule <sup>224</sup> :

$$P_{acous} = m \times C_p \times \left(\frac{\Delta T}{\Delta t}\right)_{t_0} \quad \text{Equation 8}$$

Avec m la masse de liquide irradiée (en g), C<sub>p</sub> sa capacité calorifique massique (en J.g<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>) et  $\left(\frac{\Delta T}{\Delta t}\right)_{t_0}$

l'élévation de température initiale par unité de temps (en K.s<sup>-1</sup>) calculée avec la pente de la droite

$$T = f(t)$$

La puissance acoustique est généralement déterminée dans l'eau pure qui est le milieu de référence car ses caractéristiques thermodynamiques sont les mieux connues. Pour normaliser les études sonochimiques, les puissances acoustiques sont souvent exprimées par unité de volume irradié : il s'agit alors de puissance acoustique volumique  $P_{\text{acous.vol}}$  exprimée en  $\text{W.mL}^{-1}$ . D'autres méthodes de mesures physiques basées sur l'utilisation d'hydrophones<sup>248</sup>, de balances acoustiques par méthodes radiométriques<sup>249</sup> ou encore de papier aluminium sont également employées<sup>250</sup>. Bien que la précision de la méthode calorimétrique soit limitée par le chauffage non uniforme du milieu, elle reste néanmoins la plus employée pour déterminer simplement la puissance acoustique dissipée.<sup>219</sup>

Il est à noter que le calcul de cette puissance est déterminant pour permettre une bonne reproductibilité des essais en fonction des appareils ultrasonores utilisés. Malheureusement, la majorité des études effectuées sous ultrasons rapportent uniquement la puissance électrique (notée puissance électrique nominale, en W). Néanmoins, cette donnée ne reflète pas l'énergie réellement dissipée dans un système puisqu'elle dépend directement de l'efficacité de l'appareillage ultrasonore à convertir l'énergie électrique en énergie mécanique puis en énergie thermique par le milieu.<sup>195</sup> En fonction des appareillages utilisés, le rendement de conversion acoustique  $E_{\text{acous}/\text{elec}}$  est de l'ordre de 60 à 70% pour les ultrasons de hautes fréquences et seulement de 30 à 40% dans le cas des ultrasons de basses fréquences.<sup>221</sup> Les effets sonochimiques découlant directement du phénomène de cavitation, il convient alors de déterminer avec précision la puissance acoustique dissipée dans les conditions dans lesquelles l'étude est prévue (géométrie de réacteur, volume irradié, niveau de la source d'irradiation).

### 6.3 - L'intensité ultrasonore

Dans le cas d'une onde progressive plane ou sphérique, l'intensité ultrasonore maximum est reliée à l'amplitude de pression ( $P_A$  en Pascal) par l'Equation 9 :

$$I_{max} = \frac{P_A^2}{\rho C} \quad \text{Equation 9}$$

Avec  $\rho$  la masse volumique du liquide en  $\text{kg.m}^{-3}$ ,  $C$  la vitesse du son dans le milieu en  $\text{m.s}^{-1}$ .  
 $\rho C$  équivaut à l'impédance acoustique du milieu (qui équivaut à  $1,5 \times 10^6 \text{ kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  dans l'eau).

De manière pratique, il est possible de mesurer l'intensité ultrasonore réelle à la surface de la sonde à partir de la puissance acoustique ( $P_{\text{acous}}$  en W). Ainsi, la puissance acoustique délivrée par unité de surface irradiante s'exprime via l'expression (Equation 10) :

$$I_{US} = \frac{P_{\text{Acous}}}{S_{\text{sonde}}} \quad \text{Equation 10}$$

Avec  $I_{US}$  (en  $\text{W.cm}^{-2}$ ),  $P_{\text{acous}}$  la puissance acoustique réelle mesurée (en W) et  $S_{\text{sonde}}$  la surface de sonde irradiante (en  $\text{cm}^2$ ).

#### 6.4 - La production de radicaux

La méthode conventionnelle pour évaluer les effets chimiques liés à la cavitation sous ultrasons repose sur la dosimétrie des radicaux  $\text{HO}^\bullet$  formés dans l'eau. Ces espèces, issues de la rupture homolytique de la liaison hydroxyle de l'eau (Equation 11), peuvent être détectées par le biais de diverses réactions spécifiques. La dosimétrie la plus utilisée est celle basée sur la réaction de Weissler.<sup>251</sup> Cette réaction implique l'oxydation d'ions iodures  $\text{I}^-$  en ions triiodures  $\text{I}_3^-$  par les radicaux  $\text{HO}^\bullet$  selon la réaction :



Le dosage des ions triiodures est réalisé par spectrophotométrie UV/Visible à leur longueur d'onde d'absorption maximale  $\lambda_{\text{max}} = 355 \text{ nm}$  ( $\epsilon_{355\text{nm}} = 26\,305 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) et permet ainsi de déduire la quantité de radicaux  $\text{HO}^\bullet$ .<sup>252</sup> L'avantage de cette méthode réside dans sa rapidité, sa simplicité de réalisation et de la constante de vitesse de réaction élevée entre les ions iodures et les radicaux  $\text{HO}^\bullet$  ( $1,1 \times 10^{10} \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ).<sup>204</sup>

D'autres méthodes permettant de mesurer la production de radicaux HO• sont basées sur l'oxydation de l'ion téréphtalate en 2-hydroxyphthalate dosé par spectroscopie de fluorescence<sup>224,253</sup>, sur la réaction d'oxydation d'ions Fe<sup>2+</sup> en ions Fe<sup>3+</sup> (réaction de Fricke) suivie par spectrophotométrie UV-Visible<sup>254</sup> ou sur la production d'ions nitrites NO<sub>2</sub><sup>-</sup> et nitrates NO<sub>3</sub><sup>-</sup> par dosimétrie à partir du diazote et du dioxygène dissout<sup>245</sup>.

Le calcul de la vitesse de formation des espèces issues de l'oxydation par HO• permet également de déterminer l'efficacité sonochimique définie selon l'Equation 12 et l'Equation 13 :

$$SE_{elec} = \frac{n_{ion}}{E_{elec}} = \frac{v_{ion}}{P_{elec}} \quad \text{Equation 12}$$

$$SE_{acous} = \frac{n_{ion}}{E_{acous}} = \frac{v_{ion}}{P_{acous}} \quad \text{Equation 13}$$

Avec  $n_{ion}$  le nombre de moles de l'ion formé considéré (I<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, etc., en mol) ;  $E_{elec}$  l'énergie électrique (en J),  $v_{ion}$  la vitesse de formation de l'ion considéré (en mol.s<sup>-1</sup>),  $E_{acous}$  l'énergie acoustique (en J),  $P_{acous}$  la puissance acoustique (en W) et  $P_{elec}$  la puissance électrique (en W).

Le calcul de l'efficacité sonochimique permet d'évaluer la performance d'un système ultrasonore à convertir son énergie électrique ou acoustique en énergie chimique via la formation de radicaux.

La mesure de la production de radicaux est particulièrement utile pour déterminer leur influence dans le cadre de réactions chimiques. En complément de ces mesures, des essais réalisés en présence d'inhibiteurs radicalaires permettent de montrer ou non l'impact des radicaux HO• sur les réactions. Dans la littérature, des benzoates<sup>255</sup>, des nitrates<sup>256</sup> et des *tert*-butyl hydroxytoluènes sont utilisés pour inhiber l'action de ces radicaux, mais l'alcool *tert*-butylique est l'inhibiteur le plus répandu car il interagit plus rapidement avec HO• qu'avec H• (Figure 31)<sup>204,257</sup> :

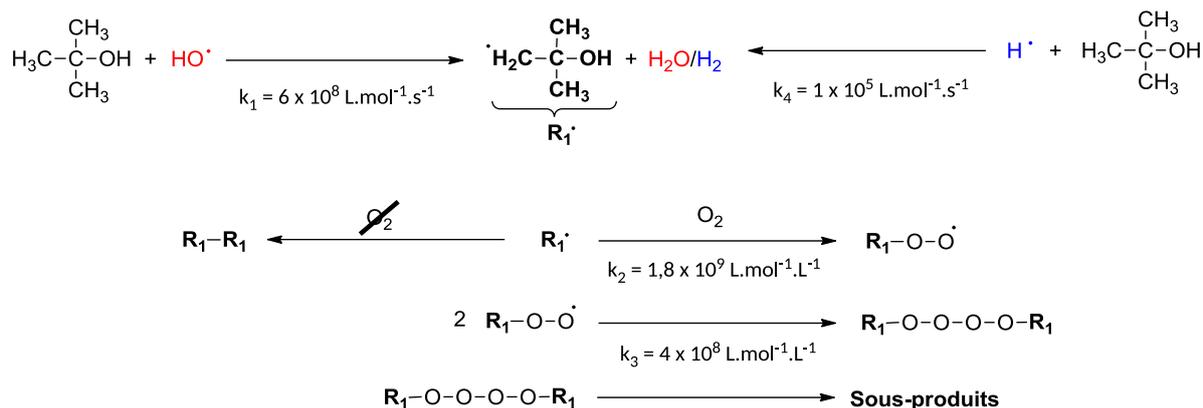


Figure 31 : Mécanisme d'inhibition des radicaux HO<sup>•</sup> et H<sup>•</sup> par l'alcool tert-butyle et constantes de vitesses associées<sup>204,257,258</sup>

Des méthodes plus directes de suivi des radicaux comme la Résonance de Spin Electronique (E.S.R, ou Résonance Paramagnétique Electronique, R.P.E) permettant l'étude spécifique d'espèces monoélectroniques paramagnétiques ont également été développées.<sup>259,260</sup> Bien que ces méthodes permettent une mesure qualitative et quantitative des radicaux produits, elles restent peu répandues dans les laboratoires en raison de l'équipement spécifique nécessaire.

## 6.5 - Les zones de cavitation acoustique

Les caractéristiques des ondes ultrasonores ne permettent pas d'obtenir un champ acoustique homogène dans la totalité du volume liquide irradié. En effet, depuis la source d'émission, les ultrasons se propagent selon un cône d'irradiation dont les dimensions sont définies par :

$$\sin\theta = 1,2\lambda/d \quad \text{Equation 14}$$

Avec  $\theta$  le demi-angle du cône en  $^\circ$ ,  $\lambda$  la longueur d'onde ultrasonore en m,  $d$  le diamètre de la source émettrice en m.

Puisque 90% de l'énergie ultrasonore est concentrée dans ce cône d'irradiation, il est important de bien choisir la géométrie du réacteur utilisé pour permettre au volume irradié d'avoir accès au maximum de l'énergie ultrasonore disponible.<sup>261</sup> Afin de déterminer les zones les plus actives pour un réacteur donné, de nombreuses méthodes ont été développées.

Celles-ci sont de nature chimique, optique (diffraction de la lumière), électrique, mécanique, basées sur l'utilisation de thermocouples recouverts de silicones (mesures calorimétriques locales), de détecteurs de microvibration thermique<sup>262</sup> de microdiffusion, ou de sonoluminescence<sup>263</sup>.

La méthode de mesure employée doit cependant être adaptée selon la nature du procédé mis en place. Ainsi, si les effets des ultrasons recherchés sont plutôt de nature physique, il est préférable d'utiliser des techniques calorimétriques, de mesures de microvibration ou de microdiffusion afin de localiser les zones actives. Par contre, si les effets recherchés sont d'ordre chimique, les détecteurs électrochimiques ou de chimiluminescence peuvent être employés pour localiser la production maximale de radicaux. Cette dernière méthode est d'ailleurs fréquemment utilisée grâce à sa simplicité et sa rapidité d'utilisation. Elle repose sur l'oxydation du 3-aminophthalhydrazide, ou luminol, par les radicaux en acide 3-aminophthalique dont la désexcitation électronique se traduit par l'émission de photons d'une longueur d'onde d'émission de  $\lambda_{exc.} = 425 \text{ nm}$ . L'émission de lumière est ainsi visible à l'œil nu dans le noir complet et permet de cartographier les zones actives des ultrasons au sein du réacteur (Figure 32).

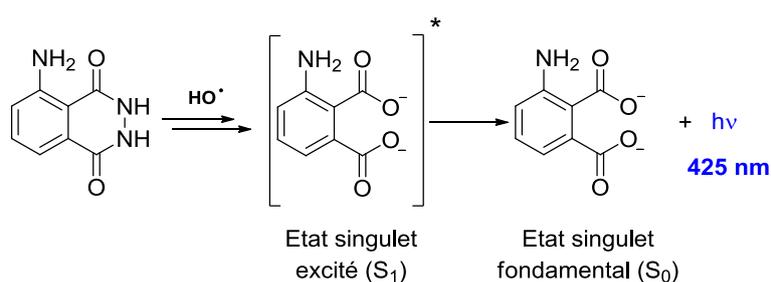


Figure 32 : Oxydation du luminol par les radicaux  $\text{HO}^\bullet$  (à gauche) et photographie de sonoluminescence d'une solution de luminol sous ultrasons (à droite, 422 kHz, irradiation par dessous)<sup>264</sup>

---

## 7 - Sonochimie organique

### 7.1 - Des premières utilisations des ultrasons en chimie

L'observation des effets de la cavitation sur les milieux ont été mis en évidence lors de l'étude d'érosion avancée des pales de bateaux au cours de leur rotation à grande vitesse. Bien que le lien entre ultrasons et cavitation ne soit encore connu, des études menées dans la même période ont également permis de montrer la modification des milieux dans lesquels les ultrasons se propagent. Notamment, les recherches en biologie réalisées en 1927 par Robert William Wood (1868-1955) et Alfred Lee Loomis (1887-1975) mais aussi celles de Théodore William Richards (1868-1928) et Alfred Lee Loomis en chimie sont considérées comme les premières expériences en sonochimie.<sup>265,266</sup> Ces recherches ont ainsi été les premières à mettre en évidence l'efficacité des ultrasons comme un outil utile en chimie.

Dès les années 1950, l'emploi d'ultrasons à échelle industrielle connaît une réelle avancée avec le développement d'appareillages pour des applications telles que le nettoyage d'instruments médicaux, de textiles et pour l'industrie alimentaire. C'est seulement au cours des années 1980, avec l'apparition d'appareils ultrasonores commerciaux et fiables, que les chercheurs illustrent les emplois des ultrasons pour la chimie. C'est d'ailleurs en 1980 que le terme de « Sonochimie » est introduit pour la première fois par Ernest Arthur Neppiras dans une revue dédiée à la cavitation acoustique.<sup>267</sup> Depuis cette période, le nombre de travaux en sonochimie a augmenté de manière exponentielle en passant de moins de 10 publications à plus de 400 entre 1980 et 2015.<sup>189</sup> Des recherches pionnières menées notamment par Timothy J. Mason ou encore Kenneth S. Suslick ont permis d'améliorer considérablement la compréhension d'aspects pratiques et fondamentaux des ultrasons dans de nombreux domaines. Jean-Louis Luche, également considéré comme un des pionniers de la sonochimie organique moderne, édite en 1998 un ouvrage dédié à la sonochimie organique.<sup>268</sup>

### 7.2 - Au développement de la sonochimie organique

La croissance exponentielle des recherches en sonochimie organique a nécessité la mise en place des règles générales pour assurer une bonne utilisation des ultrasons et permettre la bonne comparaison des résultats obtenus en conditions ultrasonores et silencieuses ([Annexe 2](#)).<sup>219</sup>

En effet, le mauvais choix de conditions ultrasonores telles que le positionnement inadéquat de ballon dans un bac à ultrasons ou encore le choix inadapté de la puissance acoustique ont parfois conduit à aucune réaction dans ces conditions et mené à la conclusion que cette technique n'avait aucun impact.<sup>268</sup> Cependant, sans la volonté et la rigueur de recherche de sonochimistes pour mieux comprendre les effets des ultrasons sur leurs réactions, nombre d'avancées dans le domaine des procédés ultrasonores n'auraient pu voir le jour.

Ces études ont d'ailleurs montré que les ultrasons, utilisés à bon escient, constituent un outil d'activation indéniable pour la synthèse organique. L'action directe de la cavitation acoustique sur le milieu mène dans certains cas à une seule accélération de la réaction sans impact sur la nature des produits formés. Dans d'autres cas, le chemin réactionnel emprunté est différent et change complètement la proportion de produits formés ou provoque la formation de nouveaux composés. Afin de rationaliser les effets des ultrasons sur les milieux réactionnels, Jean-Louis Luche a proposé une classification des réactions sonochimiques en 3 catégories selon les effets observés<sup>268,269</sup> :

- 1) **Les réactions de Type I** font référence à des réactions homogènes qui impliquent l'intervention d'espèces radicalaires produites sous ultrasons. Dans le cas de réactions de type I, la présence d'ultrasons promeut des mécanismes radicalaires au détriment des processus ioniques. C'est par exemple le cas de l'oxydation du octan-1-ol avec l'acide nitrique qui mène à la formation quantitative d'acide octanoïque sous ultrasons alors que le nitrate d'octyle est exclusivement obtenu en conditions silencieuses (Figure 33).<sup>270</sup> Ces réactions ont également été subdivisées en 2 catégories en fonction de l'action catalytique ou stœchiométrique des radicaux dans le mécanisme de réactions.

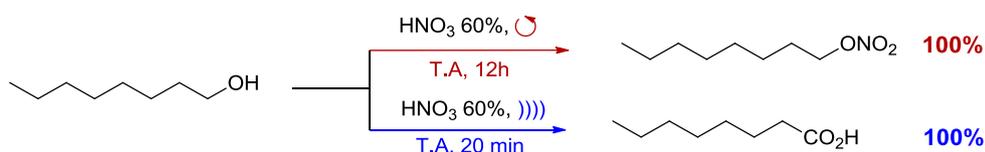


Figure 33 : Oxydation du octan-1-ol en présence d'acide nitrique en conditions silencieuses et ultrasonores<sup>270</sup>

2) **Les réactions de Type II** sont majoritairement de nature hétérogène (solide-liquide ou liquide-liquide) : elles ont lieu selon des mécanismes ioniques et bénéficient des effets mécaniques des ultrasons. L'absence de modification du mécanisme réactionnel indique que le rôle des ultrasons s'apparente plutôt à un système d'agitation très efficace. C'est notamment le cas de la saponification biphasique de benzoates de méthyles qui mène à d'excellents rendements sous ultrasons en moins d'une heure à température ambiante alors qu'un chauffage à reflux pendant 90 minutes est nécessaire en conditions silencieuses (Figure 34).<sup>271</sup> Le nom de « fausse sonochimie » est également donné à ces réactions en raison de l'absence d'intervention de toute espèce chimique issue d'ultrasons.

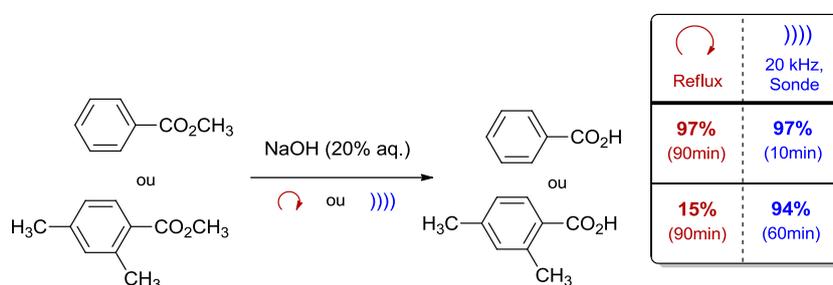


Figure 34 : Saponification de benzoates de méthyle en conditions silencieuses et ultrasonores <sup>271</sup>

3) **Les réactions de Type III** concernent des milieux hétérogènes où des processus de transferts monoélectroniques entre une surface solide et un substrat organique ou inorganique (en phase liquide) ont lieu. Ces réactions qualifiées d'ambivalentes bénéficient à la fois des effets physiques et chimiques des ultrasons. Le meilleur exemple de cette catégorie de réaction est celui de la commutation sonochimique (ou « sonochemical switching ») de la réaction d'Ando. Ce phénomène a été illustré pour la première fois par Ando et coll. lors de l'étude de la réaction entre le bromure de benzyle et le cyanure de potassium supporté sur alumine dans le toluène.<sup>272,273</sup> Alors qu'en conditions silencieuses, l'alumine catalyse l'alkylation du bromure de benzyle par le toluène pour former le produit de Friedel-Crafts avec 83% de rendement, la substitution nucléophile du réactif bromé par les ions cyanures assistée par l'alumine a lieu avec 76% de rendement sous ultrasons (Figure 35).

Depuis ces premières découvertes, d'autres études ont démontré que l'utilisation d'ultrasons permet soit de favoriser d'autres mécanismes par voie ionique, soit de privilégier de nouvelles voies de réactions de nature radicalaire.<sup>274</sup>

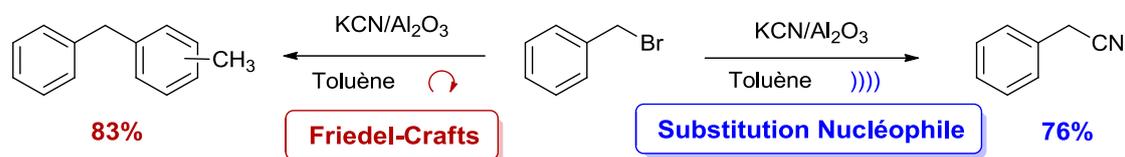


Figure 35 : Commutation sonochimique au cours de la réaction entre le bromure de benzyle et le cyanure de potassium supporté sur alumine<sup>272,273</sup>

Depuis les découvertes liées aux effets des ultrasons sur les milieux réactionnels, une très large gamme de réactions a été étudiée sous irradiation ultrasonore (Figure 36). De nombreux exemples de synthèses organiques améliorées sous ultrasons ont été décrits de manière exhaustive par Jean-Louis Luche en 1998.<sup>275</sup> Puis de nombreux articles sont venus compléter ces études avec le développement récent de voies de synthèse de composés organiques sous ultrasons plus respectueuses de l'environnement.<sup>188,221,276</sup>

### 7.3 – Sonochimie organique verte : les ultrasons au service de la chimie verte

Depuis ces 15 dernières années, les ultrasons se sont progressivement illustrés comme un outil indéniable pour mener des réactions dans des conditions éco-compatibles.<sup>277</sup> L'intérêt croissant de l'utilisation des ultrasons dans le cadre de la chimie verte s'explique par les nombreux bénéfices apportés par cette technique non conventionnelle d'activation : réduction du temps de réaction, de l'emploi de composés dangereux, diminution ou suppression de l'emploi de catalyseurs, augmentation de la réactivité des espèces, des rendements et sélectivités de réaction, production d'espèces radicalaires menant à de nouvelles voies de synthèses ou encore activation physique (dépassivation) ou chimique des réactifs métalliques (Figure 36). Selon la température et le temps de réaction, les ultrasons consomment parfois même moins d'énergie qu'avec un système d'agitation et de chauffage classique. De ce fait, l'optimisation de réactions sous ultrasons permet de répondre à plusieurs des 12 critères de chimie verte et de rendre les réactions sonochimiques encore plus respectueuses de l'environnement que celles menées en conditions silencieuses.



Figure 36 : Effets sonochimiques recherchés lors de l'étude de réactions organiques dans des conditions respectueuses de l'environnement et exemples de réactions étudiées <sup>221,275,276</sup>

## 8 - Conclusion

Depuis plus d'un siècle, les ultrasons ont suscité un intérêt majeur pour des applications dans de nombreux domaines, et notamment en chimie organique où ils ont permis l'émergence d'un nouveau domaine appelé sonochimie. De la compréhension du phénomène de cavitation acoustique, à l'investigation de leurs effets physiques et chimiques sur les milieux, en passant par leur utilisation dans une large gamme de réactions organiques, de nombreuses études ont conduit à une meilleure utilisation des ultrasons. Bien que les phénomènes théoriques à l'origine de leurs effets restent encore relativement complexes à expliquer, les ultrasons ont à la fois conduit à améliorer les rendements de réactions en conditions homogènes ou hétérogènes, mais ont aussi ouvert la voie à de nouveaux chemins réactionnels grâce à la production d'espèces radicalaires.

Les réactions sonochimiques ont également amélioré le caractère environnemental de synthèses organiques comparé aux conditions de chauffage et d'agitation classiquement utilisées en répondant simultanément à plusieurs critères fondamentaux de la chimie verte. La combinaison d'ultrasons avec d'autres technologies émergentes a également ouvert la voie à des perspectives très intéressantes pour rendre les synthèses organiques plus respectueuses de l'environnement ou pour mener à de nouvelles voies de réactions. La rencontre des ultrasons avec les domaines de l'électrochimie<sup>278</sup>, de la chimie sous micro-ondes<sup>279,280</sup>, des liquides ioniques<sup>281</sup>, de la synthèse enzymatique<sup>282</sup>, de la photochimie<sup>283</sup> ou encore de la nanocatalyse<sup>284</sup> a permis l'émergence de nouvelles voies de réaction et de conduire à des améliorations notables des résultats de réaction, illustrant le potentiel des ultrasons comme technique d'activation innovante.

Comme illustré dans le [Chapitre I](#), les réactions d'oxydation, et plus particulièrement l'époxydation et la coupure oxydante d'oléfines, font partie des réactions les plus impactantes pour l'environnement. Néanmoins, l'utilisation croissante de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> comme agent oxydant pour ces réactions a permis le développement de conditions plus éco-compatibles pour la synthèse d'époxydes et de diacides carboxyliques d'intérêt. La combinaison d'ultrasons et d'eau oxygénée pour la mise au point de conditions d'oxydation plus respectueuses de l'environnement se montre ainsi intéressante pour réduire le temps et la consommation énergétique de ces réactions.

## Etude Bibliographique - CHAPITRE III :

### Oxydation de composés organiques sous ultrasons : vers des procédés plus éco-responsables en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

|                                                                                                           |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 1 - Ultrasons et oxydation : une histoire de bulle.....                                                   | 94  |
| 2 - Oxydation de composés organiques en présence de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> et sous ultrasons ..... | 97  |
| 2.1 - Oxydation de sulfures en sulfoxydes et en sulfones.....                                             | 97  |
| 2.2 - Dépolymérisation oxydante de la lignine .....                                                       | 98  |
| 2.3 - Oxydation d'alcools en carbonyles .....                                                             | 99  |
| 3 - Oxydation d'oléfines sous ultrasons .....                                                             | 101 |
| 3.1 - Coupure oxydante d'oléfines sous ultrasons .....                                                    | 101 |
| 3.1.1 - Permanganate de potassium.....                                                                    | 101 |
| 3.1.2 - Catalyseur au ruthénium et périodate de sodium .....                                              | 101 |
| 3.1.3 - Catalyseur au tungstène et eau oxygénée .....                                                     | 103 |
| 3.2 - Epoxydation d'oléfines sous ultrasons.....                                                          | 104 |
| 4 - Stratégie d'étude d'oxydation d'oléfines sous ultrasons.....                                          | 108 |

## CHAPITRE III : Oxydation de composés organiques sous ultrasons : vers des procédés plus éco-responsables en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

### 1 - Ultrasons et oxydation : une histoire de bulle

Depuis la découverte des espèces chimiques formées lors de la propagation d'ondes ultrasonores en milieu aqueux, les ultrasons ont suscité un vif intérêt dans le cadre d'oxydations de composés organiques. Les conditions de formation et le champ d'action des radicaux HO• produits par sonolyse de l'eau ont d'ailleurs été très étudiés. Il a été montré qu'après implosion de la bulle de cavitation, la formation des radicaux H• et HO• a lieu au cœur de la bulle et que les espèces HO• diffusent à l'interface bulle/liquide (Figure 37).<sup>188</sup> Malgré une durée de vie des radicaux hydroxyles de l'ordre de la nanoseconde, ces espèces sont capables d'oxyder les composés organiques situés à proximité des bulles de cavitation formées.

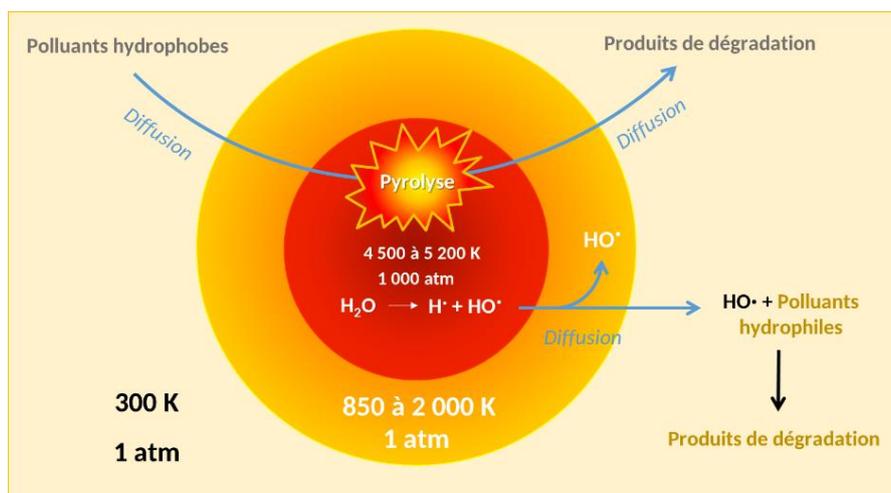


Figure 37 : Lieux de formation et de réaction des radicaux HO• produits par sonolyse de l'eau et application à la dégradation sonochimique de polluants organiques (adapté de Réf 188)

Comme illustré dans le Chapitre II, la concentration en radicaux HO• est plus élevée aux hautes fréquences ultrasonores (500-2000 kHz).<sup>240</sup> De plus, l'introduction de certains gaz dans le milieu permet de favoriser la formation d'espèces radicalaires et oxydantes. En effet, des mélanges Ar/O<sub>2</sub> permettent d'augmenter significativement la production d'eau oxygénée lors de la sonolyse de l'eau.<sup>285</sup> Dans ces conditions, l'argon favorise la cavitation acoustique et l'oxygène réagit quant à lui avec le radical H• pour donner lieu à de nouvelles espèces oxydantes comme HO<sub>2</sub>• (Figure 38, Eq. 3).

L'eau oxygénée est ainsi produite à la fois par la recombinaison des radicaux HO• (Figure 38, Eq. 2) mais aussi des radicaux HO<sub>2</sub>• issus de la réaction de H• avec O<sub>2</sub> (Figure 38, Eq. 4).

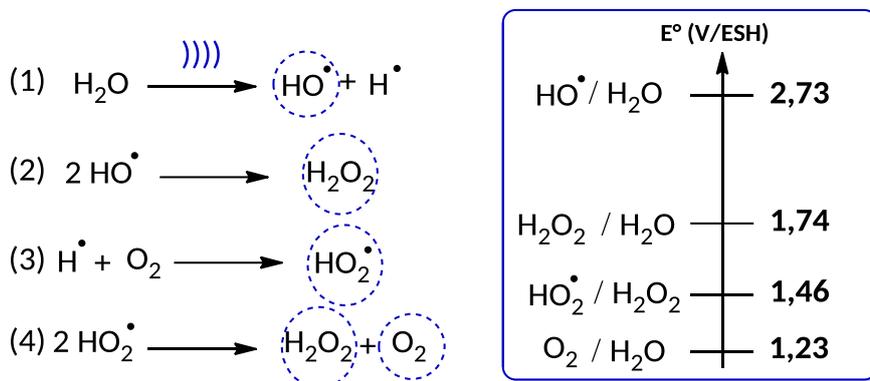


Figure 38 : Espèces oxydantes (cerclées en bleu) formées lors de la sonolyse de l'eau en présence de Ar/O<sub>2</sub> et potentiels standards associés à 25 °C et pH = 0 <sup>40,203</sup>

La production d'espèces oxydantes telles que HO•, HO<sub>2</sub>• et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> directement dans l'eau a ainsi ouvert des perspectives intéressantes pour les ultrasons dans le domaine de la dépollution d'effluents aqueux, notamment pour la dégradation de dérivés phénoliques, de pesticides, ou de composés organiques comme l'EDTA ou l'acide oxalique (Figure 37).<sup>188,286,287</sup> La production de radicaux HO• sous ultrasons pour la dépollution a également été étudiée en association avec d'autres techniques physico-chimiques telles que les systèmes de Fenton à base de Fe(II) ou des systèmes photochimiques à base de TiO<sub>2</sub>.<sup>288,289</sup> Bien que ces procédés d'oxydation sous ultrasons se révèlent particulièrement efficaces dans les Procédés d'Oxydation Avancée par la production accrue d'espèces oxydantes<sup>290</sup>, leur utilisation en synthèse organique reste encore très faiblement décrite dans la littérature. En effet, alors que les conditions particulièrement oxydantes obtenues sont avantageuses pour la dégradation de polluants jusqu'à leur minéralisation, celles-ci permettent rarement de contrôler sélectivement l'oxydation de composés organiques.

Lors de synthèses sous ultrasons, l'utilisation d'un catalyseur (souvent métallique) hétérogène ou homogène en présence d'oxydant se révèle encore comme le système le plus efficace pour effectuer l'oxydation de composés organiques de manière sélective.<sup>188,221,276</sup>

A ce jour, la seule exception à cette affirmation concerne la mise au point de conditions ultrasonores pour l'oxydation aérobie du D-glucose en acide D-glucuronique dans l'eau sans catalyseur à hautes fréquences (550 kHz,  $P_{\text{acous}} = 0,36 \text{ W.mL}^{-1}$ ), en présence d'une faible agitation (100 tr/min) et d'un bullage d'oxygène (10 mL.min<sup>-1</sup>).<sup>291</sup> Après 4 h de réaction à 25 °C, l'acide D-glucuronique est formé avec 94% de rendement et plus de 98% de sélectivité (Figure 39).

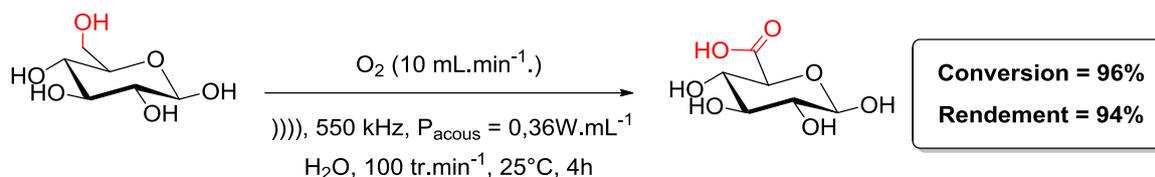


Figure 39 : Oxydation aérobie du D-glucose sous irradiation ultrasonore de hautes fréquences <sup>291</sup>

La méthodologie a également été appliquée à l'oxydation de fructose et de mannose et a conduit en 2 h à 54 et 65% de rendements respectivement en acides uroniques. De manière intéressante, l'absence de réaction observée avec un bullage de O<sub>2</sub> en conditions silencieuses révèle la nécessité d'emploi des ultrasons pour cette réaction. Selon les auteurs, les différences de réactivité entre conditions silencieuses et ultrasonores en conditions aérobies peuvent être expliquées par la formation de différentes espèces oxydantes telles que HO<sup>•</sup> et HO<sub>2</sub><sup>•</sup> sous ultrasons. Ces espèces favoriseraient alors la production de l'acide uronique à température ambiante par des voies radicalaires.<sup>291</sup> Ces conditions restent relativement exceptionnelles car elles n'ont été proposées que pour l'oxydation de certains sucres à faible concentration dans l'eau.

Dans le cadre de l'oxydation éco-compatible de composés organiques, l'eau oxygénée s'est révélée être un agent oxydant idéal pour diverses réactions d'oxydation sélective en présence de catalyseurs.<sup>19,42,67</sup> Cependant, les conditions développées sont souvent impactées par l'utilisation de catalyseurs coûteux dans des conditions énergivores impliquant un chauffage du milieu entre 50 °C et 100 °C pendant plusieurs heures. De nombreuses réactions d'oxydation de composés organiques ont ainsi été envisagées en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et sous ultrasons pour pallier à ces inconvénients.

## 2 - Oxydation de composés organiques en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et sous ultrasons

L'utilisation d'ultrasons pour l'oxydation de composés organiques en présence d'eau oxygénée est relativement récente, les premières études datant d'il y a seulement 20 ans. Celles-ci décrivent, par exemple, la synthèse de la caprolactone par oxydation de Baeyer-Villiger à partir de la cyclohexanone. Les résultats montrent qu'un excellent rendement de 84% est obtenu en 6 h de réaction.<sup>292</sup> Quelques années plus tard, au cours de l'étude de la *cis*-dihydroxylation du styrène par KMnO<sub>4</sub> en présence d'une sonde ultrasonore de 20 kHz, Varma et coll. mettent en évidence que, lorsque la réaction est effectuée en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 9 h sont nécessaires pour convertir la totalité du substrat au lieu de 15 minutes. Mais dans ces conditions, le benzaldéhyde issu de la coupure oxydante de la double liaison C=C est le produit majoritaire de la réaction avec près de 90% de rendement.<sup>293</sup>

Les bénéfices de la combinaison de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et des ultrasons ont surtout été démontrés ces 10 dernières années pour l'oxydation d'une grande variété de composés organiques.

### 2.1 - Oxydation de sulfures en sulfoxydes et en sulfones

La synthèse de sulfoxydes et de sulfones par oxydation de sulfures a été étudiée à l'aide d'un bac à ultrasons de basses fréquences, sans l'utilisation de catalyseur métallique. La réaction a été effectuée sur le thioanisole dans l'eau et a conduit au dérivé sulfoxyde avec plus de 95% de rendement en seulement 2 h d'irradiation ultrasonore de 22 kHz à 32 °C. Cet excellent rendement a notamment été atteint en optimisant l'addition goutte à goutte de l'eau oxygénée pour limiter sa décomposition ou encore par l'ajout de quantités catalytiques de β-cyclodextrine pour limiter la suroxydation en sulfone.<sup>294</sup> Ce temps de réaction a ensuite été nettement diminué grâce aux conditions développées par Jain et Sain et coll. qui permettent l'oxydation de sulfures en seulement 5 à 45 minutes dans le polyéthylène glycol (PEGME<sub>500</sub>) ou l'acétonitrile et à température ambiante.<sup>295</sup> Les auteurs décrivent l'oxydation sélective d'une grande variété de sulfures (alkyles, phényles, benzyles, propargyles) en fonction du solvant utilisé en présence d'une sonde ultrasonore. Alors que la réaction s'arrête sélectivement à la formation de sulfoxydes dans le PEGME<sub>500</sub> avec 85 à 98% de rendement, les sulfones sont formées avec 80 à 95% de rendement dans l'acétonitrile.

Dans cette étude, bien que la fréquence employée ne soit pas précisée, l'effet des ultrasons est attribué à l'amélioration de l'agitation du milieu et du mélange des réactifs permettant de mener la réaction en l'absence de catalyseurs (Figure 40).

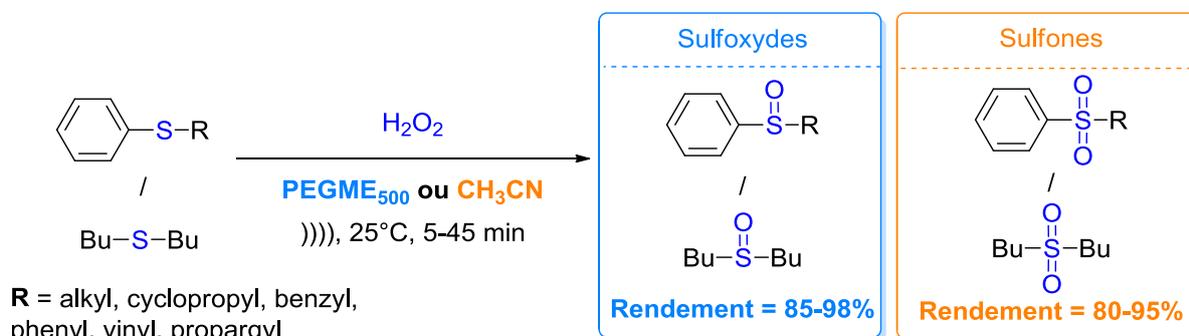


Figure 40 : Oxydation sélective de sulfures en sulfones ou sulfoxydes sous ultrasons dans le PEGME<sub>500</sub> et dans l'acétonitrile <sup>295</sup>

L'oxydation de sulfures est le seul exemple à ce jour illustrant l'oxydation sonochimique de composés organiques avec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et sans catalyseur. La majorité des études décrivent en effet l'utilisation systématique de catalyseurs métalliques avec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans le cadre d'oxydations organiques.

## 2.2 - Dépolymérisation oxydante de la lignine

L'association de catalyseurs au tungstène avec l'eau oxygénée pour l'oxydation de substrats organiques (sulfures, alcènes, alcanes, aromatiques) a montré le potentiel de ce système catalytique pour développer des voies de synthèse éco-compatibles.<sup>42,67</sup> Ce système a également été couplé à l'utilisation d'ultrasons pour encore améliorer l'impact environnemental de ces réactions. Notamment, la dépolymérisation oxydante de la lignine par l'eau oxygénée et le tungstate de sodium (Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>) a été étudiée par Draye, Andrioletti et coll. en présence d'ultrasons pour étudier leurs effets sur la réaction. Les monomères phénoliques issus de cette réaction sont représentés en Figure 41.<sup>296</sup>

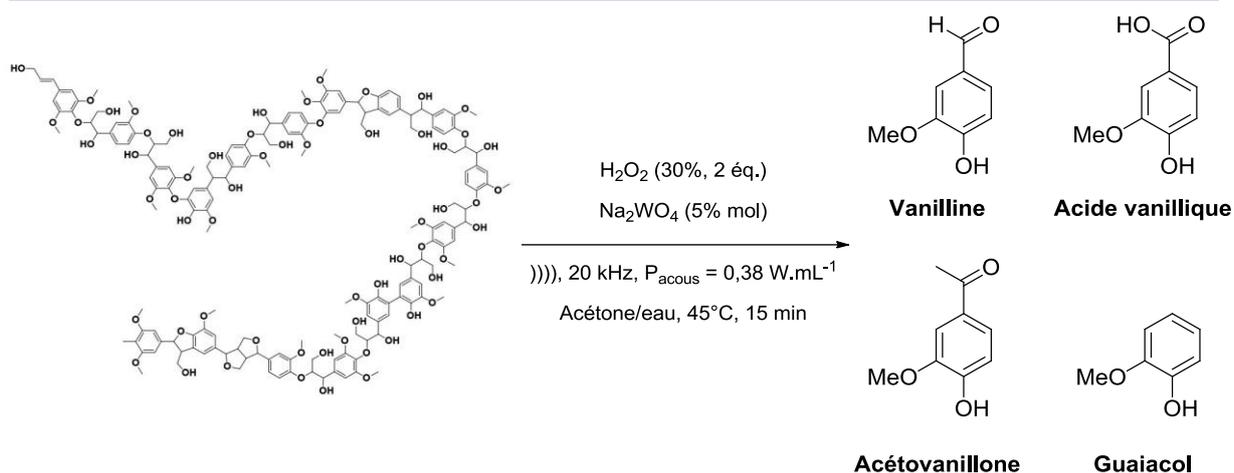


Figure 41 : Dépolymérisation oxydante de la lignine et monomères associés <sup>296</sup>

Les conditions ayant mené aux meilleurs rendements de dépolymérisation impliquent 2 équivalents de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à 30% et 5% molaires de Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> sous agitation magnétique dans un mélange acétone/eau à 45 °C pendant 1 h en conditions silencieuses. De manière surprenante, l'utilisation d'ultrasons à 20 kHz dans les mêmes conditions ne mène pas seulement à la dépolymérisation de la lignine mais aussi à la recombinaison des espèces qui en sont issues. En effet, la diminution de la concentration en monomères dans le milieu est attribuée à l'action des ultrasons qui favorisent la production de radicaux HO• et HO<sub>2</sub>• en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ces espèces réagissent alors avec les produits de dépolymérisation pour former des radicaux phénoxy qui se recombinaient ensuite par couplage oxydant. Les effets chimiques des ultrasons ont d'ailleurs été confirmés en présence d'Ultraturrax® qui ne produit que les effets physiques de la cavitation et mène à une concentration plus élevée en monomères. A défaut de pouvoir être utilisés pour la dépolymérisation, les ultrasons ont cependant trouvé des applications pour le prétraitement et l'extraction de la lignine.<sup>297</sup>

### 2.3 - Oxydation d'alcools en carbonyles

La combinaison d'un catalyseur au tungstène et de peroxyde d'hydrogène a également été appliquée pour l'oxydation d'alcools en carbonyles sous ultrasons de basses fréquences. Cette stratégie a notamment été appliquée à l'oxydation de l'alcool benzylique par l'eau oxygénée et l'acide phosphotungstique (H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>) en conditions biphasiques dans un bac à ultrasons. De nombreux paramètres tels que la température, la présence de solvant et de CTP, la quantité d'eau oxygénée ont été étudiés par Pandit et coll. sous ultrasons à 22 kHz.<sup>298</sup>

Notamment, il a été démontré que les ultrasons ne dégradent pas l'eau oxygénée de manière significative pour de faibles concentrations, inférieures à 15%, et qu'ils favorisent l'émulsification du milieu réactionnel biphasique. Malgré la fine dispersion du milieu sous ultrasons, la présence d'Aliquat 336<sup>®</sup> comme CTP reste essentielle pour le transfert de l'espèce catalytique active issue de H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de la phase aqueuse à la phase organique chlorée.<sup>298</sup>

L'oxydation sélective d'alcools cycliques constitués de 5 à 8 atomes de carbone en cétones a aussi été étudiée en présence d'un sel de tungstène et d'eau oxygénée. La réaction a été également réalisée sans solvant, en présence d'acide tungstique (H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>) et de divers liquides ioniques afin d'étudier leur action de transfert de phase par rapport à l'Aliquat 336<sup>®</sup>. Malgré l'absence de solvant, les études menées sous ultrasons ont illustré une fois de plus que la forte émulsification du milieu biphasique apportée par la sonde ultrasonore n'était pas suffisante pour effectuer la réaction sans CTP. L'Aliquat 336<sup>®</sup> s'est d'ailleurs montré comme le meilleur CTP en conduisant à la production quasi quantitative de cyclohexanone en seulement 15 min sous une irradiation ultrasonore 20 kHz (Figure 42).<sup>299</sup>

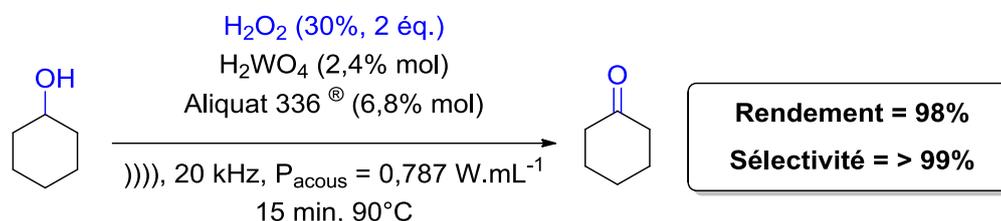


Figure 42 : Oxydation du cyclohexanol en cyclohexanone sous ultrasons en présence de H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> et Aliquat 336<sup>®</sup> <sup>299</sup>

L'étude de réactions d'oxydation de composés organiques sous irradiation ultrasonore a montré que la combinaison ultrasons/eau oxygénée permet d'améliorer les résultats de réaction dans des conditions respectueuses de l'environnement. En particulier, l'oxydation d'oléfines sous ultrasons a suscité un intérêt croissant ces dernières années pour la production éco-compatible d'époxydes et de diacides carboxyliques d'intérêts.

### 3 - Oxydation d'oléfines sous ultrasons

#### 3.1 - Coupure oxydante d'oléfines sous ultrasons

La synthèse de diacides carboxyliques par coupure oxydante d'alcènes sous ultrasons a été étudiée depuis plus de 20 ans en présence de divers systèmes oxydants à base de permanganate de potassium, de périodate de sodium ou d'eau oxygénée, en présence de catalyseurs au ruthénium ou au tungstène.

##### 3.1.1 - Permanganate de potassium

La coupure oxydante d'oléfines sono-assistée a été réalisée pour la première fois en 1996 par Jie et Kalluri à l'aide d'une sonde ultrasonore de basses fréquences. La réaction menée à 20 kHz dans une solution aqueuse d'acide acétique contenant du permanganate de potassium permet de cliver les liaisons éthyléniques et acétyléniques d'acides gras linéaires et cycliques en moins de 15 min à température ambiante. Néanmoins, dans ces conditions, des rendements modestes de 44 à 57% sont observés pour la plupart des substrats testés.<sup>300</sup> De plus, bien que le permanganate de potassium soit un oxydant très efficace pour la coupure de doubles et de triples liaisons, il doit malheureusement être employé en quantités stœchiométriques et génère des quantités importantes d'oxydes de manganèse comme sous-produits.

##### 3.1.2 - Catalyseur au ruthénium et périodate de sodium

Des systèmes catalytiques à base de ruthénium ont ensuite été étudiés pour effectuer la réaction en conditions biphasiques sous ultrasons de basses fréquences. En particulier, le système oxydant de Sharpless composé de 2,2% de RuCl<sub>3</sub> et de 4,1 éq. NaIO<sub>4</sub> dans un mélange H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>CN/CCl<sub>4</sub> s'est montré intéressant pour mener la coupure oxydante de diverses oléfines et étudier la régénération des ions périodates par oxydation électrochimique des ions iodates formés.<sup>25</sup> Bäumer et Schäfer ont tout d'abord étudié la réaction sans régénération de l'oxydant en présence du système de Sharpless en conditions silencieuses ou sous ultrasons de basses fréquences dans un mélange H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>CN/AcOH.<sup>301</sup>

Des résultats très similaires sont obtenus à partir de diverses oléfines linéaires et cycliques et ouvrent la possibilité de substituer CCl<sub>4</sub>, un solvant très toxique pour l'Homme et l'environnement, par l'acide acétique à condition d'émulsifier le milieu sous ultrasons (Tableau 8).

| Réactif <sup>a</sup> | Produit                     | Sharpless<br>H <sub>2</sub> O/CH <sub>3</sub> CN/CCl <sub>4</sub> <sup>b</sup> | Ultrasons<br>H <sub>2</sub> O/CH <sub>3</sub> CN/AcOH <sup>c</sup> |
|----------------------|-----------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| 1-décène             | Acide pélargonique          | 81%                                                                            | 83-91%                                                             |
| Oléate de méthyle    | Azélate de diméthyle        | 60%                                                                            | 74%                                                                |
|                      | Acide pélargonique          | 78%                                                                            | 72%                                                                |
| Cyclooctène          | Subérate de diméthyle       | 86%                                                                            | 75%                                                                |
| Cyclododécène        | Dodecanedioate de diméthyle | 74%                                                                            | 67%                                                                |
| Cyclohexène          | Adipate de diméthyle        | -                                                                              | 76%                                                                |

<sup>a</sup> Conditions : Oléfine (1 éq.), NaIO<sub>4</sub> (4,1 éq.), RuCl<sub>3</sub> (2,2% mol). <sup>b</sup> Conditions de Sharpless<sup>25</sup> : H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>CN/CCl<sub>4</sub> (2:2:3). <sup>c</sup> Conditions ultrasonores : H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>CN/AcOH (2:1:0,15, ))) : P<sub>élec</sub> = 150 W

Tableau 8 : Coupure oxydante d'oléfines linéaires et cycliques par RuCl<sub>3</sub>/NaIO<sub>4</sub> en présence de différents systèmes <sup>301</sup>

La réaction a également été étudiée en régénérant la solution de periodates en fin de réaction pour permettre le recyclage du système oxydant. L'étude effectuée sur le 1-décène sous ultrasons a montré qu'il était possible non seulement recycler le système jusqu'à 5 fois avec une baisse des rendements de seulement 10% mais surtout de diminuer la quantité de périodates utilisés de près de 95%.

La composition du mélange de solvants a également été étudiée et optimisée pour cette réaction. Oget et coll. ont démontré qu'il était possible de supprimer à la fois le CCl<sub>4</sub> <sup>302</sup> mais aussi l'acétonitrile<sup>303</sup> pour effectuer la coupure oxydante d'oléfines linéaires et cycliques sous ultrasons de manière efficace. Dans ces conditions, l'emploi simultané d'ultrasons et d'Aliquat 336® comme catalyseur par transfert de phase est essentiel pour effectuer la réaction sans solvant organique en moins d'une heure. A température ambiante, à l'aide d'une sonde ultrasonore de 20 kHz et en présence de 4,1 éq. de NaIO<sub>4</sub>, 2% de RuCl<sub>3</sub>, 2% d'Aliquat 336®, les mono- et diacides carboxyliques dérivés d'oléfines linéaires et cycliques sont obtenus avec des rendements isolés de 65 à 96% (Figure 43).<sup>303</sup>

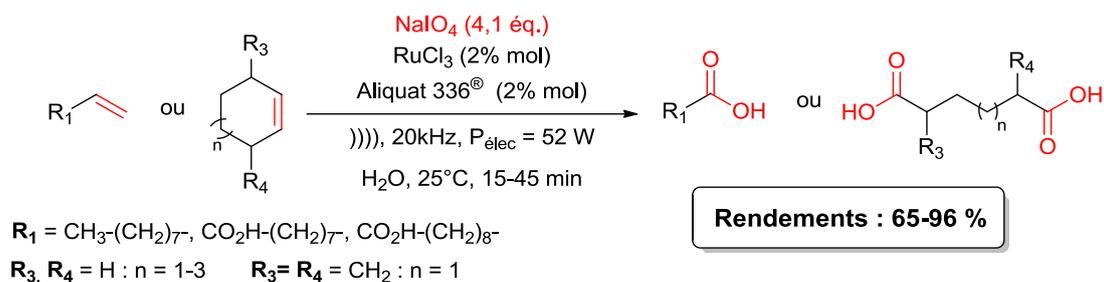


Figure 43 : Coupure oxydante d'oléfines cycliques et linéaires sous ultrasons en présence du système catalytique  $\text{RuCl}_3/\text{NaIO}_4/\text{Aliquat 336}^\circledast$  <sup>303,304</sup>

Malgré la performance de ce système catalytique pour effectuer le clivage oxydant d'une grande variété d'oléfines, l'utilisation de catalyseurs au ruthénium en association avec le périodate de sodium est peu attractive au regard des principes de la chimie verte. En effet, les catalyseurs au ruthénium sont non seulement coûteux <sup>305</sup>, mais le tétraoxyde de ruthénium  $\text{RuO}_4$  formé pendant la réaction est fortement toxique pour l'Homme et l'environnement. <sup>306</sup> Par ailleurs, le périodate de sodium est un oxydant corrosif, très toxique et génère une quantité stœchiométrique d'iodate de sodium comme sous-produit à traiter.

### 3.1.3 - Catalyseur au tungstène et eau oxygénée

Actuellement, la coupure oxydante d'oléfines en présence d'eau oxygénée et d'un sel de tungstène sous ultrasons n'a été décrite que par un seul groupe de recherche. En effet, Lin et coll. a étudié la coupure oxydante du cyclohexène en présence de 2% mol d'acide silicotungstique  $\text{H}_4[\text{W}_{12}\text{SiO}_{40}]$  et de 5 équivalents de  $\text{H}_2\text{O}_2$  30%, à 30 °C pour obtenir l'acide adipique avec 92% de rendement après 4 h d'irradiation ultrasonore à 25 kHz. <sup>307</sup> Cependant, en l'absence de description précise des protocoles expérimentaux, de l'analyse des produits et des rendements obtenus, ces résultats sont à considérer avec précaution. En particulier, beaucoup d'imprécisions sur la détermination de « la zone de maximum d'énergie » du bac à ultrasons, sur le positionnement du ballon dans le bac et sur le contrôle de température de milieu rendent les conditions difficilement reproductibles. Les meilleurs rendements sont décrits à une température du milieu de 30 °C alors que le mélange réactionnel est placé sous irradiation pendant plus de 4 h. Une température si basse paraît surprenante, d'autant plus que les catalyseurs de tungstène sont décrits comme actifs à une température d'au moins 50 °C. <sup>133,308</sup>

Ces nombreuses imprécisions ne permettent malheureusement pas à ces essais de constituer des conditions fiables pour la coupure oxydante d'oléfines sous ultrasons avec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Les études décrites en présence de catalyseurs au tungstène et d'eau oxygénée en conditions silencieuses laissent envisager des perspectives prometteuses pour l'étude de la réaction sous ultrasons. Notamment, le développement de systèmes biphasiques en présence de catalyseurs par transfert de phase se sont révélés très intéressants pour la synthèse de diacides carboxyliques dans des conditions respectueuses de l'environnement.<sup>81,90</sup>

### 3.2 - Epoxydation d'oléfines sous ultrasons

L'époxydation d'oléfines sous ultrasons a fait l'objet de nombreuses études décrites dans la littérature. Les premiers résultats de Jie et coll. décrivent l'époxydation d'acides gras en présence d'acide méta-chloroperbenzoïque (*m*-CPBA). Les auteurs ont montré que la réaction effectuée à 20 °C en 1 à 2 heures en conditions silencieuses conduisait à des rendements modestes de 43 à 61% alors qu'ils atteignent 86 à 94% en seulement 8 à 25 minutes sous ultrasons.<sup>309</sup>

Le faible taux d'oxygène actif du *m*-CPBA (9%) et la formation d'acide 3-chlorobenzoïque comme sous-produit à traiter ont orienté certains auteurs à étudier l'époxydation d'oléfines en présence d'eau oxygénée sous ultrasons. Les études menées par Gogate et coll. ont permis de développer des voies d'époxydation d'huile de soja sous ultrasons en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, d'acide acétique et sulfurique et de bromure de tétrabutylammonium ((C<sub>4</sub>H<sub>13</sub>)<sub>4</sub>N<sup>+</sup> Br<sup>-</sup>).<sup>310</sup> Différents paramètres réactionnels ont été étudiés et optimisés sous ultrasons de basses fréquences (20 kHz) pour mener aux meilleurs résultats avec 84% de conversion en 4 h de réaction contre 10 h en conditions silencieuses (Figure 44). Des conditions similaires pour l'époxydation d'huile de tournesol dans un bac à ultrasons ont également permis de traiter jusqu'à 250 g d'huile à 60 °C en 7 h d'irradiation à 40 kHz, conduisant à la formation de 93% d'huile végétale époxydée. (Figure 44).<sup>311</sup> Dans ces 2 exemples, les ultrasons permettent ainsi de diminuer considérablement le temps de réaction comparé aux conditions silencieuses grâce à un mélange plus efficace des phases immiscibles. Des enzymes de la famille des lipases ont également été utilisées pour l'époxydation d'huiles de soja en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et d'un bac à ultrasons.

Cette synthèse biocatalysée a conduit à des rendements en époxyde de 92% après 5 h de réaction au lieu de 20 h en conditions silencieuses. Les auteurs ont également montré la possibilité de recycler l'enzyme jusqu'à 6 fois.<sup>312</sup>

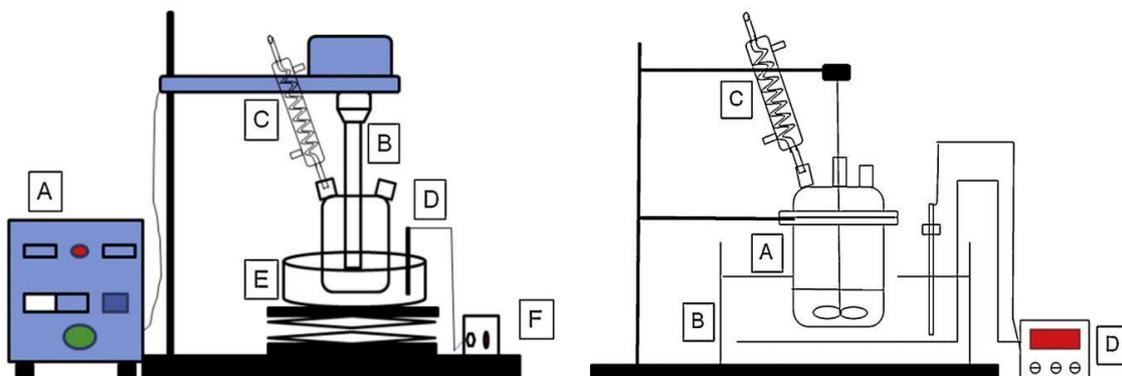
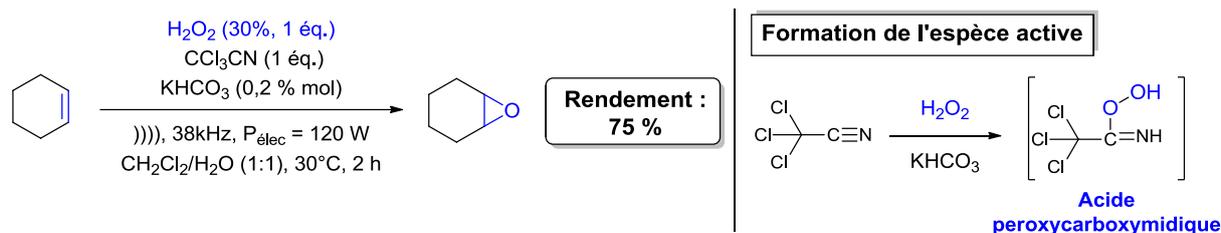


Figure 44 : Représentations schématiques des dispositifs ultrasonores utilisés pour l'époxydation d'huiles végétales en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (issues des Réfs 310,311) A gauche : (A) Générateur, (B) Sonde ultrasonore, (C) Réfrigérant, (D) Réacteur, (E) Bain d'huile, (F) Contrôle de température. A droite : (A) Réacteur, (B) Bac à ultrasons, (C) Réfrigérant, (D) Contrôle de température

Les réactions d'époxydation ont également été étudiées à l'aide de complexes solides de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> plus stables et plus simples à utiliser. La combinaison urée et peroxyde d'hydrogène, ou UHP pour Urea Hydrogen Peroxide, est un solide soluble dans les solvants organiques. Cette propriété a été utilisée pour l'époxydation de dérivés de chalcone en l'absence de solvants et de catalyseurs et sous ultrasons, conduisant à des rendements de 73 à 98% en 3 à 20 fois moins de temps qu'en conditions silencieuses.<sup>313</sup>

Le développement de conditions d'oxydation sans catalyseur a aussi été décrit pour l'époxydation du cyclohexène en conditions biphasiques sous ultrasons et en présence de nitriles employés comme agents d'activation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Parmi les nitriles étudiés, le trichloroacétonitrile a conduit aux meilleurs résultats avec un rendement de 75% d'époxyde de cyclohexane obtenu en seulement 2 h sous ultrasons de basses fréquences contre 24 h en conditions silencieuses (Figure 45).<sup>314</sup> Dans cet exemple, la lipophilie du trichloroacétonitrile permet probablement à son dérivé peroxy-carboxymidique, obtenu par réaction avec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, d'oxyder plus facilement l'oléfine en phase organique. Bien que les ultrasons permettent de diminuer le temps de réaction en augmentant la surface de contact entre les 2 phases immiscibles (Figure 45), ces conditions sont encore impactées par la toxicité élevée du trichloroacétonitrile.

Figure 45 : Epoxydation du cyclohexène en présence de CCl<sub>3</sub>CN et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>314</sup>

De nombreux catalyseurs hétérogènes ont été envisagés en association avec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pour réaliser l'époxydation d'une grande variété d'oléfines sous ultrasons. Parmi eux, des porphyrines de manganèse et de fer supportées sur nanotubes de carbone<sup>315,316</sup>, des polyoxométallates de molybdène et vanadium supportés sur silice mésoporeuse<sup>317</sup>, des hydrotalcites<sup>318</sup> ou hydroxyapatites<sup>319</sup> ont permis l'époxydation de nombreuses oléfines sous ultrasons de basses fréquences avec des temps réduits comparés aux conditions silencieuses. Malgré la possibilité de réutiliser ces espèces jusqu'à 4 fois, celles-ci nécessitent des quantités de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pouvant atteindre jusqu'à 40 équivalents par rapport à l'oléfine.<sup>315</sup> Par ailleurs, la production de ces complexes implique des voies de synthèses multi-étapes en présence des solvants toxiques et corrosifs, peu respectueuses de l'environnement.<sup>315-317</sup>

Le [Chapitre I](#) a illustré les nombreux bénéfices liés à l'utilisation des systèmes oxydants à base de tungstène et d'eau oxygénée pour l'époxydation d'oléfines en conditions biphasiques. Wang et coll. se sont intéressés à employer un système composé d'eau oxygénée, d'acide tungstophosphorique et d'Aliquat 336® pour étudier l'influence de nombreux paramètres sur la cinétique de diépoxydation du 1,7-octadiène sous ultrasons.<sup>320</sup> Parmi eux, une agitation minimale du milieu à 200 tr/min au cours de l'irradiation dans un bac à ultrasons permet d'augmenter les cinétiques d'époxydation. Ces résultats illustrent le transfert rapide du catalyseur au tungstène de la phase aqueuse vers la phase organique et montrent l'oxydation de l'oléfine par le catalyseur au tungstène comme l'étape cinétiquement déterminante de la réaction. Aussi, parmi les différents CTP étudiés, l'Aliquat 336® est le plus efficace des tétraalkylammoniums étudiés.

Ces meilleures performances sont expliquées par la dissymétrie de l'ammonium quaternaire de l'Aliquat 336® qui favorise l'association avec le catalyseur actif au tungstène pour le transférer en phase organique.<sup>320</sup>

Au laboratoire, la combinaison des ultrasons et des liquides ioniques a montré des effets synergiques dans le cadre de l'époxydation d'oléfines en présence d'un catalyseur au manganèse. Le système catalytique utilisé implique une porphyrine de manganèse (Mn(TPP)OAc) en présence d'imidazole, d'hydrogénocarbonate de sodium, NaHCO<sub>3</sub>, et d'eau oxygénée. Il a ainsi été démontré que le mécanisme d'époxydation était différent selon le solvant utilisé. Alors que l'oxydation fait intervenir des ions percarbonates sans implication du catalyseur dans l'acétonitrile, celle-ci met alors en jeu un mécanisme catalytique avec la porphyrine de manganèse lorsqu'elle s'effectue dans les liquides ioniques (Figure 46).<sup>321</sup>

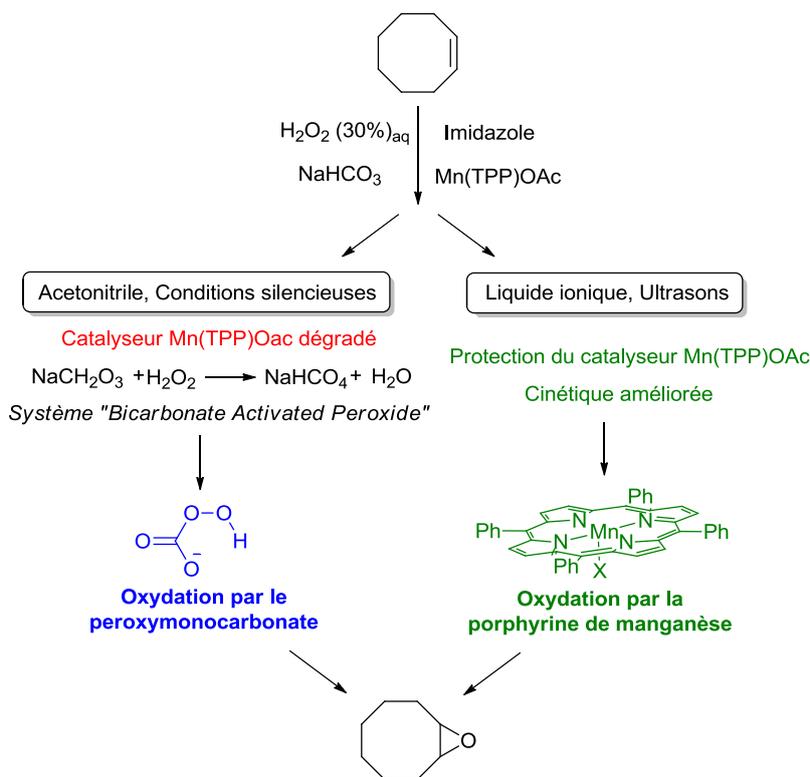
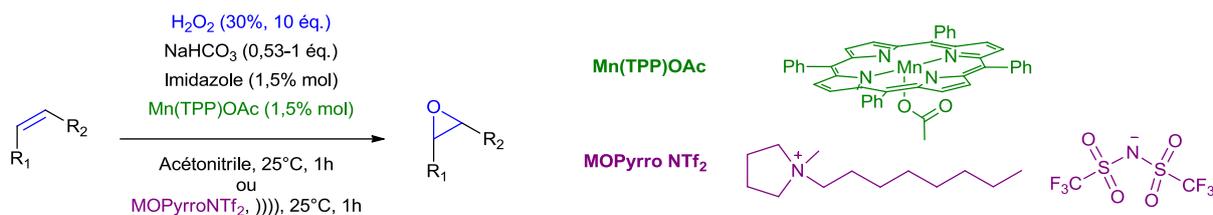


Figure 46 : Hypothèse de mécanisme d'époxydation d'oléfines en conditions silencieuses dans l'acétonitrile et en conditions ultrasonores dans les liquides ioniques (adapté de Réf 321)

Dans ces conditions, les liquides ioniques limitent la dégradation du catalyseur, lui permettant ainsi d'effectuer la réaction. L'utilisation de ce système a permis d'époxyder diverses oléfines cycliques et aromatiques avec des rendements de 49 à 95% (Tableau 9).<sup>322</sup> La combinaison originale liquides ioniques/ultrasons a aussi été appliquée à la synthèse d'époxydes chiraux par le biais de porphyrines chirales dont l'action catalytique est favorisée dans les liquides ioniques.<sup>321</sup>



| Réactif                             | Produit           | Conditions silencieuses<br>CH <sub>3</sub> CN | Ultrasons<br>MOPyrroNTf <sub>2</sub> |
|-------------------------------------|-------------------|-----------------------------------------------|--------------------------------------|
| Cyclooctène                         | Epoxyoctane       | 34% (26%*)                                    | 72% (3%*)                            |
| Cyclohexène                         | Epoxyhexane       | 98% (99%*)                                    | 95% (1%*)                            |
| Styrène                             | Epoxyéthylbenzène | 73% (61%*)                                    | 86% (7%*)                            |
| $\alpha$ -pinène                    | 2,3-Epoxy-pinane  | 11% (10%*)                                    | 49% (2%*)                            |
| * Résultats obtenus sans Mn(TPP)OAc |                   |                                               |                                      |

Tableau 9 : Epoxydation de diverses oléfines en conditions ultrasonores en phase liquide ionique et silencieuses en phase acétonitrile en présence du système NaHCO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>321,323</sup>

#### 4 - Stratégie d'étude d'oxydation d'oléfines sous ultrasons

La production d'époxydes et de diacides carboxyliques représente un enjeu majeur à l'échelle industrielle et au laboratoire pour la fabrication d'intermédiaires clés dans de nombreux domaines. Ainsi, l'oxyde de propylène et l'acide adipique représentent à eux seuls plus de 11 millions de tonnes vendues annuellement de par le monde.<sup>16</sup> Néanmoins, les voies d'accès à ces composés par des procédés d'oxydation d'oléfines sont encore limitées par de forts impacts environnementaux dus à l'utilisation d'oxydants toxiques et corrosifs, de catalyseurs coûteux et de conditions énergivores. La mise en place de législations plus restrictives en terme de santé et de respect de l'environnement pour la production d'intermédiaires chimiques pousse les chercheurs à développer de nouvelles voies d'oxydation respectueuses des principes de chimie verte. Les nombreuses études illustrant l'association de catalyseurs au tungstène et d'eau oxygénée (systèmes W-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) pour ces réactions ont démontré le potentiel de ces systèmes oxydants pour la mise au point de voies de production plus respectueuses de l'Homme et de l'environnement.

Des études récentes d'oxydations d'oléfines sous ultrasons ont révélé les apports conséquents de cette technique non conventionnelle d'activation en terme de suppression de solvants organiques, de diminution de temps de réaction et d'augmentation des rendements.

Sur la base des travaux de la littérature illustrant l'oxydation d'oléfines en conditions biphasiques en présence du système W-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, nous avons choisi d'étudier les réactions d'époxydation et de coupure oxydante sous ultrasons. Chacune des étapes de cette étude a été guidée par la volonté de développer des conditions réactionnelles répondant aux critères de chimie verte. De plus, une attention toute particulière a été portée à la compréhension du mécanisme d'action des ultrasons sur le milieu réactionnel afin d'optimiser les paramètres réactionnels. Dans cet objectif, l'étude de l'interaction des ultrasons avec le système catalytique et le milieu biphasique a été essentielle pour comprendre certains aspects fondamentaux. Les chapitres suivants, décrivent l'étude de l'influence des paramètres réactionnels sur les résultats d'époxydation d'oléfines sous ultrasons, l'optimisation de différents paramètres et la comparaison des conditions mises au point par rapport à celles impliquant d'autres techniques d'activation. Le système catalytique optimisé a ensuite été étudié dans le cadre de la coupure oxydante d'oléfines sous ultrasons pour évaluer ses performances pour la réaction.



---

# **RESULTATS ET DISCUSSIONS**

---



## Résultats et discussions - CHAPITRE IV :

### Étude et optimisation d'époxydation d'oléfines sous ultrasons de hautes fréquences : cas du *cis*-cyclooctène

|                                                                                                                      |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 1 - Études préliminaires de la réaction en conditions silencieuses et ultrasonores .....                             | 114 |
| 1.1 - Choix des conditions réactionnelles.....                                                                       | 114 |
| 1.1.1 – Choix de la gamme de fréquences ultrasonores .....                                                           | 115 |
| 1.1.2 - Choix des paramètres de réaction .....                                                                       | 115 |
| 1.2 - Epoxydation du <i>cis</i> -cyclooctène en conditions silencieuses et ultrasonores : études préliminaires.....  | 116 |
| 2 - Étude de stabilité de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> sous ultrasons de hautes fréquences.....                     | 117 |
| 3 - Optimisation des paramètres d'époxydation sous ultrasons de hautes fréquences ...                                | 120 |
| 3.1 – Optimisation de la quantité de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....                                             | 120 |
| 3.2 – Etude du Catalyseur par Transfert de Phase (CTP) .....                                                         | 123 |
| 3.3 – Etude du catalyseur au tungstène.....                                                                          | 126 |
| 3.4 – Etude de la puissance ultrasonore .....                                                                        | 129 |
| 3.5 – Etude du temps optimal de la réaction.....                                                                     | 130 |
| 3.6 – Étude de la quantité optimale de catalyseurs.....                                                              | 131 |
| 3.7 – Etude de l'influence de la température .....                                                                   | 132 |
| 4 - Étude de l'époxydation en conditions homogènes.....                                                              | 133 |
| 4.1 – Choix du solvant de réaction et des paramètres ultrasonores .....                                              | 133 |
| 4.2 – Résultats de l'époxydation en conditions homogènes dans l'acétonitrile .....                                   | 134 |
| 5 - Etude comparative de la réaction d'époxydation en conditions silencieuses et ultrasonores .....                  | 139 |
| 5.1 – Comparaison des résultats d'époxydation sous ultrasons de hautes fréquences et en conditions silencieuses..... | 139 |
| 5.2 – Comparaison des résultats d'époxydation en présence de diverses techniques d'activation.....                   | 142 |
| 5.3 – Evaluation de l'impact environnemental des conditions d'époxydation sous ultrasons.....                        | 145 |
| 5.4 – Mécanisme d'époxydation du <i>cis</i> -cyclooctène sous ultrasons de hautes fréquences .....                   | 149 |
| 6 - Epoxydation d'oléfines sous ultrasons de hautes fréquences .....                                                 | 151 |
| 7 - Conclusion .....                                                                                                 | 156 |

## CHAPITRE IV : Étude et optimisation d'époxydation d'oléfines sous ultrasons de hautes fréquences : cas du *cis*-cyclooctène

---

Le [Chapitre I](#) illustre l'importance des époxydes, intermédiaires clés en chimie organique, pour l'élaboration d'une large gamme de produits. L'emploi d'oxydants toxiques et générant des quantités stœchiométriques de sous-produits a mené au développement de systèmes catalytiques à base de peroxyde d'hydrogène et de catalyseurs au tungstène qui se sont révélés prometteurs de par leur faible toxicité et leur faible coût. Dans la littérature, de nombreux auteurs<sup>105,106,166,175,324</sup> ont choisi le *cis*-cyclooctène comme composé modèle pour cette réaction d'époxydation dont de nombreux points restent encore à élucider. Dans ce contexte, nous avons étudié l'époxydation du *cis*-cyclooctène par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> catalysée par un sel de tungstène, en conditions biphasiques et sous ultrasons de hautes fréquences.

### 1 - Études préliminaires de la réaction en conditions silencieuses et ultrasonores

#### 1.1 - Choix des conditions réactionnelles

Dans le cadre de notre étude, nous nous sommes intéressés à étudier les paramètres déterminants du mécanisme d'époxydation du *cis*-cyclooctène. En effet, malgré une littérature approfondie sur le sujet, l'évolution rapide de la conversion et du rendement en conditions classiques d'agitation et de chauffage ne permet pas d'étudier l'influence des paramètres de la réaction sur les résultats d'époxydation. En particulier, l'importance de l'agitation et du chauffage, sur les rendements en époxyde est peu décrite. Par ailleurs, la participation des radicaux HO<sup>•</sup>, issus de la rupture homolytique de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, dans le mécanisme de réaction n'a jamais été suggérée. Aussi, nous avons étudié les potentialités des ultrasons pour l'étude du mécanisme d'époxydation.

### 1.1.1 - *Choix de la gamme de fréquences ultrasonores*

Comme illustré dans le [Chapitre III](#), de nombreuses études d'époxydation avec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ont montré les bénéfices des ultrasons de basses fréquences pour la réaction en termes d'augmentation du transfert de masse<sup>314,320</sup>, de diminution du temps de réaction<sup>309,312-320</sup> et d'utilisation de composés moins dangereux que ceux classiquement utilisés<sup>310,311</sup>. A l'inverse, très peu d'études ont montré les bénéfices apportés par l'utilisation des ultrasons de hautes fréquences en synthèse organique.

Ce travail présente l'utilisation des ultrasons de hautes fréquences pour l'époxydation du *cis*-cyclooctène et l'apport d'informations sur le mécanisme de la réaction, non accessibles en conditions silencieuses. En effet, comme exposé dans le [Chapitre II](#), sous ultrasons de hautes fréquences, la formation d'espèces radicalaires H• et HO• issues de la sonolyse de l'eau est favorisée. L'action de ces espèces au cours de l'époxydation pourra ainsi être étudiée. De plus les effets physiques (ondes de choc, jets de liquides, émulsification) et thermiques (échauffement du milieu) modérés observés dans ces conditions permettront également d'évaluer l'impact de l'agitation et de la température sur la réaction.

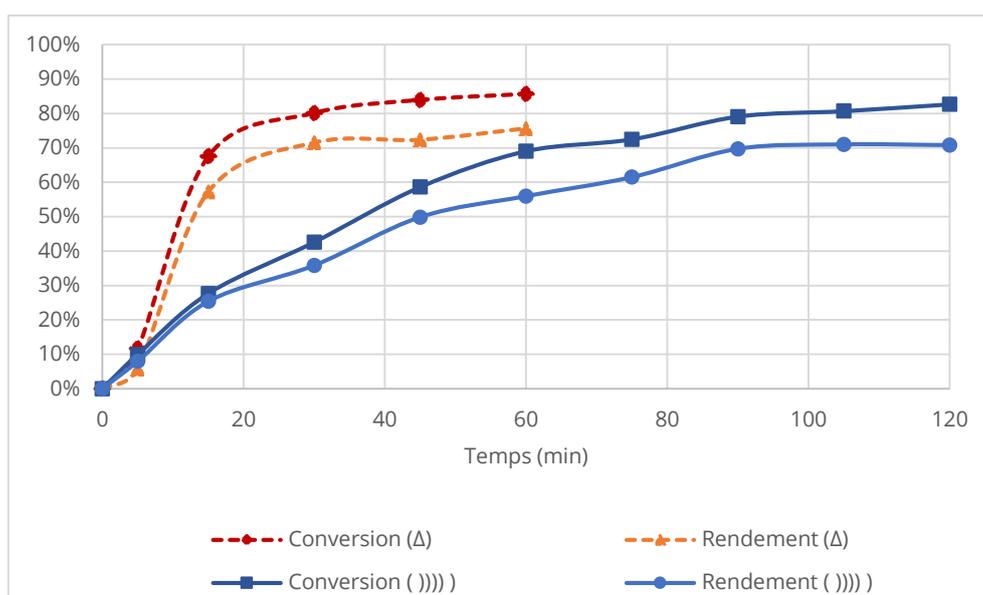
### 1.1.2 - *Choix des paramètres de réaction*

Dans le cadre du développement d'une méthodologie éco-compatible d'époxydation du *cis*-cyclooctène, nous nous sommes intéressés à l'étude de la réaction sans solvant organique, en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, d'un catalyseur au tungstène et d'un catalyseur par transfert de phase. Le choix du système catalytique a été guidé par plusieurs critères répondant aux principes de chimie verte : impact sur l'environnement, toxicité, accessibilité et coût. Dans ce cadre, nous nous sommes basés sur les conditions décrites par Reedijk et coll.<sup>166</sup> pour étudier l'époxydation du *cis*-cyclooctène en conditions silencieuses. En effet, un rendement en époxyde de 89% avec 99% de sélectivité a été obtenu en présence de seulement 0,2% mol de Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, 0,2% mol de H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, 0,2% mol d'Aliquat 336, 1,6% mol d'acide chloroacétique et de 1,5 équivalents de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à 50% en solution aqueuse après 30 minutes de réaction à 60 °C.<sup>166</sup>

Ces excellents résultats nous ont conduit à étudier la cinétique de la réaction dans des conditions similaires sous chauffage classique et agitation magnétique, et sous ultrasons.

## 1.2 - Epoxydation du *cis*-cyclooctène en conditions silencieuses et ultrasonores : études préliminaires

Les études préliminaires ont débuté avec l'époxydation du *cis*-cyclooctène en conditions silencieuses et ultrasonores avec un système catalytique simplifié comparé à celui décrit par Reedijk et al.. Dans cette étude préliminaire, le système catalytique employé est composé seulement de 0,2% mol de  $H_2WO_4$  et d'Aliquat 336® avec 1,5 équivalents d'eau oxygénée, sans acide chloroacétique. Dans ces conditions, les résultats d'époxydation ont été suivis jusqu'à 2 h de réaction pour les 2 techniques étudiées (Figure 47).



Conditions générales : *Cis*-cyclooctène (280 mmol),  $H_2O_2$  (35%, 1,5 éq.),  $H_2WO_4$  (0,2% mol), Aliquat 336® (0,2% mol), 25-60°C.  
Conditions silencieuses (Δ) : 1 000 tr/min. Conditions ultrasonores ())) :  $f = 800$  kHz,  $P_{\text{acous.vol}} = 0,66$  W.mL<sup>-1</sup>.

Figure 47 : Évolution des résultats d'époxydation du *cis*-cyclooctène en conditions silencieuses et ultrasonores en fonction du temps

Comme illustré en Figure 47, même en l'absence d'acide chloroacétique, une charge catalytique de seulement 0,2% mol conduit à de très bons résultats d'époxydation en seulement 30 minutes en conditions silencieuses.

Dans cette période de temps, la conversion du cyclooctène augmente très rapidement à près de 70% en seulement 15 minutes ( $\text{TOF}_{15\text{min}} = 1\,350\text{ h}^{-1}$ ). L'évolution très rapide de la conversion et du rendement illustre la très haute réactivité du cyclooctène pour l'époxydation. Parallèlement, dans le même temps de réaction, la température du milieu augmente très rapidement de 25 °C à 95 °C en seulement 10 minutes. Cette hausse très rapide de la température est due au dégagement de chaleur qui se produit lors de l'époxydation qui est une réaction exothermique ( $\Delta H_r \text{ époxydation cyclooctène} = -105\text{ kJ/mol}^\dagger$ ).<sup>325</sup>

Afin de déterminer l'influence de la température sur la réaction, celle-ci a été effectuée dans un réacteur ultrasonore de hautes fréquences à double enveloppe. Le milieu réactionnel a été soumis à une irradiation ultrasonore de puissance acoustique volumique de  $0,66\text{ W}\cdot\text{mL}^{-1}$  afin de maintenir une température constante de 60 °C au cours de l'essai. Ainsi, lorsque l'époxydation est effectuée sous ultrasons, la conversion et le rendement augmentent plus lentement qu'en conditions silencieuses. Effectivement, 90 minutes sont nécessaires pour atteindre une conversion de 80% sous ultrasons alors que seulement 30 minutes suffisent en conditions silencieuses. La vitesse d'époxydation plus lente observée sous ultrasons peut être attribuée au contrôle précis de la température grâce à la double enveloppe du réacteur ultrasonore. En effet, le lien entre l'augmentation de température du milieu et la vitesse de formation du produit s'explique par la loi d'Arrhénius<sup>327</sup> et a déjà été illustré dans la littérature dans le cas de l'époxydation d'huiles végétales.<sup>141</sup> L'évolution de la conversion et du rendement a lieu ainsi plus lentement sous ultrasons ( $\text{TOF}_{15\text{min}} = 380\text{ h}^{-1}$ ). Dans ces conditions, il devient alors possible d'étudier l'influence des paramètres réactionnels sur les résultats de la réaction.

## 2 - Étude de stabilité de $\text{H}_2\text{O}_2$ sous ultrasons de hautes fréquences

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'action des ultrasons de hautes fréquences sur l'eau oxygénée. En effet, l'implosion des bulles de cavitation sous ultrasons de hautes fréquences conduit à la formation de radicaux  $\text{HO}^\bullet$  par rupture

---

<sup>†</sup> Calculé d'après les références 325,326

homolytique des liaisons O-H de l'eau (Figure 48, Eq.1). Ces radicaux peuvent être produits de la même manière par rupture homolytique de la liaison O-O du peroxyde d'hydrogène (Figure 48, Eq.2). Avec une énergie de dissociation de liaison deux fois plus faible que la liaison O-H de l'eau, la liaison O-O de l'eau oxygénée est plus facilement rompue (Figure 48).<sup>206,328,329</sup> Dans ces conditions, il devient donc possible d'étudier l'action de ces radicaux issus de l'eau ou de l'eau oxygénée sur la double liaison du cyclooctène.

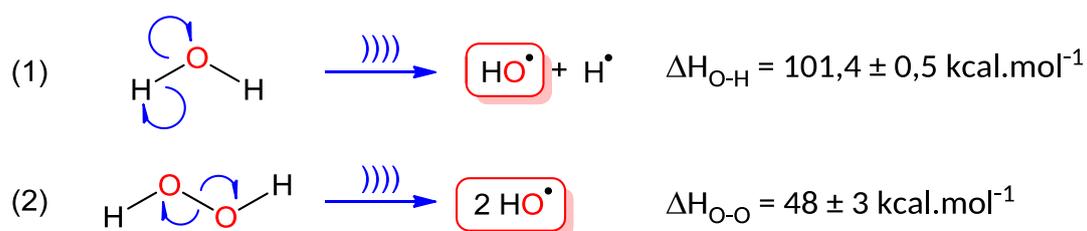
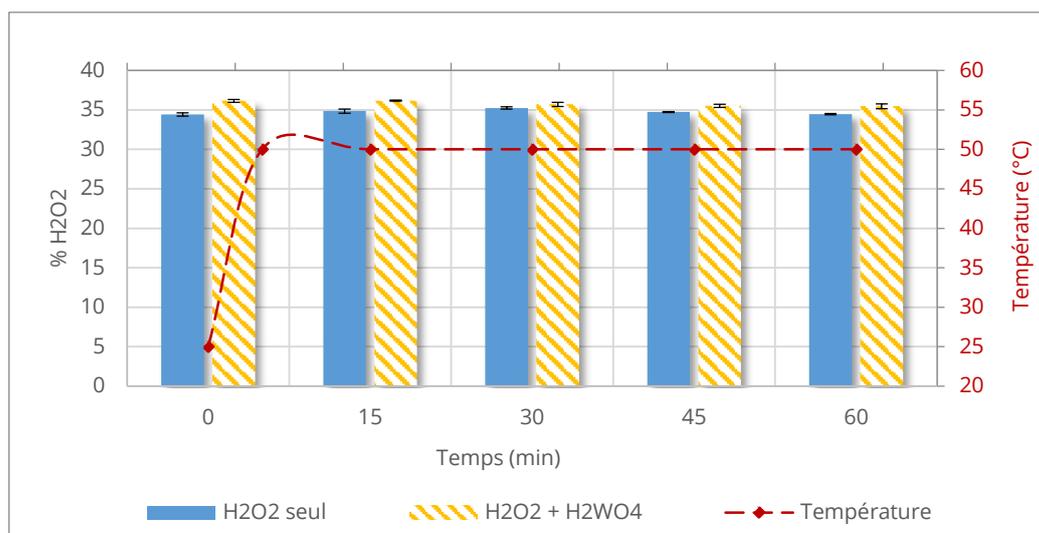


Figure 48 : Formation de radicaux HO<sup>•</sup> par rupture homolytique de molécule d'eau et d'eau oxygénée sous irradiation ultrasonore et énergies de dissociation de liaisons associées <sup>206,328,329</sup>

Afin d'évaluer la production de radicaux HO<sup>•</sup> issus de l'eau, nous avons d'abord mesuré leur vitesse de formation grâce à une méthode de dosimétrie chimique basée sur la réaction de Weissler.<sup>251</sup> La puissance acoustique volumique a été fixée à 0,58 W.mL<sup>-1</sup> pour atteindre 50 °C (Figure 49), température à partir de laquelle le catalyseur au tungstène se solubilise et devient actif dans le milieu pour l'époxydation. L'irradiation ultrasonore de 50 mL d'eau déionisée exposée à l'air libre conduit à une vitesse de production de radicaux HO<sup>•</sup> de 0,784 mmol.L<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>.

Comme illustré précédemment, les radicaux hydroxyles peuvent aussi être issus de la sonolyse de l'eau oxygénée, menant ainsi à sa dégradation potentielle. Afin de déterminer la dégradation de l'eau oxygénée sous ultrasons de hautes fréquences, nous avons suivi l'évolution de la concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> d'une solution de 50 mL soumise à une heure d'irradiation ultrasonore. Une dosimétrie au permanganate de potassium, adaptée à la concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de la solution étudiée, a été utilisée pour déterminer la quantité d'eau oxygénée au cours de l'irradiation.



Conditions : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (35%, 50 mL), H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> (6 mmol), f = 800 kHz, P<sub>acous.vol</sub> = 0,58 W.mL<sup>-1</sup>, 25-50 °C

Figure 49 : Évolution du % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> au cours de l'irradiation ultrasonore d'une solution aqueuse d'eau oxygénée seule ou en présence de H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, et profil de température associé en fonction du temps

La Figure 49 montre qu'avec une perte inférieure à 2%, l'eau oxygénée est très faiblement dégradée après une heure d'irradiation ultrasonore de hautes fréquences entre 25 et 50 °C. L'expérience a ensuite été réalisée en présence du catalyseur d'époxydation, H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, afin d'évaluer son impact sur la dégradation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Pour cela, H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> a été introduit en quantité 5 fois supérieure à celle employée pour l'étude préliminaire d'époxydation en conditions silencieuses et ultrasonores. Dans ces conditions, l'eau oxygénée connaît également une dégradation inférieure à 2% en présence d'acide tungstique sous irradiation ultrasonore : H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> ne catalyse donc pas la décomposition de l'eau oxygénée entre 25 et 50 °C. Ces résultats peuvent être expliqués à l'aide des constantes de vitesse du radical HO•. En effet, en réagissant plus de 200 fois plus rapidement avec HO• ( $k = 6,2 \times 10^9 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ )<sup>237</sup> qu'avec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ( $k = 2,7 \times 10^7 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ )<sup>204</sup>, les radicaux HO• issus de la dissociation de l'eau oxygénée se recombinaient pour reformer H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Figure 50, éq. (1)) plutôt que de dégrader l'eau oxygénée par réaction radicalaire (Figure 50, éq. (2)).

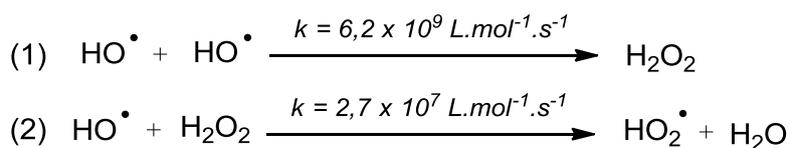


Figure 50 : Réactivités possibles des radicaux HO• suite à leur formation dans la bulle de cavitation sous ultrasons de hautes fréquences<sup>204,237</sup>

De plus, la réaction entre l'eau oxygénée et des catalyseurs de type tungstate est connue dans la littérature pour conduire à la formation de peroxotungstates stables ([Chapitre I, Figure 5](#)).<sup>61,63,67</sup> Ces résultats indiquent donc que ces peroxotungstates n'interagissent pas avec les radicaux pour mener à la dégradation de l'eau oxygénée. Ainsi, en l'absence de substrat organique, les radicaux HO• issus de la sonolyse de H<sub>2</sub>O et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ne mènent pas à la décomposition progressive de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. La capacité de H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> à ne pas dégrader l'eau oxygénée sous ultrasons ainsi que sa très bonne activité pour l'époxydation du *cis*-cyclooctène nous ont mené à sélectionner ce catalyseur pour débiter l'étude d'optimisation.

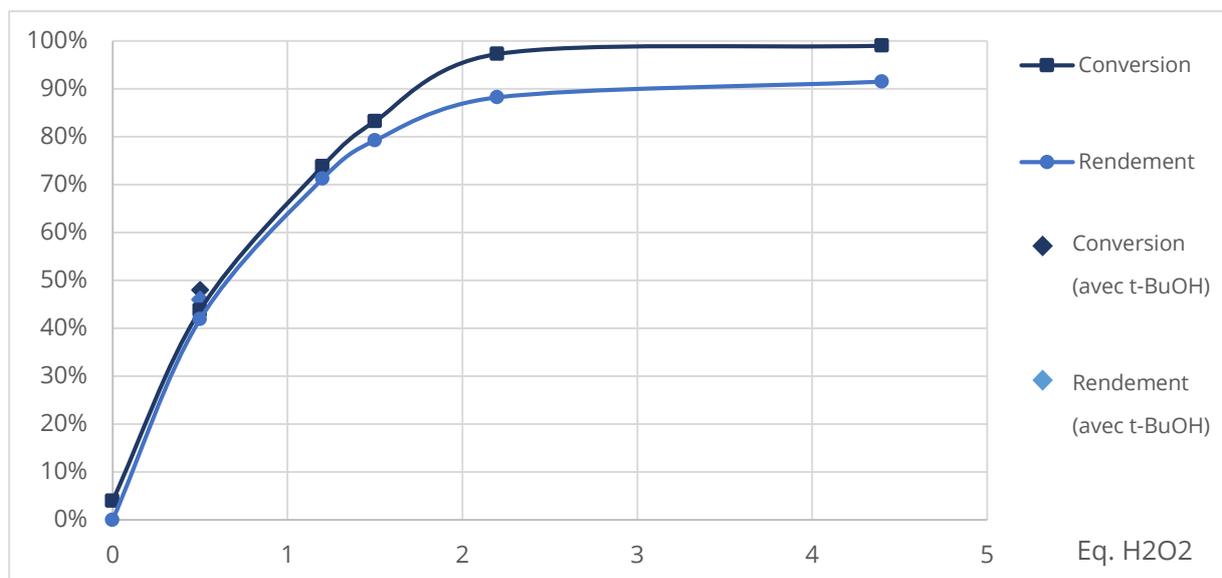
### 3 - Optimisation des paramètres d'époxydation sous ultrasons de hautes fréquences

#### 3.1 - Optimisation de la quantité de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

L'optimisation des différents paramètres d'époxydation sous ultrasons a été menée en fixant le temps maximum de réaction à 1 h. En effet, au-delà de ce temps, les réactions effectuées sous ultrasons consomment plus d'énergie que celles menées en conditions silencieuses ([Annexe 3](#)).

Pour débiter l'optimisation de l'époxydation du *cis*-cyclooctène sous ultrasons de hautes fréquences, nous avons sélectionné l'hydrogénosulfate de méthyltrioctylammonium, Oct<sub>3</sub>MeN<sup>+</sup>HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, comme CTP. Le choix de ce composé a été guidé par les excellents résultats exposés par Noyori et coll. pour l'oxydation d'une grande variété de substrats : époxydation d'alcènes, oxydation d'alcools et coupure oxydante d'oléfines.<sup>67,106,330,331</sup> De plus, le caractère acide de l'anion hydrogénosulfate (pKa (HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) = 1,9) s'est montré intéressant puisque les études d'époxydation d'oléfines en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et de catalyseurs au tungstène révèlent la nécessité d'un pH acide pour mener à bien la réaction.<sup>106,166,332</sup>

Le premier paramètre étudié a été l'influence de la quantité d'eau oxygénée sur les résultats d'époxydation.



**Conditions :** *Cis*-cyclooctène, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (35%), H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> (1% mol), Oct<sub>3</sub>MeN<sup>+</sup>HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> (1% mol), ))) ( $f = 800$  kHz,  $P_{\text{acous.vol}} = 0,58$  W.mL<sup>-1</sup>), 25-50 °C, 1 h. Les quantités de *cis*-cyclooctène et de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ont été déterminées pour obtenir un volume total de 50mL. Conversion (basée sur la quantité de réactif transformé) et rendement en époxyde (basé sur le *cis*-cyclooctène de départ) calculés par étalonnage interne après analyse GC.

Figure 51 : Influence de la quantité d'eau oxygénée sur les résultats de l'époxydation du *cis*-cyclooctène sous ultrasons de hautes fréquences

La Figure 51 montre qu'en présence d'eau et sans H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, le cyclooctène n'est pas significativement converti (à l'erreur de mesure près, estimée à 2% environ) et l'époxyde n'est pas obtenu (0%). De même, l'époxyde n'est pas du tout formé en l'absence de H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>. Ces premiers résultats suggèrent que les radicaux HO• issus de la sonolyse de l'eau n'ont pas d'influence majeure sur la réaction d'époxydation. Afin d'évaluer l'impact des radicaux HO• provenant de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, nous avons étudié la réaction en présence de 0,5 éq. de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. En effet, sous ultrasons de hautes fréquences, la décomposition homolytique de 0,5 éq. de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> conduit à la formation théorique de 1 équivalent de radicaux HO• (Figure 48, Eq. 2). Dans ces conditions opératoires, la conversion et le rendement d'époxydation ne dépassent pas 50% (44% et 42% respectivement). Ces résultats indiquent donc que H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> moléculaire est le réactif limitant. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons effectué l'essai en présence de *tert*-butanol comme inhibiteur radicalaire. Lorsque la réaction est réalisée en présence de 0,5 équivalents de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, des conversion et rendement similaires à ceux observés sans inhibiteur radicalaire ont été obtenus (48% et 46% respectivement).

Ces résultats montrent donc que les radicaux HO• n'interviennent pas dans le mécanisme de la réaction d'époxydation du *cis*-cyclooctène : dans ces conditions, le mécanisme de la réaction n'est donc pas radicalaire.

Dans ces conditions, l'action limitée des radicaux HO• dans le mécanisme d'époxydation est corrélée à la faible solubilité du *cis*-cyclooctène dans l'eau. En effet, même si la constante de vitesse d'addition des radicaux HO• sur le cyclooctène ( $k = 3,1 \times 10^{10} \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$  †) est plus élevée que celle de leur propre recombinaison en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ( $k = 6,2 \times 10^9 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$  †), la solubilité du *cis*-cyclooctène dans l'eau est trop faible dans la gamme de température étudiée (de 22,9 à 43,5 mg.L<sup>-1</sup> §) pour lui permettre de réagir quantitativement avec les radicaux hydroxyle en phase aqueuse. Dans ces conditions réactionnelles, les ultrasons de hautes fréquences, n'affectant pas le mécanisme d'époxydation du *cis*-cyclooctène, leur mode d'activation est physique et leur action est principalement d'origine thermique et mécanique. Cette réaction peut donc être classée comme une réaction sonochimique de Type II, aussi connue sous le nom de « fausse sonochimie » selon la définition de Luche.<sup>269,275</sup>

Malgré les excellents résultats d'époxydation observés avec de 2,2 équivalents d'eau oxygénée, l'emploi d'un excès stœchiométrique de 120% de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> par rapport au cyclooctène n'est pas attractif en matière d'économie d'atomes. De plus, les résultats obtenus dans ces conditions (97% de conversion et 88% de rendement) sont trop élevés pour permettre d'ajuster plus finement les autres paramètres de la réaction et d'en améliorer les résultats. Cependant, la conversion et le rendement plus faible observés en présence de 1,5 équivalents de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (83% et 79%) restent satisfaisants pour étudier l'impact des différents paramètres sur la réaction. La quantité de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est donc fixée à 1,5 équivalents pour le reste de l'étude.

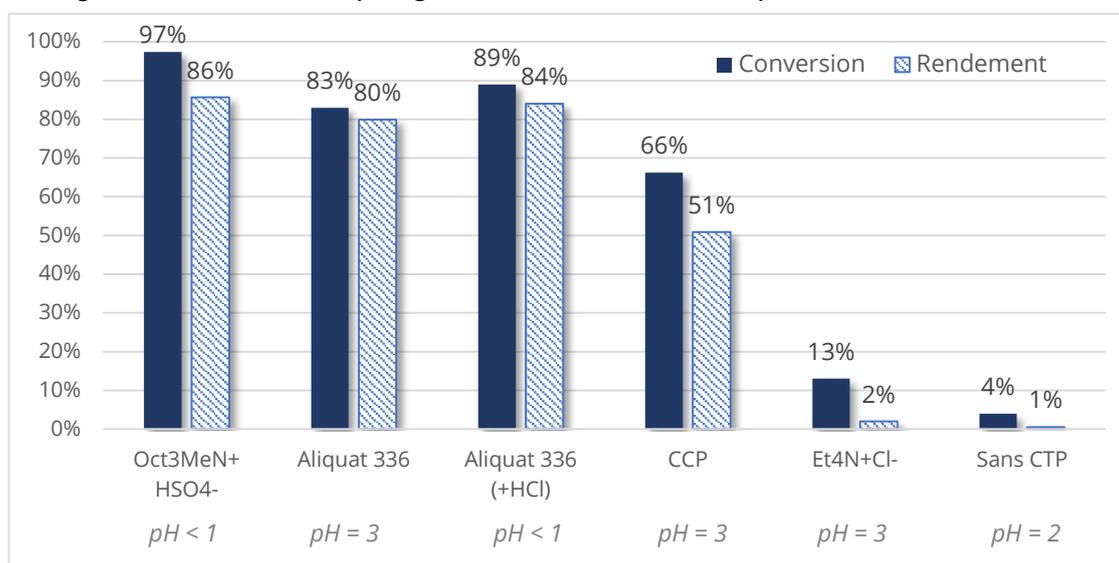
---

† Calculées respectivement à partir des références 237,333

§ Calculées à partir de la référence 334

### 3.2 - Etude du Catalyseur par Transfert de Phase (CTP)

Deux sels d'ammonium et un sel de pyridinium quaternaires communément utilisés dans la littérature avec des catalyseurs au tungstène ont été choisis pour l'étude du CTP : l'hydrogénéosulfate de méthyltrioctylammonium,  $\text{Oct}_3\text{MeN}^+ \text{HSO}_4^-$ , le chlorure de méthyltrioctylammonium,  $\text{Oct}_3\text{MeN}^+ \text{Cl}^-$  (ammonium majoritaire de l'Aliquat 336®) et le chlorure de cétylpyridinium,  $(\text{C}_{16}\text{H}_{32})\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+ \text{Cl}^-$  (CCP). Ces CTP ont été sélectionnés pour leur excellente activité vis-à-vis de l'époxydation et la coupure oxydante d'une grande variété d'oléfines en présence de catalyseurs au tungstène et en conditions biphasiques.<sup>64,67,105,106,108</sup> De plus, le chlorure de tétraéthylammonium ( $\text{Et}_4\text{N}^+ \text{Cl}^-$ ) a été employé pour étudier l'influence de la longueur des chaînes alkyles greffées sur l'ammonium quaternaire.



**Conditions :** *Cis*-cyclooctène (185 mmol),  $\text{H}_2\text{O}_2$  (35%, 1,5 éq.),  $\text{H}_2\text{WO}_4$  (1% mol), CTP (1% mol), )))) ( $f = 800 \text{ kHz}$ ,  $P_{\text{acous.vol}} = 0,58 \text{ W.mL}^{-1}$ ), 25-50 °C, 1 h. Conversion (basée sur la quantité de réactif transformé) et rendement en époxyde (basé sur le *cis*-cyclooctène de départ) calculés par étalonnage interne après analyse GC.

Figure 52 : Influence de la nature du CTP sur les résultats de l'époxydation du *cis*-cyclooctène sous ultrasons de hautes fréquences

La Figure 52 montre que lorsque le milieu réactionnel ne contient pas de CTP, la réaction n'a quasiment pas lieu et conduit à 0% de rendement en époxyde. Au contraire, des conversions et rendements significatifs de plus de 50% sont observés lorsqu'un sel d'ammonium ou de pyridinium quaternaire est introduit dans le milieu réactionnel : le catalyseur au tungstène et  $\text{H}_2\text{O}_2$  seuls sont donc insuffisants pour mener la réaction. Le catalyseur par transfert de phase joue donc un rôle crucial pour convertir efficacement le *cis*-cyclooctène en époxyde.

L'influence de la nature du cation du CTP a ensuite été étudiée. La réaction effectuée en présence de chlorure de tétraéthylammonium ( $(\text{Et})_4\text{N}^+ \text{Cl}^-$ ) conduit à une conversion de seulement 13% de cyclooctène et un rendement de 2% en époxyde. Lorsque le chlorure de cétylpyridinium (CCP,  $(\text{C}_{16}\text{H}_{32})\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+ \text{Cl}^-$ ) est employé, la conversion et le rendement augmentent à 66% et 51% respectivement. Parmi les CTP étudiés, l'Aliquat 336® conduit aux meilleurs résultats d'époxydation avec 83% de conversion et 80% de rendement. Ces différents résultats peuvent être expliqués par la lipophilie croissante du cation du CTP. En effet, la longueur cumulée des chaînes carbonnées greffées aux ammoniums et au pyridinium quaternaires est de plus en plus importante dans l'ordre  $(\text{Et})_4\text{N}^+ < (\text{C}_{16}\text{H}_{32})\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+ < \text{Oct}_3\text{MeN}^+$ . Le calcul de la Balance Hydrophile-Lipophile (notée HLB pour Hydrophilic-Lipophilic-Balance) de ces 3 composés permet d'illustrer leur caractère lipophile. Plus précisément, dans le cas de tensioactifs ioniques, la définition de la HLB proposée par Davies est la suivante <sup>335</sup> :

$$HLB = \sum \text{nombre des groupes hydrophiles} - n \sum \text{nombre des groupes par groupe } \text{CH}_2 + 7$$

| Groupement                                        | Nombre de groupe de Davies <sup>a</sup> | Nombre de groupe de Ho <sup>b</sup> |
|---------------------------------------------------|-----------------------------------------|-------------------------------------|
| CH <sub>3</sub> -, -CH <sub>2</sub> -, -CH-, =CH- | -0,475                                  | -                                   |
| -O-                                               | 1,3                                     | -                                   |
| -OH (libre)                                       | 1,9                                     | -                                   |
| -COOH                                             | 2,1                                     | -                                   |
| -SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> Na <sup>+</sup>     | ≈ 11                                    | -                                   |
| -COO <sup>-</sup> Na <sup>+</sup>                 | 19,1                                    | -                                   |
| -OSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> Na <sup>+</sup>    | 38,7                                    | -                                   |
| Amine                                             | -                                       | 20                                  |
| Propyl diamine                                    | -                                       | 38,6                                |
| Amine éthoxylée                                   | -                                       | 21,9                                |
| Amine quaternaire                                 | -                                       | 22                                  |
| Amine quaternaire éthoxylée                       | -                                       | 24,9                                |
| Benzylamine quaternaire                           | -                                       | 20,4                                |
| Bétaïne                                           | -                                       | 24,1                                |
| Dialkylamine quaternaire                          | -                                       | 22,5                                |
| Propylammonium diquaternaire                      | -                                       | 43,5                                |

<sup>a</sup> Valeurs originales proposées par Davies <sup>335</sup> <sup>b</sup> Valeurs calculées Ho <sup>336</sup>.

Tableau 10 : Nature des groupes fonctionnels présents dans les tensioactifs ioniques et nombre de groupes associés à utiliser dans le calcul de la HLB (adapté de Réf 336)

Pour calculer cette valeur, une table des nombres de groupes a été proposée en fonction de la nature des groupes fonctionnels présents dans le tensioactif considéré (Tableau 10). Ainsi, plus la HLB est élevée, plus le composé est soluble dans l'eau.

Les valeurs des HLB des différents Catalyseurs par Transfert de Phase employés ont été calculés et regroupés dans le Tableau 11 sur la base des définitions précédentes. Basés sur les études de Schulz et coll.<sup>337</sup>, la valeur du nombre de groupe du pyridinium a été considérée comme égale à 15,1. Par ailleurs, la valeur de la HLB de l'Aliquat 336<sup>®</sup>, composé de 60% de Oct<sub>3</sub>MeN<sup>+</sup> et de 40% de Dec<sub>3</sub>MeN<sup>+</sup>, a été calculée en fonction des 2 ammoniums quaternaires et de leurs pourcentages relatifs.

| Cation | Dec <sub>3</sub> MeN <sup>+</sup> | (C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> )C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N <sup>+</sup> | Oct <sub>3</sub> MeN <sup>+</sup> / Dec <sub>3</sub> MeN <sup>+</sup><br>(60/40 : Aliquat 336 <sup>®</sup> ) | Oct <sub>3</sub> MeN <sup>+</sup> | N(Et) <sub>4</sub> <sup>+</sup> |
|--------|-----------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|
| HLB    | 14,275                            | 14,5                                                                           | 15,985                                                                                                       | 17,125                            | 25,2                            |

Lipophilie croissante



Tableau 11 : Valeurs de HLB des différents CTP étudiés pour l'époxydation du *cis*-cyclooctène

Comme le montre le Tableau 11, la valeur des HLB des 3 chlorures d'ammoniums étudiés est de plus en plus faible dans l'ordre Oct<sub>3</sub>MeN<sup>+</sup>/Dec<sub>3</sub>MeN<sup>+</sup> (Aliquat 336<sup>®</sup>) < Oct<sub>3</sub>MeN<sup>+</sup> < N(Et)<sub>4</sub><sup>+</sup>. Ainsi, l'Aliquat 336<sup>®</sup>, avec la HLB la plus faible, est le CTP le plus lipophile de cette série d'ammoniums. Le caractère lipophile des ammoniums quaternaires joue donc un rôle important dans le cadre de l'époxydation du *cis*-cyclooctène en conditions biphasiques. Les performances supérieures observées avec l'Aliquat 336<sup>®</sup> par rapport aux autres ammoniums quaternaires étudiés sont d'ailleurs en corrélation avec de précédentes études<sup>320</sup> sur l'époxydation biphasique du 1,7-octadiène sous ultrasons et en présence de CTPs.

Parmi les CTP étudiés, la plus faible valeur de HLB est obtenue en présence du CTP à base de pyridinium. Bien que ce cation semble être le plus lipophile, les résultats d'époxydation obtenus en présence de chlorure de cétypyridinium sont inférieurs à 70% (Figure 52, CCP).

La lipophilie n'est donc pas l'unique caractéristique du cation du CTP qui influe sur son activité au cours de l'époxydation.

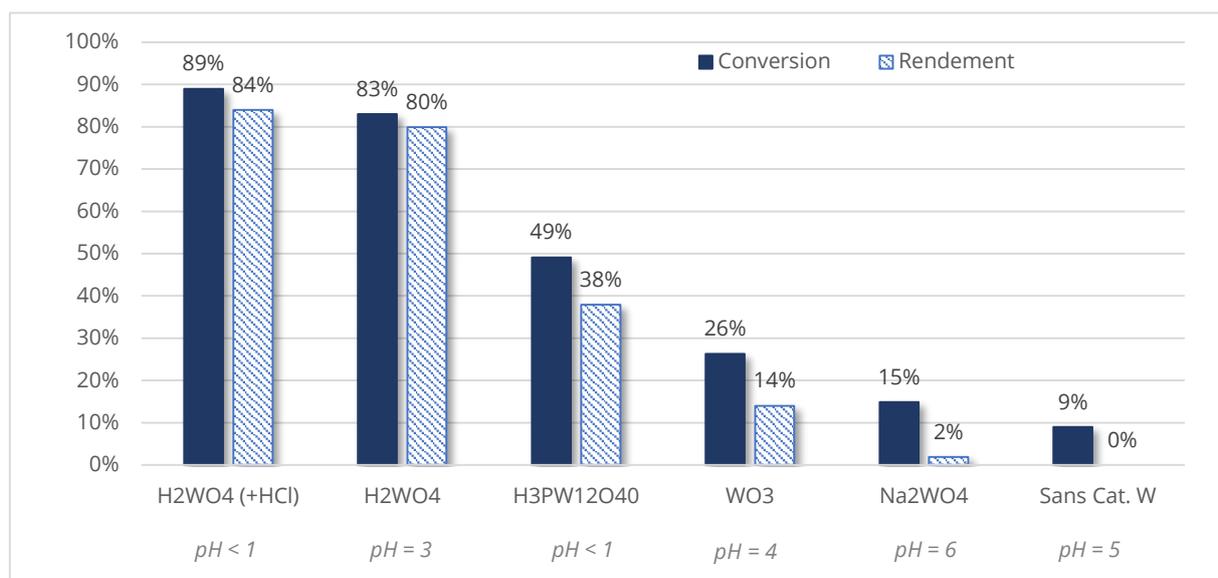
La nature de l'anion et son impact sur le pH de la réaction ont également été étudiés. D'une part, alors que le *cis*-cyclooctène est presque totalement converti en présence de  $\text{Oct}_3\text{MeN}^+\text{HSO}_4^-$ , l'Aliquat 336® ne conduit qu'à 83% de conversion. Ces résultats peuvent être expliqués par le pH très acide et inférieur à 1 atteint grâce à l'anion hydrogénéosulfate de l' $\text{Oct}_3\text{MeN}^+\text{HSO}_4^-$ . Ces conditions acides sont favorables à l'oxydation avec  $\text{H}_2\text{O}_2$  car elles limitent non seulement sa décomposition sous l'effet de la chaleur mais, elles augmentent aussi son potentiel d'oxydo-réduction (Equation 3 et 4, Chap I 3.3.1).

Ainsi, la formation d'espèces actives issues de la réaction entre le catalyseur au tungstène et  $\text{H}_2\text{O}_2$  est favorisée à  $\text{pH} < 1$ . Cependant, les conditions acides apportées par l'anion hydrogénéosulfate conduisent à une diminution de la sélectivité en époxyde (89%). Néanmoins, en présence d'Aliquat 336®, les conditions de pH plus douces ont mené à une production plus sélective en époxyde (96%). L'influence à la fois positive et négative d'une forte acidité du milieu sur les résultats de la réaction a été d'ailleurs confirmée en effectuant la réaction en présence d'Aliquat 336® et d'HCl. Dans ces conditions, la conversion et le rendement d'époxydation sont légèrement supérieurs mais une plus grande quantité de sous-produits est aussi observée. Ainsi, les excellents résultats d'époxydation obtenus, le faible coût et la grande disponibilité sur le marché de l'Aliquat 336® nous ont amené à le sélectionner comme CTP pour la réaction.

### 3.3 - Etude du catalyseur au tungstène

La nature du catalyseur au tungstène a ensuite été étudiée. Dans ce cadre, différentes formes ont été testées : un acide simple ( $\text{H}_2\text{WO}_4$ ), un hétéropolyacide ( $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ), un sel sodique ( $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ) et un oxyde simple ( $\text{WO}_3$ ) (Figure 53) ont été sélectionnés pour leurs excellentes performances pour les réactions d'époxydation et de coupure oxydante d'oléfines.<sup>67,105,106,108,124,125,332</sup> Leur activité catalytique en fonction de leur composition ainsi que leur influence sur le pH ont été étudiées. Les expériences ont tout d'abord été effectuées en présence de 1,5 équivalents d' $\text{H}_2\text{O}_2$  à 35% et 1% molaire d'Aliquat 336®.

Sans catalyseur au tungstène, l'époxyde n'est pas formé après 1 h de réaction (Figure 53, Sans Cat. W). Ces résultats montrent donc que le CTP n'a aucune interaction directe avec l'eau oxygénée pour mener l'époxydation du *cis*-cyclooctène. De la même manière, aucune trace d'époxyde n'est observée lorsque la réaction est réalisée en présence de 1,5 équivalents d'eau oxygénée uniquement. Au contraire, les premières traces d'époxyde sont observées lorsqu'un catalyseur au tungstène est introduit dans le milieu.



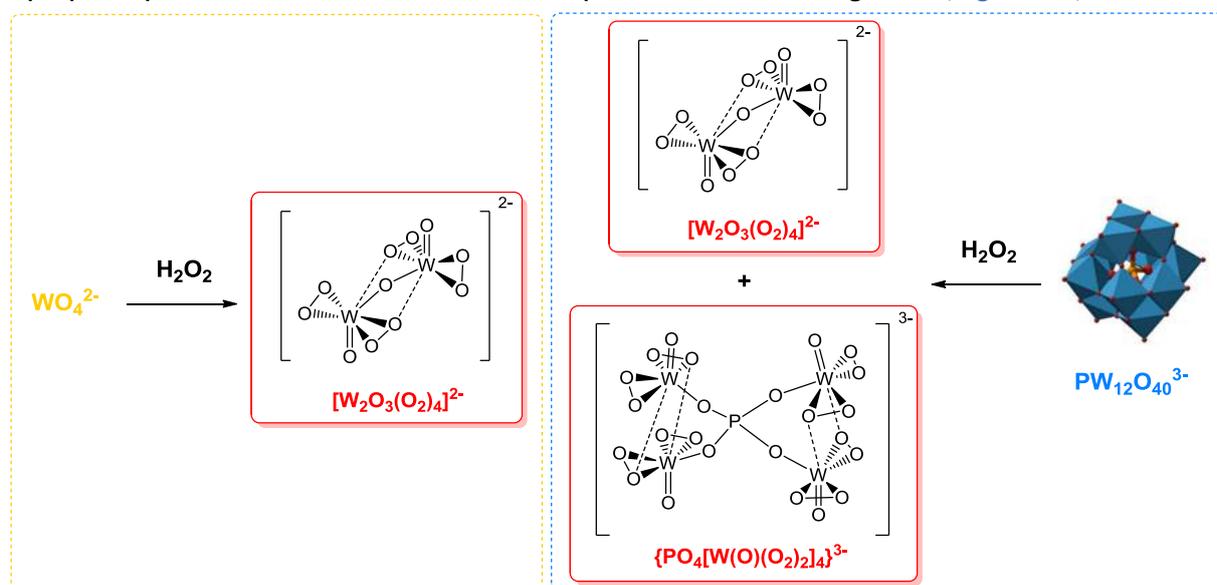
**Conditions :** *Cis*-cyclooctène (185 mmol), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (35%, 1,5 éq.), Aliquat 336® (1% mol), Cat. W (1% mol), ))) (f = 800 kHz, P<sub>acous.vol</sub> = 0,58 W.mL<sup>-1</sup>), 25-50 °C, 1 h. Conversion (basée sur la quantité de réactif transformé) et rendement en époxyde (basé sur le *cis*-cyclooctène de départ) calculés par étalonnage interne après analyse GC.

Figure 53 : Influence de la nature du catalyseur au tungstène sur les résultats de l'époxydation du *cis*-cyclooctène sous ultrasons de hautes fréquences

En présence de Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> et WO<sub>3</sub> comme catalyseurs, les conversions et rendements n'excèdent pas 30% (Figure 53). Ces résultats peuvent s'expliquer par des conditions de pH dans le milieu faiblement acides (4 < pH < 6) qui favorisent à la fois la décomposition de l'eau oxygénée mais aussi celle des espèces actives de tungstène.<sup>46,63,161</sup> A contrario, les résultats d'époxydation les plus élevés sont obtenus avec les espèces acides H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> et H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> avec 38% et 80% de rendement respectivement. En effet, un pH acide permet d'atteindre des conditions favorables à l'époxydation en augmentant le pouvoir oxydant de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et la stabilité des espèces catalytiques formées. Aussi, il est intéressant de noter l'importance de la nature du catalyseur sur le pH de la réaction.

Dans le cas de l'oxyde de tungstène, les formes déshydratée ( $\text{WO}_3$ ), hydratée acide ( $\text{H}_2\text{WO}_4$ ) et basique ( $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ) conduisent à des valeurs de pH très différentes et influent ainsi grandement sur les résultats de la réaction.

Mais la forme du catalyseur n'impacte pas seulement les résultats de la réaction au travers du pH qu'elle impose au milieu. Comme illustré dans la [Figure 54](#), malgré des valeurs de pH inférieures à 1 avec  $\text{H}_2\text{WO}_4 + \text{HCl}$  et  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ , ces 2 espèces conduisent à des résultats très différents. En effet, les différences d'efficacité entre ces 2 catalyseurs peuvent être expliquées par la formation de différentes espèces actives du tungstène ([Figure 54](#)).



### Complexes peroxo-tungstènes actifs

Figure 54 : Complexes peroxotungstates obtenus lors de l'oxydation de  $\text{H}_2\text{WO}_4$  et  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  par  $\text{H}_2\text{O}_2$   
63,161

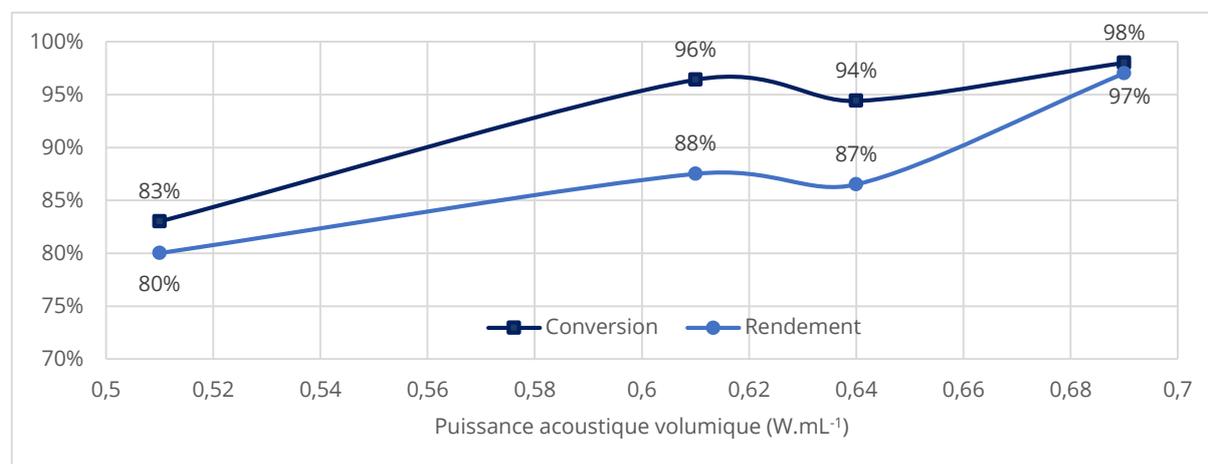
$\text{H}_2\text{WO}_4$  et  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  ont été très étudiées dans la littérature et ont montré tous deux de très bonnes activités pour l'époxydation.<sup>63,161,332</sup> Alors que l'oxydation de  $\text{WO}_4^{2-}$  par  $\text{H}_2\text{O}_2$  conduit à la formation directe d'espèces dimères  $[\text{W}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4]^{2-}$ , la très grande structure de l'anion phosphotungstate doit, elle, être complètement décomposée pour former les espèces  $[\text{PO}_4[\text{W}(\text{O})(\text{O}_2)_2]_4]^{3-}$  et  $[\text{W}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4]^{2-}$ . En une heure de réaction entre 25 et 50 °C, les conditions d'époxydation sont alors trop douces pour permettre une déstructuration efficace de l'anion phosphotungstate. Au contraire, ces conditions semblent suffisantes pour permettre l'oxydation complète des ions  $\text{WO}_4^{2-}$  en peroxo-tungstates actifs très efficaces pour la réaction.

Ces espèces peuvent être aussi formées *via* la réaction entre  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$  en présence d'un acide mais le coût de ce catalyseur est moins attractif que  $\text{H}_2\text{WO}_4$  (160 €/mol et 110-140 €/mol respectivement, Sigma-Aldrich consulté le 24/07/19). Par ailleurs, les conditions de pH pour former ces espèces ne doivent d'ailleurs pas être nécessairement très acides pour mener à d'excellents résultats. En effet, les résultats obtenus en présence de  $\text{H}_2\text{WO}_4$  seul et en présence de HCl montrent que la diminution de pH en dessous de 1 n'augmente le rendement que de 80 à 84% (Figure 53).

C'est pourquoi, le faible coût, la faible toxicité et l'excellente activité de  $\text{H}_2\text{WO}_4$  en font un excellent candidat pour catalyser l'époxydation du *cis*-cyclooctène.

### 3.4 - Etude de la puissance ultrasonore

L'effet de la puissance acoustique des ultrasons de hautes fréquences a également été étudiée pour évaluer son impact sur la réaction. Des puissances acoustiques volumiques supérieures à  $0,51 \text{ W.mL}^{-1}$  ont été employées afin d'atteindre  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  dans le milieu réactionnel (Figure 55).



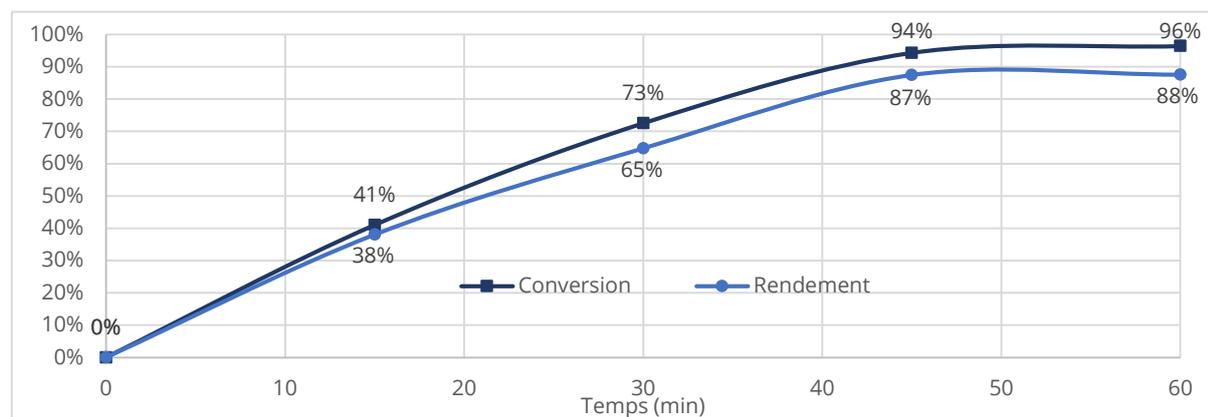
**Conditions :** *Cis*-cyclooctène (185 mmol),  $\text{H}_2\text{O}_2$  (35%, 1,5 éq.),  $\text{H}_2\text{WO}_4$  (1% mol), Aliquat 336® (1% mol), )))) ( $f = 800 \text{ kHz}$ ),  $25-50 \text{ }^\circ\text{C}$ , 1 h. Conversion (basée sur la quantité de réactif transformé) et rendement en époxyde (basé sur le *cis*-cyclooctène de départ) calculés par étalonnage interne après analyse GC.

Figure 55 : Influence de la puissance acoustique ultrasonore sur les résultats de l'époxydation du *cis*-cyclooctène sous ultrasons de hautes fréquences

Comme illustré sur la [Figure 55](#), une augmentation de la puissance acoustique ultrasonore ne conduit pas à une augmentation linéaire de la conversion du cyclooctène et du rendement en époxyde. Notamment, de 0,51 à 0,61 W.mL<sup>-1</sup>, la conversion du cyclooctène passe de 83 à 96% mais le rendement en époxyde lui n'augmente que de 80 à 88%. Entre 0,61 et 0,64 W.mL<sup>-1</sup>, les conversion et rendement diminuent sensiblement avant d'atteindre des valeurs maximales de 98% et 97% respectivement pour une puissance volumique de 0,69 W.mL<sup>-1</sup>. Ces derniers résultats très élevés ne permettent pas d'étudier l'influence des autres paramètres réactionnels et impliquent une consommation énergétique supplémentaire de 4 à 15% par rapport aux autres puissances étudiées pour être atteints ([Annexe 3](#)). Ainsi, l'étude de l'optimisation a été poursuivie en fixant la puissance acoustique à 0,61 W.mL<sup>-1</sup>.

### 3.5 - Etude du temps optimal de la réaction

Sur la base des résultats précédents, la réaction a été étudiée pour des temps d'irradiation entre 15 et 60 minutes ([Figure 56](#)).



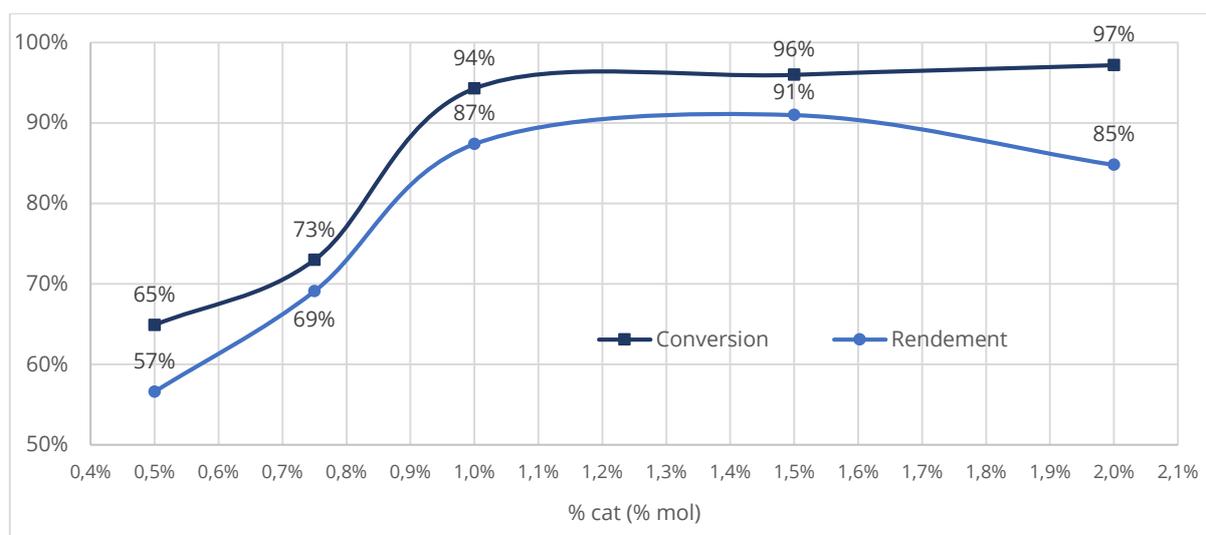
**Conditions :** *Cis*-cyclooctène (185 mmol), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (35%, 1,5 éq.), H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> (1% mol), Aliquat 336® (1% mol), ))) ( $f = 800$  kHz,  $P_{\text{acous.vol}} = 0,61$  W.mL<sup>-1</sup>), 25-50 °C. Conversion (basée sur la quantité de réactif transformé) et rendement en époxyde (basé sur le *cis*-cyclooctène de départ) calculés par étalonnage interne après analyse GC.

**Figure 56 :** Influence du temps de réaction sur les résultats de l'époxydation du *cis*-cyclooctène sous ultrasons de hautes fréquences

L'étude de la réaction en moins d'une heure montre que les résultats atteignent leurs valeurs maximales en seulement 45 minutes d'irradiation avec 94% de conversion et 87% de rendement. En effet, ces valeurs sont sensiblement identiques lorsque la réaction est prolongée à 60 minutes. Avec l'objectif de réduire la quantité de catalyseurs (CTP et catalyseur au tungstène), un temps optimal de 45 minutes a été sélectionné pour le reste de l'étude.

### 3.6 - Étude de la quantité optimale de catalyseurs

Les quantités de catalyseur au tungstène et de catalyseur par transfert de phase ont ensuite été étudiées pour évaluer leur impact sur les résultats d'époxydation. Sur la base des résultats de la littérature<sup>129,338</sup>, un ratio 1:1 entre les catalyseurs a été sélectionné car la majorité des résultats d'oxydation d'oléfines en conditions biphasiques ont montré les meilleurs résultats avec une quantité équimolaire de catalyseurs.



**Conditions :** *Cis*-cyclooctène (185 mmol), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (35%, 1,5 éq.), H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, Aliquat 336®, )))) (f = 800 kHz, P<sub>acous.vol</sub> = 0,61 W.mL<sup>-1</sup>), 25-50 °C, 45 min. Conversion (basée sur la quantité de réactif transformé) et rendement en époxyde (basé sur le *cis*-cyclooctène de départ) calculés par étalonnage interne après analyse GC.

Figure 57 : Influence de la quantité de catalyseurs sur les résultats de l'époxydation du *cis*-cyclooctène sous ultrasons de hautes fréquences

Lorsque la charge catalytique excède 1% molaire par rapport au *cis*-cyclooctène, les résultats d'époxydation n'augmentent plus de manière significative. La sélectivité d'époxydation décline même lorsque la quantité de catalyseurs atteint 2% molaire. En effet, dans ces conditions, la formation de sous-produits à partir de l'époxyoctane est plus importante. En revanche, lorsque la charge catalytique est de 0,75% molaire, la conversion et le rendement d'époxydation n'excèdent pas 73% et 69% respectivement. Ces résultats d'époxydation, inférieurs de 20% par rapport à ceux obtenus avec une charge de 1% molaire en catalyseurs, sont suffisamment élevés pour étudier l'influence de la température sur la conversion et le rendement d'époxydation.

L'utilisation d'une plus faible quantité de catalyseurs est également avantageuse en terme de coûts de synthèse et d'utilisation des matières premières. C'est pourquoi, une charge catalytique de 0,75% molaire de  $\text{H}_2\text{WO}_4$  et d'Aliquat 336® a été sélectionnée pour terminer l'étude d'optimisation.

### 3.7 - Etude de l'influence de la température

L'époxydation du *cis*-cyclooctène a enfin été étudiée à une température plus élevée que précédemment afin d'évaluer l'impact de ce paramètre sur la conversion et le rendement. La littérature traitant d'époxydation d'alcènes avec  $\text{H}_2\text{O}_2$  et sans solvant organique présente d'excellents résultats entre 50 et 90 °C.  $\text{H}_2\text{O}_2$  se dégradant progressivement à 90 °C<sup>46</sup>, nous avons choisi de comparer la réaction à 50 et à 80 °C. Lorsque la réaction est effectuée à 50 °C, le cyclooctène est converti à 73% et forme l'épooxycyclooctane avec 69% de rendements (Figure 58). D'autre part, une augmentation de température de 30 °C a permis d'améliorer significativement les résultats de réaction avec une augmentation de plus de 20% de la conversion et du rendement (Figure 58).

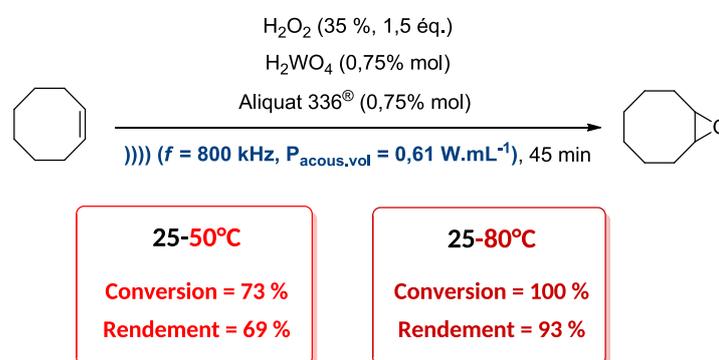


Figure 58 : Résultats d'époxydation du *cis*-cyclooctène sous ultrasons de hautes fréquences à 50 et 80 °C

Ainsi, avec une conversion du cyclooctène totale et la formation de 93% d'épooxycyclooctane (Figure 58), la température optimale de 80 °C a été sélectionnée pour l'époxydation du *cis*-cyclooctène sous ultrasons.

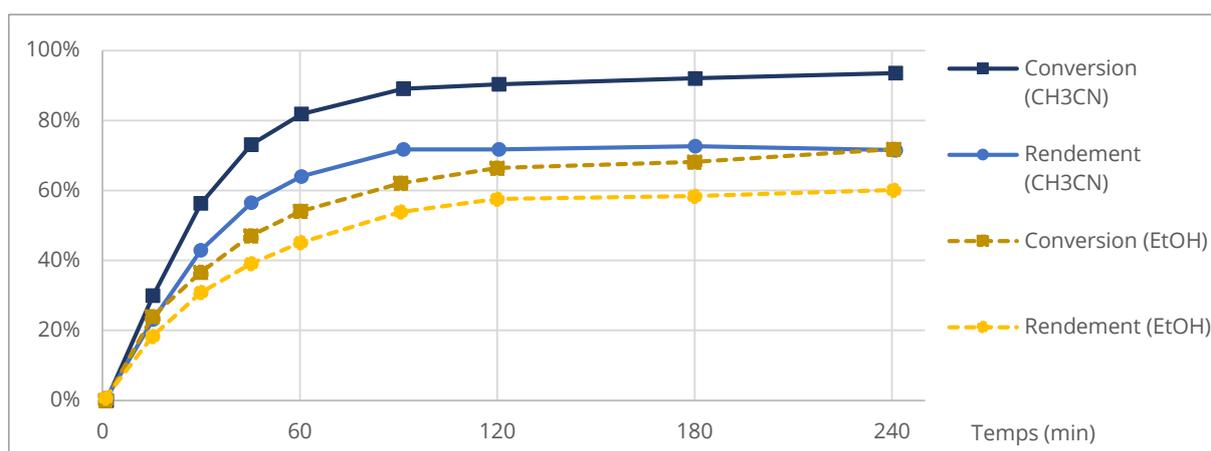
Ainsi, les ultrasons de hautes fréquences, technique non conventionnelle d'activation, ont permis d'optimiser chacun des paramètres de la réaction d'époxydation du *cis*-cyclooctène. En particulier, les conditions particulières obtenues sous ultrasons nous ont amené à mieux comprendre l'influence de chaque paramètre sur la réaction et à atteindre les résultats les plus élevés. Parmi ces paramètres, le CTP s'est montré comme essentiel pour effectuer la réaction dans des conditions biphasiques. Bien que ce composé soit utilisé en quantité catalytique, il reste encore l'élément de la réaction à plus fort impact environnemental : c'est un composé toxique pour l'environnement et difficile à recycler. C'est pourquoi la réaction a été étudiée en conditions homogènes et sans CTP.

## 4 - Étude de l'époxydation en conditions homogènes

### 4.1 - Choix du solvant de réaction et des paramètres ultrasonores

L'étude de l'époxydation du *cis*-cyclooctène en milieu homogène a débuté par le choix du solvant. Celui-ci doit notamment solubiliser les 2 phases non miscibles, ne doit pas interagir avec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, avoir un point d'ébullition d'au moins 80 °C et ses caractéristiques physico-chimiques doivent lui permettre d'avoir l'impact le plus faible possible sur l'environnement. Parmi les solvants communément employés, l'éthanol et l'acétonitrile sont ceux qui réunissent simultanément tous ces critères.<sup>339,340</sup> Bien qu'il soit établi dans la littérature que les nitriles peuvent réagir avec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en conditions basiques pour former des espèces peroxyimidiqes (mélange connu sous le nom de réactif de Payne)<sup>341</sup>, les conditions acides nécessaires à l'époxydation permettent de s'affranchir de cette réaction parasite.

L'époxydation du *cis*-cyclooctène a donc été effectuée dans l'éthanol et l'acétonitrile, sur de plus faibles quantités que précédemment afin de solubiliser la totalité des espèces et de garantir un milieu homogène. Les essais sont réalisés en conditions silencieuses pour permettre de comparer l'évolution des conversion et rendement d'époxydation en fonction du solvant et du temps sur 4 heures de réaction (Figure 59).



**Conditions :** *Cis*-cyclooctène (9 mmol), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (35%, 1,5 éq.), H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> (0,75% mol), Aliquat 336® (0,75% mol), Solvant, 25-70 °C, 1 000 tr/min.

Figure 59 : Résultats d'époxydation du *cis*-cyclooctène en conditions silencieuses dans l'acétonitrile ou l'éthanol en fonction du temps

La Figure 59 montre que les conversions et rendements maximums sont atteints à partir de 2 h de réaction quel que soit le solvant. Néanmoins, lorsque la réaction est effectuée dans l'éthanol, la vitesse de conversion du *cis*-cyclooctène est non seulement plus faible que dans l'acétonitrile (EtOH :  $\text{TOF}_{30\text{min}} = 98 \text{ h}^{-1}$ , CH<sub>3</sub>CN :  $\text{TOF}_{30\text{min}} = 150 \text{ h}^{-1}$ ) mais les conversion et rendement d'époxydation finaux sont aussi les moins élevés. Au vu de ces résultats, l'acétonitrile a donc été sélectionné comme solvant de choix pour étudier la réaction modèle en conditions homogènes et sous ultrasons de hautes fréquences.

#### 4.2 - Résultats de l'époxydation en conditions homogènes dans l'acétonitrile

L'époxydation du *cis*-cyclooctène a été étudiée sous ultrasons de hautes fréquences dans l'acétonitrile, dans les conditions précédemment optimisées en conditions biphasiques. Quelques paramètres réactionnels ont dû être ajustés afin d'étudier la réaction dans des conditions proches de celles optimisées sans solvant organique. En effet, l'efficacité d'un réacteur sonochimique étant dépendante du volume irradié<sup>223,245</sup>, les quantités de réactifs ont dû être divisées par 4 pour effectuer la réaction en conditions homogènes et sur 50 mL de volume réactionnel total. La puissance acoustique ultrasonore a aussi été modifiée dues aux propriétés physico-chimiques particulières de l'acétonitrile. En effet, la puissance acoustique volumique maximale atteinte dans l'acétonitrile est de  $0,32 \text{ W.mL}^{-1}$ . Ces résultats peuvent être expliqués par deux différences majeures de l'acétonitrile avec l'eau :

- Une tension de surface de l'acétonitrile (de  $28,8 \pm 0,7$  mN/m à 25 °C) très inférieure à celle de l'eau ( $71,9 \pm 0,2$  mN/m à 25 °C) conduisant ainsi une forte nébulisation sous l'effet de l'irradiation ultrasonore.<sup>342</sup> Dans ces conditions, l'énergie ultrasonore est plutôt dépensée pour nébuliser la solution plutôt que dissipée dans le milieu sous forme de chaleur.
- La capacité thermique massique de l'acétonitrile ( $C_p = 2,23$  J.g<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>), est près de 2 fois plus faible que celle de l'eau ( $C_p = 4,18$  J.g<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>).<sup>343</sup> Cela signifie donc que pour une masse donnée de solvant, l'acétonitrile nécessite deux fois moins d'énergie que l'eau pour élever sa température d'un degré. Cela se traduit expérimentalement par une montée de la température plus rapide dans l'acétonitrile que dans l'eau (à 0,61 W.mL<sup>-1</sup>: CH<sub>3</sub>CN = 7 °C.min<sup>-1</sup> / H<sub>2</sub>O = 5 °C.min<sup>-1</sup>). Dans ces conditions, la température pour laquelle la tension de surface du solvant n'est plus suffisante pour empêcher sa nébulisation est plus rapidement atteinte.

Ainsi, il n'est pas possible pour le générateur ultrasonore d'atteindre la même puissance acoustique dans l'acétonitrile et dans l'eau. Afin de conserver une irradiation ultrasonore similaire à celle employée précédemment en conditions biphasiques, nous avons utilisé les mêmes paramètres ultrasonores que ceux utilisés précédemment ( $P_{\text{acous.vol H}_2\text{O}} = 0,61$  W.mL<sup>-1</sup>) pour l'étude dans l'acétonitrile. Dans ces conditions, la puissance acoustique pour l'étude en conditions homogènes s'élève donc à 0,32 W.mL<sup>-1</sup>.

L'époxydation du *cis*-cyclooctène a donc été effectuée dans l'acétonitrile dans les conditions opératoires précédemment optimisées à la seule différence de la puissance acoustique. De plus, afin d'illustrer l'action du CTP en conditions biphasiques, la réaction a aussi été effectuée en l'absence d'Aliquat 336®. Le suivi des résultats des essais avec et sans CTP au cours du temps ainsi que les profils de température associés sont illustrés en [Figure 60](#) et [Figure 61](#).

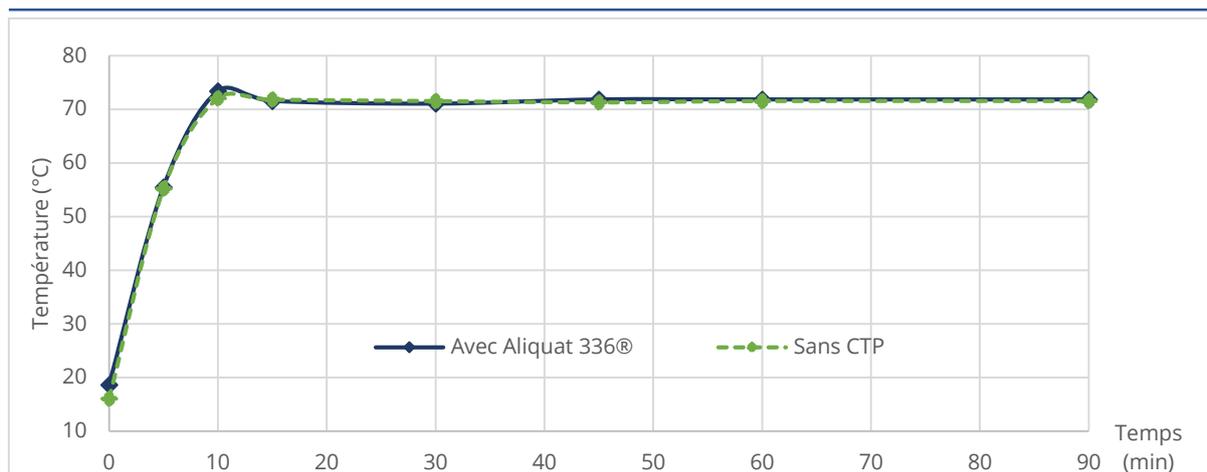
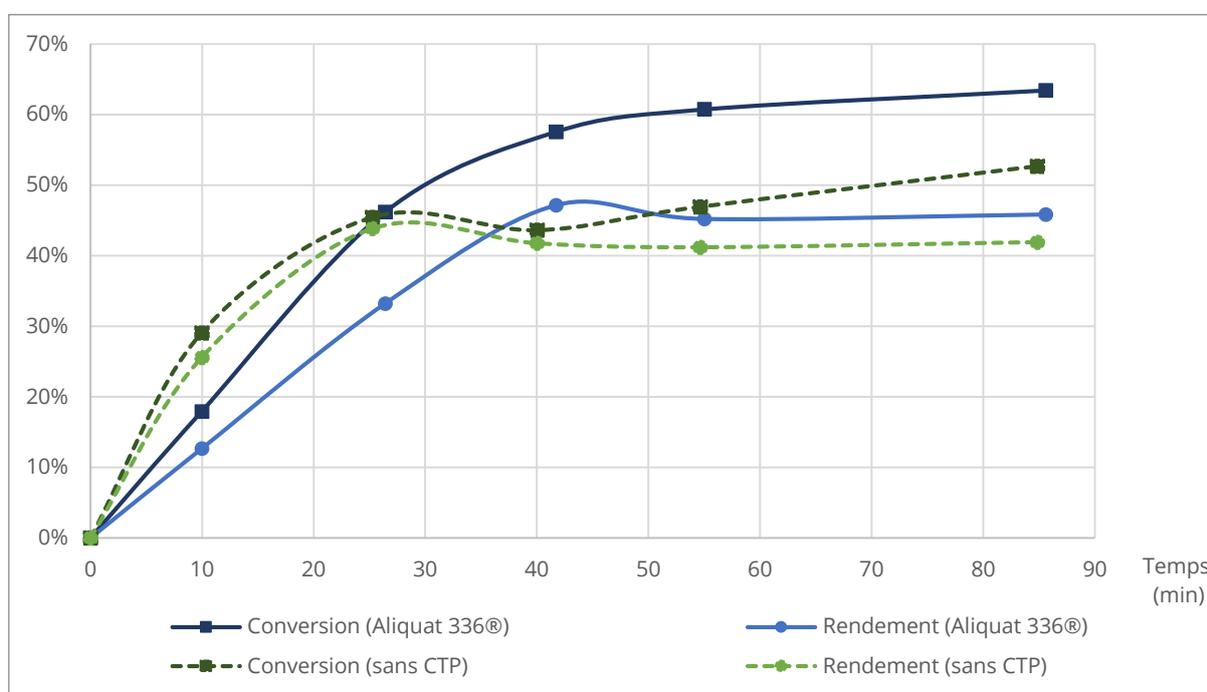


Figure 60 : Profils de température au cours de l'époxydation du *cis*-cyclooctène dans l'acétonitrile en présence d'Aliquat 336® et sans CTP



Conditions générales : *Cis*-cyclooctène (45 mmol), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (35%, 1,5 éq.), H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> (0,75% mol), Aliquat 336® (0% ou 0,75% mol), CH<sub>3</sub>CN, ))) (f = 800 kHz, P<sub>acous.vol</sub> = 0,32 W.mL<sup>-1</sup>), 25-70 °C.

Figure 61 : Résultats d'époxydation du *cis*-cyclooctène sous ultrasons de hautes fréquences en conditions homogènes en fonction du temps

Sous irradiation ultrasonore, la température du milieu connaît une augmentation lente dans l'acétonitrile comparé aux essais menés en conditions biphasiques, même en l'absence de thermorégulation. En effet, alors que des essais d'époxydation menés sans solvant organique et sans contrôle de température montrent une augmentation de la température du milieu de 25 à 95 °C en 5 minutes, celle-ci passe seulement de 20 à 55 °C dans le même temps

de réaction dans l'acétonitrile. Dans ces conditions, la dilution des réactifs dans l'acétonitrile permet de limiter la hausse de température grâce à l'absorption de l'énergie ultrasonore par le solvant et au caractère exothermique de l'époxydation. Ainsi, en conditions homogènes, la température de réaction ne dépasse pas 72 °C, température à laquelle le milieu réactionnel entre en ébullition. Par ailleurs, comme le montre la [Figure 60](#), le même profil de température est observé avec ou sans CTP en conditions homogènes. Cela indique donc que, dans ces conditions, les résultats d'époxydation avec et sans Aliquat 336® sont indépendants de la température.

Les deux essais conduisent d'ailleurs à des résultats d'époxydation proches comme l'illustre la [Figure 61](#). En effet, que la réaction soit menée avec ou sans agent de transfert de phase, l'évolution de la conversion et du rendement sont tous les deux modérés avec des rendements variant entre 35 et 40% en 30 minutes. De plus, la prolongation de la réaction à 90 minutes montre que ces rendements atteignent leurs valeurs finales autour de 45% dans les deux cas. Ces résultats proches en présence et en l'absence de CTP montrent donc qu'en conditions homogènes, la réaction ne nécessite pas de catalyseur par transfert de phase. Celui-ci a donc bien une action de transfert du catalyseur actif au tungstène dans la phase organique en conditions biphasiques.

De légères différences peuvent être cependant notées selon que la réaction est effectuée en présence d'un CTP ou non dans l'acétonitrile. En effet, comme illustré en [Figure 61](#), même si les meilleures conversions sont atteintes en présence d'Aliquat 336®, la réaction semble plus sélective quand l'époxydation est effectuée sans agent de transfert de phase. Ces différences peuvent être expliquées par l'apparition de réactions parasites induites par le CTP au cours de la réaction. En conditions homogènes, l'action du CTP devient ainsi néfaste pour la réaction.

La dilution des réactifs dans un solvant commun impacte également significativement les résultats d'époxydation. Effectivement, alors qu'un rendement de 35 à 40% en époxyde est observé en 30 minutes dans l'acétonitrile, ces valeurs atteignent 93% lorsque la réaction est menée sans solvant organique ([Figure 58](#) et [Figure 61](#)).

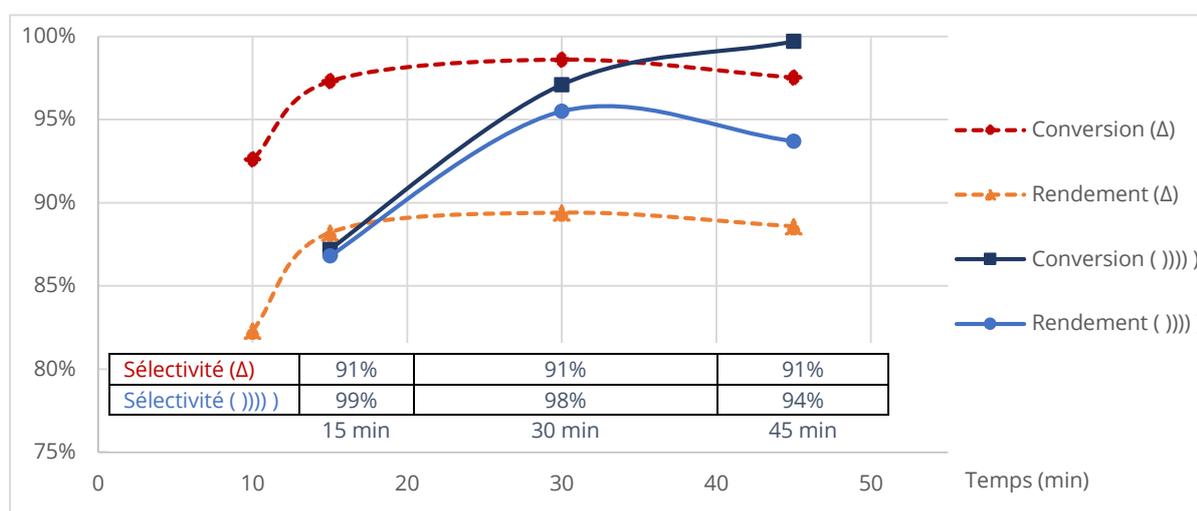
Les profils de température en conditions homogènes et biphasiques diffèrent peu dans cette durée de réaction. En effet, dans les 10 premières minutes de réaction, l'augmentation de température est semblable dans les deux conditions (7,5–8 °C/min) et une différence de seulement 3 °C est notée avec et sans solvant organique pendant toute la durée de réaction. Dans ces conditions, les différences de résultats ne peuvent donc être attribuées au chauffage du milieu sous ultrasons. Ici, l'augmentation lente des résultats en conditions homogènes est attribuée à la dilution des réactifs dans l'acétonitrile, ce qui atténue la hausse de température provoquée par l'exothermie de la réaction. Quand la réaction est effectuée en milieu concentré (sans solvant organique), c'est l'exothermie de la réaction qui permet ainsi d'accélérer la réaction. La possibilité de thermorégulation du milieu grâce à la double enveloppe du réacteur ultrasonore permet en plus de contrôler cette montée en température afin de limiter l'apparition de réactions parasites.

Les résultats précédents montrent ainsi que l'époxydation du *cis*-cyclooctène est optimale en conditions biphasiques sous ultrasons de hautes fréquences. De plus, il a été démontré que les effets des ultrasons de hautes fréquences n'étaient pas de nature chimique pour cette réaction. Néanmoins, la cavitation ultrasonore a un impact non négligeable sur l'agitation et le chauffage du milieu. La réaction a donc été étudiée en présence d'autres techniques d'activation afin d'évaluer plus précisément ces effets.

## 5 - Etude comparative de la réaction d'époxydation en conditions silencieuses et ultrasonores

### 5.1 - Comparaison des résultats d'époxydation sous ultrasons de hautes fréquences et en conditions silencieuses

Afin d'étudier l'influence de l'agitation et du chauffage du milieu réactionnel sous ultrasons, la réaction a été étudiée en conditions silencieuses (chauffage et agitation magnétique) avec les paramètres précédemment optimisés : 1,5 équivalents de  $H_2O_2$ , 0,75% molaire de  $H_2WO_4$  et d'Aliquat 336® respectivement, agités pendant 45 minutes à 80 °C. Les très bons résultats obtenus en moins d'une heure sous ultrasons nous ont amené à réaliser l'étude entre 15 et 45 minutes (Figure 62).

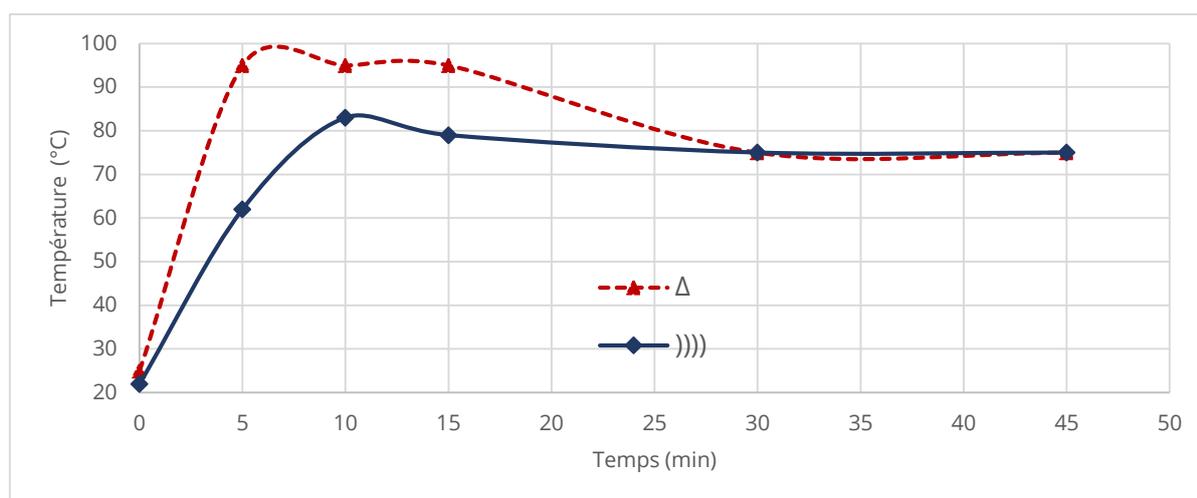


**Conditions générales :** *Cis*-cyclooctène (185 mmol),  $H_2O_2$  (35%, 1,5 éq.),  $H_2WO_4$  (0,75% mol), Aliquat 336® (0,75% mol), 25-80 °C. **Conditions silencieuses (Δ) :** 1 000 tr/min. **Conditions ultrasonores ())) :**  $f = 800$  kHz,  $P_{acous.vol} = 0,61$  W.mL<sup>-1</sup>. Conversion (basée sur la quantité de réactif transformé) et rendement en époxyde (basé sur le *cis*-cyclooctène de départ) calculés par étalonnage interne après analyse GC.

Figure 62 : Conversion du *cis*-cyclooctène, rendement et sélectivité en époxycyclooctane en fonction de la durée de réaction, sous ultrasons de hautes fréquences et en conditions silencieuses

En conditions silencieuses, la conversion et le rendement atteignent leurs valeurs maximales en seulement 15 minutes de réaction avec 98% de conversion et 88% de rendement. En effet, les résultats diminuent légèrement lorsque la réaction est effectuée en 10 minutes. De 15 à 45 minutes, la sélectivité en époxyde est toujours supérieure sous ultrasons de hautes fréquences à celle observée en conditions silencieuses. En effet, alors que la sélectivité en époxyde n'excède pas 91% en conditions silencieuses, l'époxycyclooctane est

formé avec 94 à 99% de sélectivité en conditions ultrasonores. Ces résultats peuvent être expliqués par la hausse très rapide de la température du milieu sous agitation magnétique. Lorsque la réaction est effectuée à 1 000 tr/min en conditions silencieuses, la température mesurée dans le milieu augmente de 25 °C à 95 °C en seulement 5 minutes et reste constante pendant 10 minutes (Figure 63). L'agitation du milieu à cette température mènerait ainsi à plus de réactions parasites au cours de l'époxydation. L'époxydation a également été étudiée en additionnant goutte à goutte le mélange H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> - Aliquat 336® chaud sur le cyclooctène en conditions silencieuses afin de limiter la montée très rapide de la température du milieu due au caractère exothermique de la réaction. Lorsque celle-ci est effectuée à 80 °C, en ajoutant le système catalytique en 15 min, la température ne dépasse pas 85 °C mais la conversion et le rendement sont inférieurs à 20%. L'ajout goutte à goutte ne permet donc pas d'atteindre les excellents résultats observés avec une introduction de tous les réactifs dès le début de l'essai.



Conditions générales : *Cis*-cyclooctène (185 mmol), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (35%, 1,5 éq.), H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> (0,75% mol), Aliquat 336® (0,75% mol), 25-80 °C. Conditions silencieuses (Δ) : 1 000 tr/min. Conditions ultrasonores ())) :  $f = 800$  kHz,  $P_{\text{acous.vol}} = 0,61$  W.mL<sup>-1</sup>.

Figure 63 : Profils de température au cours de l'époxydation du *cis*-cyclooctène à 80 °C en conditions silencieuses et ultrasonores.

En revanche, le contrôle précis de la température du milieu et l'agitation modérée sous ultrasons de hautes fréquences permettent de maîtriser la hausse de température en début de réaction. En effet, dans les 5 premières minutes, l'augmentation de température sous ultrasons est de 8 °C/min contre 14 °C/min en conditions silencieuses (Figure 63). Les conditions ultrasonores permettent également de garder un bon contrôle de température à

80 °C après 10 minutes de réaction. Ces conditions de température favorisent non seulement l'époxydation mais limitent aussi la dégradation de l'époxyde et conduisent ainsi à d'excellentes sélectivités. Ainsi, les ultrasons de hautes fréquences ne sont pas seulement un outil efficace pour collecter des informations sur le mécanisme réactionnel de l'époxydation du *cis*-cyclooctène, mais ils permettent aussi d'améliorer la sélectivité de la réaction en comparaison avec des conditions silencieuses.

L'étude et l'optimisation de l'époxydation du *cis*-cyclooctène sous ultrasons de hautes fréquences a aussi permis d'améliorer l'impact environnemental de la réaction. Effectivement, l'optimisation pas à pas des différents paramètres réactionnels a permis de limiter la quantité d'oxydant employé, de réduire la charge catalytique, la puissance acoustique et le temps de réaction et d'obtenir des résultats supérieurs à ceux observés en conditions silencieuses en termes de rendement et de sélectivité. Cette optimisation sous ultrasons permet ainsi d'effectuer l'époxydation du *cis*-cyclooctène en seulement 30 minutes à 80 °C avec 95% de rendement et 98% de sélectivité (Figure 64).

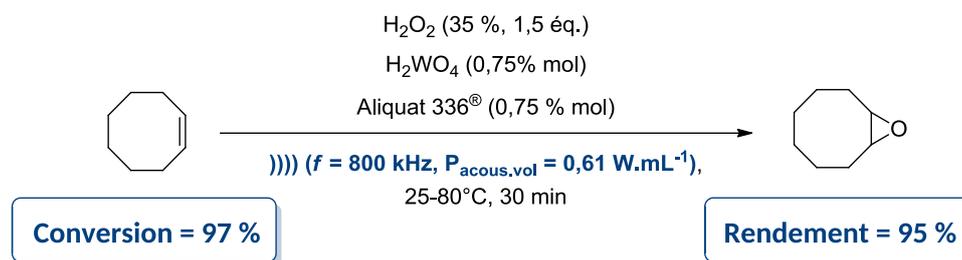


Figure 64 : Époxydation du *cis*-cyclooctène en conditions optimisées sous ultrasons de hautes fréquences

De plus, le réacteur ultrasonore de hautes fréquences permet de mener la réaction dans des conditions moins énergivores en ne consommant que 187 kJ contre 298 kJ en conditions silencieuses (Annexe 3), contribuant ainsi à respecter le 6<sup>ème</sup> principe de la chimie verte sur l'efficacité énergétique (Annexe 1).<sup>6,7</sup>

Les résultats précédents ont montré que l'influence des ultrasons de hautes fréquences sur la réaction était principalement d'ordre physique. Afin d'évaluer les performances de cette technique d'activation pour mener des époxydations dans des conditions respectueuses de l'environnement, la réaction a été réalisée en présence de diverses méthodes d'activation.

## 5.2 - Comparaison des résultats d'époxydation en présence de diverses techniques d'activation

Afin de préciser les apports des ultrasons de hautes fréquences pour la réaction, et plus particulièrement ceux de la cavitation acoustique, les performances de la réaction ont été comparées sous ultrasons de hautes et de basses fréquences. En effet, comme détaillé dans le [Chapitre II](#), les effets de la cavitation issue d'ultrasons de basses fréquences (20 - 80 kHz) sont majoritairement d'ordre physique (micro-jets de liquide, forces de cisaillement, émulsification), alors que des effets d'ordre chimique (pyrolyse de l'eau, formation d'espèces HO• réactives) sont majoritairement observés sous ultrasons de hautes fréquences (150 - 2 000 kHz). Les essais précédents ont montré que l'impact des ultrasons de hautes fréquences sur les résultats d'époxydation du *cis*-cyclooctène était principalement de nature physique. L'étude de la réaction sous ultrasons de basses fréquences, où ces effets sont prédominants, permet de déterminer leur importance pour la réaction.

Les effets physiques et chimiques des ultrasons restent néanmoins indissociables quelle que soit la fréquence ultrasonore employée. L'utilisation d'un appareil disperseur de type Ultraturrax® pour la réaction permet d'étudier uniquement les effets physiques liés à la cavitation.<sup>344</sup> En effet, la rotation à grande vitesse (24 000 tr/min) de l'outil de dispersion de cet appareil permet de générer des mouvements de liquide à grande vitesse menant uniquement à des perturbations d'ordre physique (forces de cisaillement, micro-jets) *via* le phénomène de cavitation hydrodynamique.<sup>268,345</sup> Les techniques précédentes pourront ainsi être comparées à des conditions silencieuses pour évaluer les apports du phénomène de cavitation à la réaction.

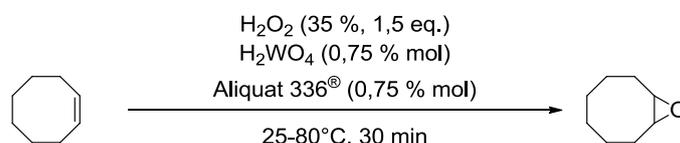
Les différents montages utilisés sont :

- Un réacteur ultrasonore double enveloppe de hautes fréquences, précédemment employé pour l'étude d'optimisation, utilisé avec une fréquence ultrasonore de 800 kHz, à une puissance acoustique volumique de  $P_{\text{acous.vol}} = 0,61 \text{ W.mL}^{-1}$  et thermostaté à 80 °C ;

- Un réacteur ultrasonore double enveloppe de basses fréquences utilisé en configuration cup horn, à une fréquence de 20 kHz, à une puissance acoustique volumique de  $P_{\text{acous.vol}} = 0,61 \text{ W.mL}^{-1}$  et thermostaté à 80 °C ;
- Un ballon tricol équipé d'un Ultraturax® utilisé à 24 000 tr/min et thermostaté à 80 °C ;
- Un ballon tricol équipé d'un agitateur magnétique tournant à 1 000 tr/min en conditions silencieuses et thermostaté à 80 °C.

Pour s'affranchir des différences de géométries entre les réacteurs ultrasonores et le ballon tricol, la réaction a aussi été menée en conditions silencieuses à l'intérieur du sonoréacteur de hautes fréquences, en agitant le milieu à 1 000 tr/min grâce à un agitateur magnétique en le thermostatant à 80 °C.

Les résultats de cette étude sont rassemblés dans le [Tableau 12](#).



| Entrée <sup>a</sup> | Méthode d'activation |                                                                            |             | Résultats <sup>b</sup> |                    |                   |
|---------------------|----------------------|----------------------------------------------------------------------------|-------------|------------------------|--------------------|-------------------|
|                     | Type d'activation    | Paramètres                                                                 | Température | Conv. <sup>c</sup>     | Rend. <sup>d</sup> | Sél. <sup>e</sup> |
| 1                   | Agitation magnétique | 300 tr/min, ballon                                                         | 25-90 °C    | 56%                    | 44%                | 79%               |
| 2                   | Agitation magnétique | 1 000 tr/min, ballon                                                       | 25-90 °C    | 99%                    | 89%                | 90%               |
| 3                   | Agitation magnétique | 1 000 tr/min, dans réacteur US HF                                          | 25-80 °C    | 99%                    | 90%                | 90%               |
| 4                   | US BF <sup>f</sup>   | $f = 20 \text{ kHz}$ ,<br>$P_{\text{acous.vol}} = 0,61 \text{ W.mL}^{-1}$  | 25-75 °C    | 98%                    | 91%                | 93%               |
| 5                   | Agitation Turrax     | 24 000 tr/min ballon                                                       | 25-85 °C    | 99%                    | 92%                | 93%               |
| 6                   | US HF <sup>g</sup>   | $f = 800 \text{ kHz}$ ,<br>$P_{\text{acous.vol}} = 0,61 \text{ W.mL}^{-1}$ | 25-80 °C    | 97%                    | 95%                | 98%               |

<sup>a</sup> : 185 mmol de *cis*-cyclooctène, 50 mL de volume réactionnel. <sup>b</sup> : Calculée par étalonnage interne après analyse GC. <sup>c</sup> : Basée sur la quantité de réactif transformé. <sup>d</sup> : Basé sur le *cis*-cyclooctène de départ. <sup>e</sup> : Rapport du rendement sur la conversion. <sup>f</sup> : Ultrasons de Basses Fréquences. <sup>g</sup> : Ultrasons de Hautes Fréquences.

Tableau 12 : Conversion, rendement et sélectivité d'époxydation du *cis*-cyclooctène en conditions optimisées en fonction des conditions d'activation

Pour évaluer l'influence de l'agitation du milieu sur les résultats d'époxydation, la réaction a été menée en conditions silencieuses à une vitesse d'agitation de 300 tr/min qui permet d'agiter les 2 phases immiscibles en contact l'une *sur* l'autre. Dans ces conditions et à 80 °C ([Tableau 12, Entrée 1](#)), la réaction conduit à une conversion et un rendement de 56% et 44% respectivement. Ces résultats montrent que la réaction s'effectue à l'interface phase aqueuse/phase organique et confirment la nécessité d'un CTP pour permettre au catalyseur au tungstène de traverser cette barrière physique. Néanmoins, une mise en contact prolongée de ces 2 phases à haute température mène à la formation d'une plus grande quantité de sous-produits. En effet, lorsque la réaction est effectuée à 300 tr/min, la température du milieu stagne à 90 °C à cause de l'exothermie de la réaction et mène à la moins bonne sélectivité d'époxydation de l'étude.

Cependant, lorsque le milieu est agité à 1 000 tr/min, d'excellents résultats d'époxydation sont obtenus à 80 °C avec une conversion de 99% et un rendement de 89% ([Tableau 12, Entrée 2](#)). Ces résultats montrent ainsi qu'un brassage minimal du milieu est nécessaire pour mener à de bons résultats d'époxydation. Par ailleurs, les conversions et rendements quasi-identiques obtenus sous agitation magnétique à 80 °C dans le réacteur ultrasonore ([Tableau 12, Entrée 3](#)) montrent que les résultats obtenus en conditions silencieuses sont indépendants de la géométrie du réacteur.

Les excellents résultats obtenus en présence d'une agitation vigoureuse du milieu à 1 000 tr/min ont orienté les essais vers l'étude de la réaction sous ultrasons de basses fréquences où les effets physiques sont prédominants. Dans ces conditions, les résultats proches de ceux obtenus en conditions silencieuses avec une agitation à 1 000 tr/min ([Tableau 12, Entrées 2 et 4](#)) indiquent que les ultrasons fournissent une agitation efficace du milieu réactionnel. Pour totalement s'affranchir des effets chimiques présents sous ultrasons, la réaction a été réalisée en présence d'un homogénéiseur Ultraturrax®. Dans ces conditions, les résultats sont comparables à ceux obtenus sous irradiation ultrasonore à 20 kHz, confirmant ainsi que l'effet de la cavitation ultrasonore est de nature physique, et en particulier que les ultrasons permettent une agitation efficace des deux phases ([Tableau 12, Entrées 2, 4 et 5](#)).

---

Parmi les techniques étudiées, les ultrasons de hautes fréquences conduisent aux meilleurs résultats avec 96% de rendement et 98% de sélectivité d'époxydation. (Tableau 12, Entrée 6) Dans ces conditions, le rendement et la sélectivité en époxyde sont supérieurs à ceux obtenus en présence d'agitation magnétique, Ultraturrax® et ultrasons de basses fréquences comprises entre 90 et 93% (Tableau 12, Entrées 2, 4 et 5).

Ainsi, une agitation intense du milieu (Tableau 12, Entrées 2, 4 et 5) et une augmentation de la température à 90 °C conduisent à une diminution du rendement et de la sélectivité. Cependant, sous ultrasons de hautes fréquences, l'agitation du milieu est moins énergique et la température est régulée à 80 °C, constituant ainsi des conditions favorables à l'époxydation.

Par ailleurs, les calculs de consommation énergétique détaillés en Annexe 3 montrent que les conditions ultrasonores permettent d'effectuer la réaction dans des conditions moins énergivores qu'en conditions silencieuses. Notamment, les ultrasons consomment 2 à 3 fois moins d'énergie qu'un chauffage classique avec une agitation magnétique ou avec un disperseur Ultraturrax® (Annexe 3).

Afin de comparer l'impact environnemental des conditions d'époxydation du cyclooctène optimisées sous ultrasons à celles proposées par Reedijk et coll.<sup>166</sup>, les deux voies de synthèse ont été évaluées au regard d'un indicateur environnemental nommé EcoScale.<sup>346</sup>

### 5.3 - Evaluation de l'impact environnemental des conditions d'époxydation sous ultrasons

L'Ecoscale est un outil semi-quantitatif qui permet de comparer différentes voies de synthèse d'un même composé chimique sur la base de critères d'efficacité chimique, économique, écologique, opératoire et de sécurité.<sup>346</sup> L'EcoScale est basé sur une notation de la réaction sur 100 points où un score de 100 est défini par une réaction où « le composé A (substrat) réagit avec (ou en présence) du composé B peu coûteux pour donner le composé C désiré avec un rendement de 100% à température ambiante et avec un risque minimal pour l'opérateur et un impact minimal pour l'environnement. ».<sup>346</sup>

La réaction, initialement dotée d'un score de 100 points, se voit soustraite des points de pénalités en fonction de 6 paramètres généraux : le rendement de la réaction, le prix des réactifs, les risques liés aux composés employés, le montage expérimental, le couple température/temps et le traitement et la purification ([Annexe 4](#)). Comme l'expliquent les auteurs de cet outil, les valeurs données aux pénalités peuvent être ajustées par les utilisateurs s'ils sont en désaccord avec celles-ci en raison du caractère subjectif du choix du nombre de points proposés.

Les conditions d'époxydation du *cis*-cyclooctène précédemment optimisées sous ultrasons ont ainsi été évaluées avec l'EcoScale ([Tableau 13, A](#)) et comparées à celles décrites par Reedijk et coll.<sup>166</sup> choisies comme conditions de référence dans la littérature ([Tableau 13, B](#)).

Pour permettre une bonne comparaison des deux voies de synthèse, les points de pénalité liés au traitement et à la purification ont volontairement été omis. En effet, les résultats de la publication de référence<sup>166</sup> se basent uniquement sur des prélèvements de la phase organique, sans prendre en compte les produits présents en phase aqueuse.<sup>166</sup> Par ailleurs, le choix d'une technique non conventionnelle d'activation comme les ultrasons entraîne 2 points de pénalités dans le calcul de l'EcoScale.<sup>346</sup> Bien que l'utilisation des ultrasons en synthèse organique soit encore limitée, ces derniers permettent, dans certains cas, une économie d'énergie de plusieurs dizaines de kilojoules comparé aux conditions silencieuses. C'est pourquoi nous avons choisi de ramener les points de pénalité liés à l'utilisation de techniques non conventionnelles d'activation de 2 à 1.

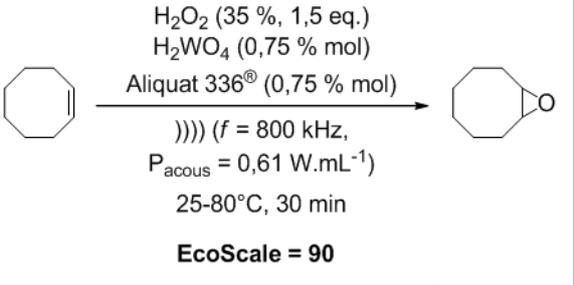
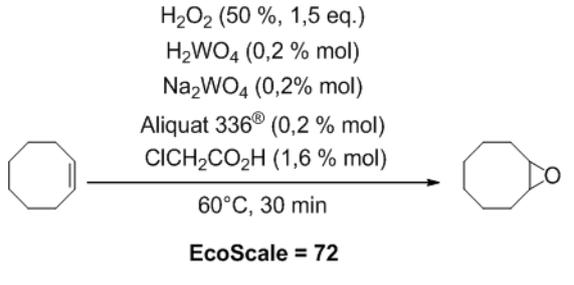
| A : Epoxydation du <i>cis</i> -cyclooctène sous ultrasons <sup>347</sup>                                                                                                                           |                | B : Epoxydation du <i>cis</i> -cyclooctène en conditions silencieuses <sup>166</sup>      |           |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
|                                                                                                                   |                |         |           |
| <b>EcoScale = 90</b>                                                                                                                                                                               |                | <b>EcoScale = 72</b>                                                                      |           |
| Paramètres                                                                                                                                                                                         | Pénalités      | Paramètres                                                                                | Pénalités |
| 1. Rendement : 95%                                                                                                                                                                                 | 2              | 1. Rendement : 89%                                                                        | 6         |
| 2. Coût des composés                                                                                                                                                                               |                | 2. Coût des composés                                                                      |           |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (35%, 26,95 g, 277 mmol)                                                                                                                                             | 0              | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (50%, 20,4 g, 300 mmol)                                     | 0         |
| H <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> (0,346 g, 1,39 mmol)                                                                                                                                                | 0              | H <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> (0,100 g, 0,4 mmol)                                        | 0         |
| Aliquat 336 <sup>®</sup> (0,346 g, 1,39 mmol)                                                                                                                                                      | 0              | Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> (0,132 g, 0,4 mmol)                                       | 5         |
| 3. Sécurité                                                                                                                                                                                        |                | Aliquat 336 <sup>®</sup> (0,161 g, 0,4 mmol)                                              | 0         |
| <i>Cis</i> -Cyclooctène (21,44g, 185 mmol) : N <sup>a</sup>                                                                                                                                        | 5              | ClCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H (0,302 g, 3,2 mmol)                                   | 0         |
| 4. Mise en œuvre                                                                                                                                                                                   |                | 3. Sécurité                                                                               |           |
| Technique d'activation non conventionnelle : Ultrasons                                                                                                                                             | 1 <sup>b</sup> | <i>Cis</i> -Cyclooctène (23,20g, 200 mmol) : N <sup>a</sup>                               | 5         |
| 5. Température / Temps                                                                                                                                                                             |                | ClCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H (0,302 g, 3,2 mmol) : N <sup>a</sup> , T <sup>b</sup> | 10        |
| 25-80 °C, 30 min                                                                                                                                                                                   | 2              | 4. Mise en œuvre                                                                          |           |
| Total des points de pénalité (hors traitement et purification)                                                                                                                                     |                | Classique                                                                                 | 0         |
| 10                                                                                                                                                                                                 |                | 5. Température / Temps                                                                    |           |
| <sup>a</sup> : Dangereux pour l'environnement. <sup>b</sup> : Points de pénalités ramenés de 2 à 1 en raison de la faible consommation énergétique des ultrasons en moins d'une heure de réaction. |                | 60 °C, 30 min                                                                             | 2         |
|                                                                                                                                                                                                    |                | Total des points de pénalité (hors traitement et purification)                            |           |
|                                                                                                                                                                                                    |                | 28                                                                                        |           |
|                                                                                                                                                                                                    |                | <sup>a</sup> : Dangereux pour l'environnement. <sup>b</sup> : Toxique.                    |           |

 Tableau 13 : Calculs d'EcoScale pour l'époxydation du *cis*-cyclooctène  
 A : en conditions ultrasonores<sup>347</sup> B : en conditions silencieuses<sup>166</sup>

L'époxydation effectuée sous ultrasons bénéficie d'un très bon score EcoScale de 90 points (Tableau 13, A). La voie de synthèse développée au laboratoire est principalement pénalisée par la dangerosité du cyclooctène pour l'environnement. A titre de comparaison, les conditions proposées par Reedijk et coll.<sup>166</sup> donnent un score Ecoscale de 72 (Tableau 13, B). En effet, cette voie de synthèse est impactée par la toxicité de ClCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H pour l'Homme et l'environnement, par le rendement et par le coût de Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>. Ainsi, les conditions d'époxydation optimisées sous ultrasons permettent d'améliorer l'impact environnemental de cette synthèse grâce à aux meilleurs rendements obtenus qu'en conditions silencieuses, sans acide chloroacétique toxique et tungstate de sodium plus coûteux que son homologue acide. Il est intéressant de noter que même avec une perte de 6 points de pénalités liés à l'extraction d'une partie du produit de la phase liquide et à sa sublimation<sup>346</sup>, un score Ecoscale très satisfaisant de 84 est obtenu pour l'époxydation effectuée sous ultrasons.

Bien que l'EcoScale permette l'évaluation relativement complète d'une synthèse chimique en se basant sur de nombreux paramètres écologiques et économiques, cet outil n'intègre ni les quantités de réactifs utilisés, ni leur dangerosité en fonction de leur concentration, ni même les gains énergétiques apportés par la réduction du temps et de la température de réaction, ainsi que l'emploi de technique non conventionnelle d'activation.<sup>346</sup> En prenant en compte ces critères, les conditions d'époxydation optimisées sous ultrasons sont d'autant plus intéressantes que celles employées par Reedijk et coll.<sup>166</sup> En effet, bien qu'une charge catalytique près de 4 fois supérieure soit requise dans notre étude, l'époxydation sous ultrasons s'effectue avec un seul catalyseur au tungstène, sans additif acide, en présence d'eau oxygénée moins concentrée (30% au lieu de 50%<sup>166</sup>) et conduit à un meilleur rendement (95% au lieu de 89%<sup>166</sup>) avec une réduction de la consommation énergétique de 57% comparé aux conditions silencieuses.

#### 5.4 – Mécanisme d'époxydation du *cis*-cyclooctène sous ultrasons de hautes fréquences

Les résultats obtenus pour l'époxydation du cyclooctène sous ultrasons de hautes fréquences en conditions biphasiques ont montré la nécessité de l'utilisation simultanée de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> et Aliquat 336® pour que l'époxydation du cyclooctène soit quasi quantitative. Le changement de couleur de la phase aqueuse contenant H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> du jaune à l'incolore observé à 50 °C expérimentalement et décrit dans la littérature<sup>332</sup> indique qu'il y a formation d'une espèce active entre l'acide tungstique et l'eau oxygénée. Néanmoins, H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se sont révélés inefficaces sans CTP pour convertir le cyclooctène en conditions biphasiques (Figure 52, Sans CTP). Le CTP, lui, n'interagit pas avec l'eau oxygénée et ne permet pas d'époxyder le cyclooctène en présence seule de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> seul (Figure 53, Sans Cat. W). Il doit alors être associé avec H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> pour former l'époxyde en l'absence de solvant organique. Son action de transfert de phase est indispensable pour effectuer la réaction en conditions biphasiques.

Sur la base de ces observations et des travaux de la littérature<sup>63,67,348</sup>, nous proposons le mécanisme catalytique d'époxydation décrit en Figure 65. La réaction de H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en phase aqueuse conduit à la formation d'espèces peroxotungstates mononucléaires qui donnent ensuite naissance à une espèce dimère active [W<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(O<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>. Ce complexe est alors transféré en phase organique grâce à l'action de 2 ammoniums quaternaires de l'Aliquat 336® (dont l'ammonium majoritaire Oct<sub>3</sub>MeN<sup>+</sup> est représenté par Q<sup>+</sup> dans la Figure 65) où il oxyde le *cis*-cyclooctène. Il a été démontré dans la littérature que l'efficacité du complexe [Oct<sub>3</sub>MeN]<sub>2</sub>[W<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(O<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] pour l'époxydation d'oléfines est due à la présence des ligands η<sup>2</sup>-O<sub>2</sub> liés de façon asymétrique dans [W<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(O<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> (Figure 65). En effet, l'interaction électronique d'un oxygène de ces groupes peroxy avec le second centre catalytique au tungstène diminue la force des liaisons W-O et les rend ainsi plus réactives.<sup>63</sup> Le complexe est ensuite régénéré par oxydation avec une autre molécule de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à l'interface entre la phase organique et aqueuse, ou en phase aqueuse après échange cationique entre l'ammonium Q<sup>+</sup> et les protons H<sup>+</sup> issus de H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>. Afin d'évaluer les performances de ce système, les conditions réactionnelles optimisées sous ultrasons de hautes fréquences ont été utilisées pour l'époxydation de diverses oléfines.

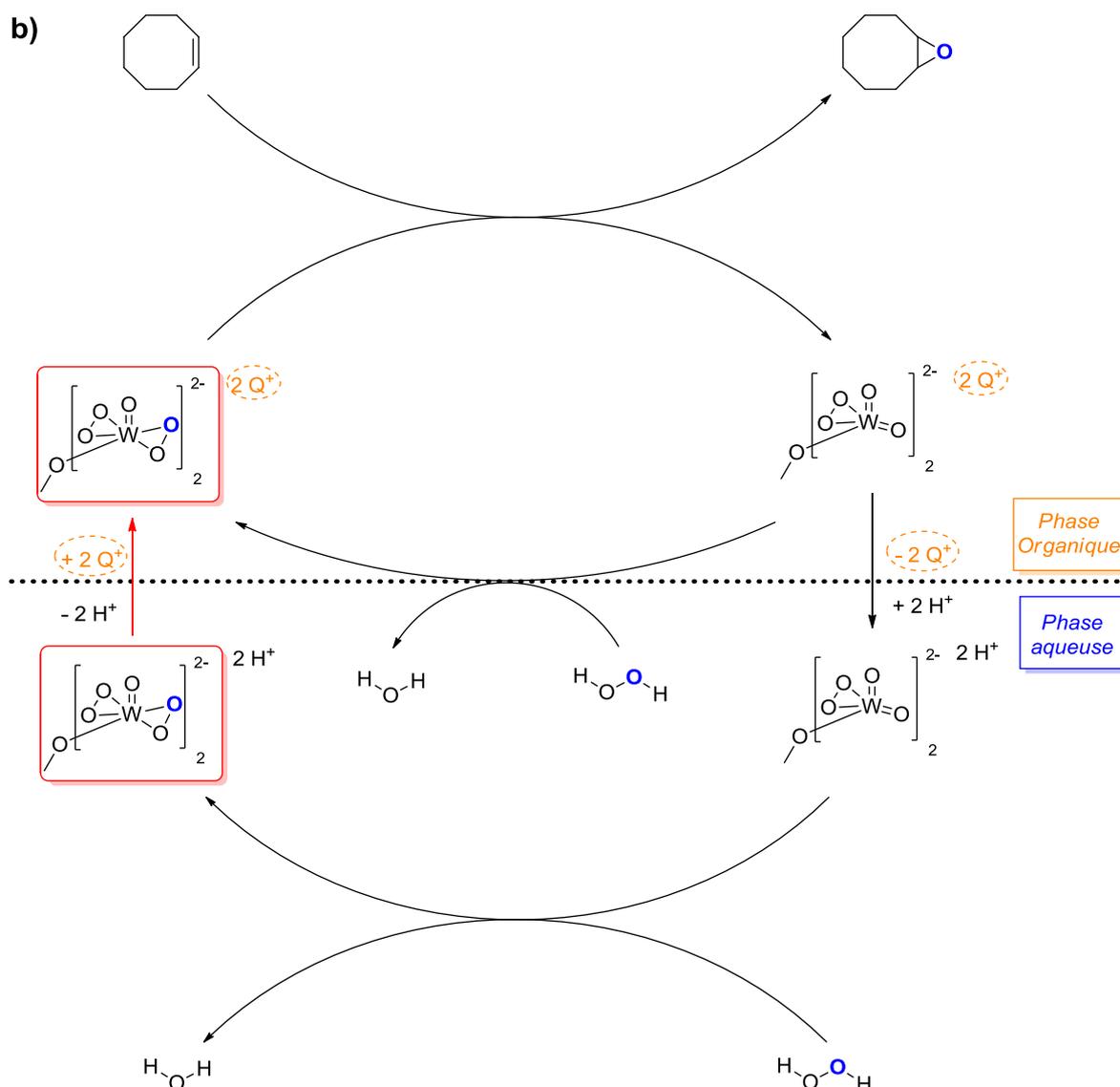
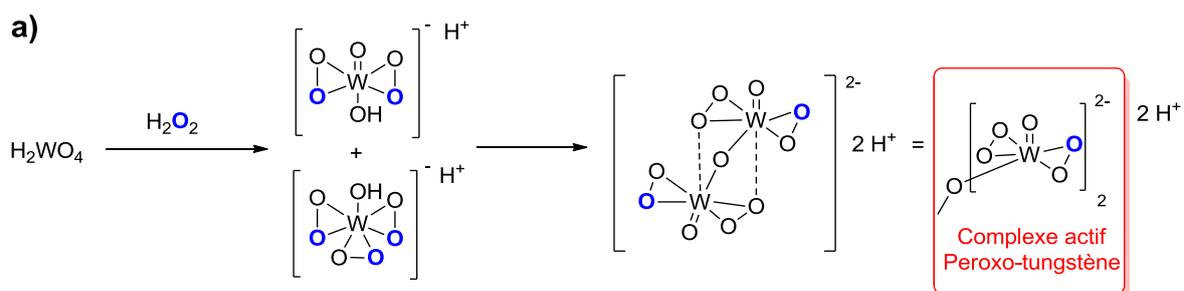


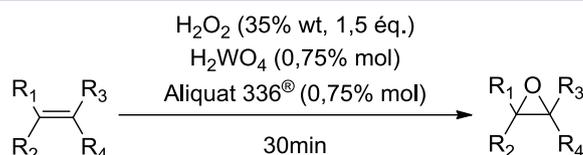
Figure 65 : Mécanisme proposé pour l'époxydation du *cis*-cyclooctène par H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sous ultrasons de hautes fréquences. a) Formation du complexe actif peroxo-tungstène à partir de H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> b) Mécanisme détaillé de l'époxydation du *cis*-cyclooctène par catalyse par transfert de phase (Aliquat 336<sup>®</sup> : Oct<sub>3</sub>MeN<sup>+</sup> Cl<sup>-</sup> = Q<sup>+</sup> X<sup>-</sup>). Adapté des Réfs 63,67,348

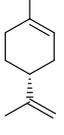
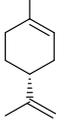
## 6 - Epoxydation d'oléfines sous ultrasons de hautes fréquences

Afin de généraliser l'étude, le système oxydant optimisé a été utilisé pour l'époxydation de trois oléfines sélectionnées pour leurs structures et leurs réactivités différentes et pour l'intérêt de leurs dérivés époxydes :

- L' **$\alpha$ -pinène** est un monoterpène bicyclique qui présente une liaison trisubstituée. L'époxydation de cette double liaison particulièrement encombrée représente donc un défi intéressant. L'oxyde d' $\alpha$ -pinène est notamment utilisé comme précurseur d'alcools saturés utilisés en parfumerie ou sous forme de mélanges d'hydrolysats employés en préparation pharmaceutique.<sup>138,143,349</sup>
- Le **d-limonène** : est un monoterpène monocyclique comportant deux double liaisons très différentes. Alors que la première est endocyclique et trisubstituée comme l' $\alpha$ -pinène, la seconde est quant à elle monosubstituée. La différence d'environnement chimique de ces doubles liaisons permet ainsi d'évaluer la régiosélectivité de la réaction ainsi que la sélectivité en mono- ou di-époxydation. Les mono ou di-époxydes du limonène sont particulièrement intéressants pour la synthèse de résines époxy ou comme précurseurs d'additifs alimentaires, de parfums ou encore de monomères de bio-plastiques de type polyesters, polycarbonates ou encore polyuréthanes.<sup>41,143,350</sup>
- Le **1-octène**, un alcène linéaire comportant une double liaison terminale. Bien que cette double liaison soit moins encombrée que celles présentées ci-dessus, sa position la rend particulièrement sensible à l'ouverture par hydrolyse.<sup>172</sup> Cette propriété permet ainsi d'évaluer la sélectivité de ce système oxydant sous ultrasons de hautes fréquences.

L'époxydation des différentes oléfines a été étudiée en conditions silencieuses et ultrasonores dans les conditions optimisées sous ultrasons de hautes fréquences. Les résultats de cette étude sont regroupés dans le [Tableau 14](#) et comparés à ceux obtenus pour l'époxydation du *cis*-cyclooctène.



| Entrée <sup>a</sup> | Oléfine                                                                            | Technique d'activation <sup>b</sup> | Température du milieu | Conversion (%) <sup>c</sup> | Rendement (%) <sup>d</sup>          | Sous-produits principaux <sup>e</sup>                                                                                                 |
|---------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------|-----------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1                   |   | Δ                                   | 25-85 °C              | 99                          | 89                                  | 1,2 et 1,4-Cyclooctanediol, 2-hydroxycyclooctanone, 2-cyclooctenone                                                                   |
| 2                   |   | ))))                                | 25-80 °C              | 97                          | 95                                  |                                                                                                                                       |
| 3                   |   | Δ                                   | 25-100 °C             | /*                          | /*                                  | Verbénol (1), verbenone (2), campholenal (3)                                                                                          |
| 4                   |   | ))))                                | 25-100 °C             | 47**                        | Traces**                            |                                                                                                                                       |
| 5                   |   | Δ                                   | 25-80 °C              | 67                          | 9 (Epoxyde (4))<br>3 (Epoxyde (5))  | Diol (6), diol (7), cétone (8), carveol (9), carveone (10) diépoxyde (11), terpènes naturels du limonène (myrcène, carène, cymène...) |
| 6                   |   | ))))                                | 25-90 °C              | 68                          | 10 (Epoxyde (4))<br>3 (Epoxyde (5)) |                                                                                                                                       |
| 7                   |  | Δ                                   | 25-90 °C              | 27                          | 15                                  | 1,2-Octanediol, heptanal, acide heptanoïque, hexanal, acide hexanoïque                                                                |
| 8                   |  | ))))                                | 25-80 °C              | 12                          | 6                                   |                                                                                                                                       |

<sup>a</sup> : Oléfine : 185 mmol, volume réactionnel : 50 mL. <sup>b</sup> : Conditions silencieuses (Δ) : 25-80 °C, 1 000 tr/min. Conditions ultrasonores ( )))) : f = 800 kHz, P<sub>acous.vol</sub> = 0,61 W.mL<sup>-1</sup>. <sup>c</sup> : Conversion basée sur la quantité de réactif transformé. Calculé par étalonnage interne après analyse GC <sup>d</sup>Rendement en époxyde basé sur l'alcène de départ. Calculé par étalonnage interne après analyse GC. <sup>e</sup> : Déterminés par analyse GC/MS, Rendements < 2% \* Arrêt à 5 min. \*\* Arrêt à 20 min.

Tableau 14 : Époxydation de diverses oléfines dans les conditions optimisées, en conditions silencieuses et ultrasonores

Le [Tableau 14](#) montre que les substrats sélectionnés se comportent différemment du *cis*-cyclooctène vis-à-vis de l'époxydation.

L'époxydation de l' $\alpha$ -pinène, par exemple, n'a pas pu être menée à son terme dans les conditions optimisées pour le *cis*-cyclooctène à cause du fort dégagement de chaleur et de l'ébullition provoqués par la réaction ([Tableau 14, Entrées 3 et 4](#)). Bien que la thermorégulation du milieu sous ultrasons de hautes fréquences permette de limiter ce phénomène, la réaction doit être arrêtée après 20 minutes pour des raisons de sécurité liées au risque de l'emploi de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à température élevée (100 °C) sur des périodes prolongées.<sup>46</sup> Néanmoins, en 20 minutes, alors que le *cis*-cyclooctène est déjà converti en époxyde à plus de 90%, l' $\alpha$ -pinène est converti à près de 50% mais ne conduit qu'à des traces d'époxyde.

Dans ces conditions, l' $\alpha$ -pinène est oxydé en près de quarante sous-produits dont les principaux sont le verbénol obtenu par oxydation allylique, la verbénone obtenue par oxydation du verbénol ou le campholenal issu de l'ouverture et du réarrangement de l'époxyde (Figure 66).

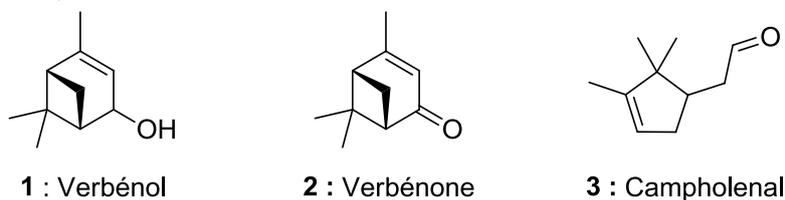


Figure 66 : Produits majoritaires d'oxydation de l' $\alpha$ -pinène en présence de  $H_2O_2$  et  $H_2WO_4$

Dans ces conditions de réaction, le d-limonène a été converti à près de 70% (Tableau 14, Entrées 5 et 6). Parmi les époxydes produits, celui formé sur double liaison la plus encombrée est obtenu à près de 10% de rendement contre 3% pour celui issu de la double liaison monosubstituée. Cependant, malgré la meilleure régiosélectivité observée pour la mono-époxydation, la réaction conduit à la formation de nombreux autres produits d'oxydation obtenus par di-époxydation, oxydation allylique, oxydation d'alcools allyliques, coupure oxydante, etc. (Figure 67). Il est à noter que les conversions, les rendements d'époxydation ainsi que le nombre et la quantité de sous-produits d'oxydation sont comparables que la réaction soit effectuée en conditions silencieuses et ultrasonores.

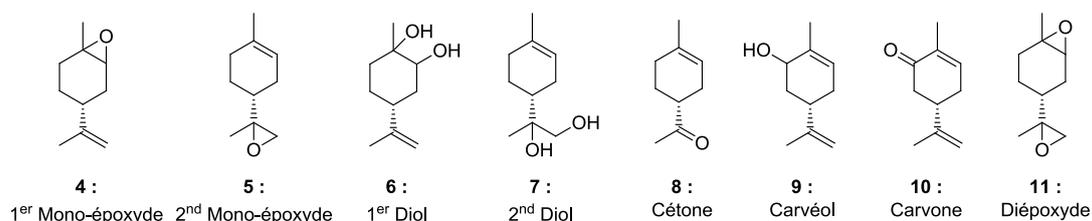


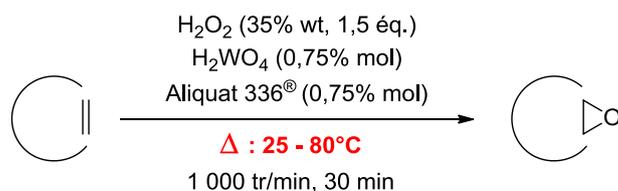
Figure 67 : Produits majoritaires d'oxydation du d-limonène en présence de  $H_2O_2$  et  $H_2WO_4$

L'époxydation du 1-octène est la plus sélective parmi les diverses oléfines étudiées en conditions silencieuses ou ultrasonores avec une sélectivité de près de 50% (Tableau 14, Entrées 7 et 8). Les meilleures conversions et rendement sont d'ailleurs obtenus en conditions silencieuses grâce à une température de réaction de 90 °C atteinte dans le milieu. Néanmoins, après 30 minutes de réaction, la conversion du 1-octène ne dépasse pas 30% et des sous-produits d'isomérisation et de coupure oxydante sont observés.

La réaction conduite sur 8 h permet d'atteindre une conversion de 54% et des rendements en produits de coupure oxydante entre 2 et 13%, au détriment de l'époxyde qui n'est formé qu'à hauteur de 5%.

En conclusion, les conditions mises au point pour l'époxydation du *cis*-cyclooctène sont inefficaces pour l'époxydation sélective d'oléfines mono- et poly-insaturées, plus ou moins encombrées. Ces conditions favorisent même une grande variété de réactions d'oxydation sur les substrats étudiés telles que des oxydations allyliques, des oxydations d'alcools et des coupures oxydantes ; et mènent à une plus grande variété de sous-produits que le cyclooctène. Face à cette faible sélectivité d'époxydation, il n'est donc pas possible de définir la performance de réaction en terme de régiosélectivité.

Afin d'évaluer les limites du système oxydant pour l'époxydation de cycloalcènes, la réaction a été étudiée en présence de deux cyclooléfines de plus courte longueur de chaîne : le **cyclohexène** et le **cyclopentène**. Le cyclohexène constitue une très bonne sonde de sélectivité d'époxydation. En effet, son dérivé époxyde est plus sensible à l'hydrolyse que le cyclooctène et ce cycloalcène est aussi sujet à des réactions d'oxydations allyliques par voie radicalaire dans des conditions classiques d'époxydation.<sup>42,174</sup> Nous avons donc décidé d'étudier l'époxydation des cycloalcènes ci-dessus en conditions silencieuses afin de s'affranchir de toute source de réactions secondaires sur ces substrats et potentiellement induites par les radicaux formés sous ultrasons de hautes fréquences ([Tableau 15](#)).



| Entrée <sup>a</sup> | Oléfine | Température du milieu | Conversion (%) <sup>b</sup> | Rendement (%) <sup>c</sup> | Sous-produits principaux <sup>d</sup>                                                              |
|---------------------|---------|-----------------------|-----------------------------|----------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1                   |         | 25-85 °C              | 99                          | 89                         | 1,2 et 1,4-Cyclooctanediol, 2-hydroxycyclooctanone, 2-cyclooctenone                                |
| 2                   |         | 25-70 °C*             | 75                          | 0 (39**)                   | 2-Hydroxycyclohexanone, acide adipique                                                             |
| 3                   |         | 25-50 °C**            | 48                          | 3 (32**)                   | 2-Hydroxycyclopentanone, acide 4-formyloxybutanoïque, acide 4-oxo butanoïque, acide pentanedioïque |

<sup>a</sup> Volume réactionnel : 50 mL. <sup>b</sup> Conversion basée sur la quantité de réactif transformé. Calculé par étalonnage interne après analyse GC. <sup>c</sup> Rendement en époxyde basé sur l'alcène de départ. Calculé par étalonnage interne après analyse GC. <sup>d</sup> Déterminés par analyse GC/MS, rendements < 2% \* Température limitée par la température d'ébullition des alcènes. \*\*Rendement GC en diols vicinaux.

Tableau 15 : Epoxydation de divers cycloalcènes en conditions silencieuses

Le [Tableau 15](#) montre des résultats d'époxydation très différents en fonction de la taille du cycle des cycloalcènes étudiés. Effectivement, alors que le *cis*-cyclooctène est totalement converti en époxyde en 30 minutes de réaction, les plus petits cycles présentent des conversions inférieures à 75%. Ces résultats sont représentatifs de la très haute réactivité du *cis*-cyclooctène pour l'époxydation comparé aux autres oléfines cycliques. Par ailleurs, sur la fraction de cyclohexène et de cyclopentène convertie, 0% et seulement 3% d'époxyde sont observés respectivement ([Tableau 15, Entrées 2 et 3](#)). Néanmoins, les diols vicinaux correspondants sont formés avec 39% et 32% de rendement pour le cyclohexène et le cyclopentène respectivement ([Tableau 15, Entrées 2 et 3](#)). Les conditions mises au point pour l'époxydation du *cis*-cyclooctène sont ici inadaptées pour éviter l'ouverture en 1,2-diol des époxydes dérivés de plus petites cyclooléfines. En effet, alors qu'un pH acide (pH = 2-3) dû à la présence de  $\text{H}_2\text{WO}_4$  permet de produire sélectivement l'époxyde, ces conditions favorisent l'hydrolyse acide des époxydes du cyclohexène et du cyclopentène. Ces résultats différents s'expliquent notamment par la nature de l'époxyde à résister à l'ouverture par hydrolyse acide<sup>42,172</sup>, contrairement aux époxydes dérivés d'autres oléfines cycliques.

L'analyse des sous-produits d'époxydation des deux oléfines cycliques étudiées montre la formation d'une quantité non négligeable de diols vicinaux et de produits de

coupure oxydante. En effet, les diacides carboxyliques dérivés du cyclohexène et du cyclopentène ainsi que leurs intermédiaires de réaction sont observés en seulement 30 minutes de réaction. Les conditions d'époxydation d'oléfines sous ultrasons apparaissent donc potentiellement intéressantes pour effectuer la coupure oxydante de cyclooléfines dans des conditions respectueuses de l'environnement.

## 7 - Conclusion

Les conditions optimisées dans cette étude s'affranchissent de l'utilisation de solvant organique et mettent en jeu un système oxydant à faible impact environnemental, composé de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, d'acide tungstique, un catalyseur à faible coût et toxicité, et d'Aliquat 336<sup>®</sup>, un CTP largement disponible. Les ultrasons de hautes fréquences ont montré un réel potentiel pour optimiser chacun des paramètres de la réaction conduisant aux meilleurs résultats. Des informations sur la réaction, non accessibles en conditions silencieuses, ont même été collectées au cours de l'optimisation grâce à l'emploi d'ultrasons. En particulier, l'étude a démontré que l'époxydation du *cis*-cyclooctène se déroule *via* un mécanisme non radicalaire, que les deux catalyseurs sont nécessaires en conditions biphasiques et qu'une agitation vigoureuse du milieu à plus de 1 000 tr/min n'est pas nécessaire pour mener aux meilleurs résultats en conditions silencieuses. Le couplage d'un chauffage contrôlé et de l'agitation modérée du milieu apporté par les ultrasons de hautes fréquences est nécessaire à la formation de l'époxyde avec d'excellents rendements et une dégradation limitée, dans des conditions économes en énergie.

L'utilisation de cette méthodologie pour l'époxydation d'autres oléfines cycliques a cependant montré que le système optimisé pour le cyclooctène ne permet pas d'effectuer la réaction de manière sélective sur d'autres substrats. Plus particulièrement, l'époxydation de plus petits cycloalcènes (< C<sub>8</sub>) conduit à de très faibles quantités d'époxyde en faveur de quantités notables de 1,2-diols et en composés issus de la coupure oxydante de la double liaison. Ainsi, la performance du système oxydant composé de catalyseur au tungstène, CTP et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a été étudiée en conditions silencieuses et sous irradiation ultrasonore pour la coupure oxydante de cycloalcènes.

## Résultats et discussions - CHAPITRE V :

### Coupure oxydante de cycloalcènes : paramètres déterminants et limites

|                                                                                                                            |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 1- Coupure oxydante de cycloalcènes à moyenne longueur de chaîne .....                                                     | 158 |
| 1.1 – Choix de la réaction modèle de l'étude .....                                                                         | 158 |
| 1.2 – Etudes préliminaires en conditions silencieuses.....                                                                 | 160 |
| 1.2.1 – Etude de la composition du système catalytique.....                                                                | 160 |
| 1.2.2 – Etude de l'effet de l'ajout d'un acide .....                                                                       | 163 |
| 1.3 - Etudes comparatives en conditions silencieuses et ultrasonores .....                                                 | 165 |
| 1.3.1 – Coupure oxydante du cyclooctène en conditions ultrasonores et silencieuses .....                                   | 165 |
| 1.3.2 – Etude de la coupure oxydante des intermédiaires réactionnels en conditions silencieuses et ultrasonores .....      | 168 |
| 1.4 - Réactions transannulaires.....                                                                                       | 170 |
| 2 – Coupure oxydante de cycloalcènes à courte longueur de chaîne .....                                                     | 173 |
| 2.1 – Choix de la réaction modèle de l'étude .....                                                                         | 173 |
| 2.2 – Etudes préliminaires en conditions silencieuses.....                                                                 | 173 |
| 2.2.1 – Etude de l'impact du volume réactionnel sur les résultats .....                                                    | 173 |
| 2.2.2 – Etude du système catalytique .....                                                                                 | 175 |
| 2.3 – Etudes en conditions ultrasonores.....                                                                               | 176 |
| 2.3.1 – Définition des conditions réactionnelles sous ultrasons de basses fréquences .....                                 | 176 |
| 2.3.2 – Etude de la température d'addition du cyclohexène sous ultrasons.....                                              | 177 |
| 2.3.3 – Etude de l'influence de la charge catalytique .....                                                                | 178 |
| 2.3.4 – Comparaison des résultats en conditions ultrasonores et silencieuses.....                                          | 181 |
| 2.4 – Hypothèse de mécanisme de coupure oxydante de cycloalcènes et de formation des sous-produits .....                   | 182 |
| 2.5 – Utilisation de la méthodologie de coupure oxydante sous ultrasons de basses fréquences pour d'autres substrats ..... | 185 |
| 3 – Conclusion .....                                                                                                       | 187 |

---

## CHAPITRE V : Coupure oxydante de cycloalcènes : paramètres déterminants et limites

---

Les études d'époxydation du *cis*-cyclooctène sous ultrasons de hautes fréquences nous ont permis de proposer un mécanisme non radicalaire dans lequel l'acidité du milieu augmente l'activité du catalyseur. L'étude de la réaction en conditions biphasiques et dans l'acétonitrile a également montré que les meilleurs résultats d'époxydation sont obtenus sans solvant organique et qu'un catalyseur par transfert de phase est nécessaire pour mener la réaction. L'utilisation de cette méthodologie pour l'époxydation de cycloalcènes de plus petite taille a montré que les conditions optimisées permettaient non seulement de former les époxydes correspondants mais également leurs dérivés 1,2-diols à hauteur de 30 à 40% de rendement et d'autres sous-produits issus de la coupure oxydante de la double liaison. Ainsi, nous avons étudié la coupure oxydante de cyclooléfinés en présence d'un système oxydant associant H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, catalyseur au tungstène et CTP. Avec cet objectif, nous avons sélectionné le cyclooctène et le cyclohexène, deux cycles de réactivité très différente, comme substrats modèles.

Les études précédentes ayant montré que le mécanisme d'oxydation est non radicalaire, nous avons étudié la réaction sous ultrasons de basses fréquences pour évaluer le potentiel de leurs effets physiques pour augmenter la surface de contact entre les phases immiscibles et réduire le temps de réaction.

### 1- Coupure oxydante de cycloalcènes à moyenne longueur de chaîne

#### 1.1 - Choix de la réaction modèle de l'étude

Sur la base des travaux de la littérature sur la coupure oxydante de cycloalcènes en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et de sels de tungstène, nous avons choisi d'étudier la réaction en présence du système catalytique proposé par Noyori et coll.<sup>67,112</sup>

Les conditions mises au point sont en effet très avantageuses en terme d'impact environnemental car elles emploient 4,4 équivalents de  $\text{H}_2\text{O}_2$  30%, 1% mol de  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ , 1% mol de  $\text{Oct}_3\text{MeN}^+ \text{HSO}_4^-$  comme CTP en l'absence de solvant. Ces conditions sont d'ailleurs les plus efficaces pour la coupure oxydante de nombreux alcènes cycliques et conduisent à des rendements de 41 à 96% en 8 h de réaction entre 75 et 90 °C. Les réactions effectuées sur 100g de substrats dérivés du cyclohexène conduisent d'ailleurs à des rendements supérieurs à 90%.<sup>67,112</sup>

Le [Chapitre I](#) a montré que la coupure oxydante de cycloalcènes en présence de catalyseurs au tungstène et de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a principalement été étudiée sur le cyclohexène. Le choix de ce substrat modèle pour la réaction est guidé par la volonté d'améliorer les conditions de synthèse de l'acide adipique par coupure oxydante à  $\text{HNO}_3$ . De plus, la haute réactivité du cyclohexène et de ses produits d'oxydation envers  $\text{H}_2\text{O}_2$  est un atout pour étudier l'activité de nouveaux systèmes catalytiques.

Mais alors que les systèmes oxydants à base de tungstène sont particulièrement efficaces pour la coupure oxydante de cycles de 5 et 6 atomes de carbone, ces derniers atteignent leurs limites quand ils sont employés sur des cycles à moyenne longueur de chaîne ( $\text{C}_8 < \text{C}_n < \text{C}_{12}$ ). En effet, les rendements en diacides dérivés d'alcènes cycliques en 8, 10 et 12 carbones sont inférieurs à 30% dans des conditions réactionnelles raisonnables (4,4 équivalents de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et moins de 8 h) et sont de plus en plus faibles à mesure que le cycle s'agrandit.<sup>67,112,137,351</sup> A titre d'exemple, l'acide subérique dérivé du cyclooctène n'est produit qu'à hauteur de 9% après 8 h de réaction dans les conditions exposées par Noyori et coll..<sup>67,112</sup>

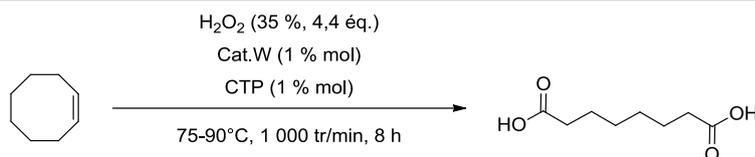
Avec l'objectif d'améliorer les résultats de la littérature, nous avons étudié la coupure oxydante du cyclooctène en conditions biphasiques, en présence de 4,4 équivalents d'eau oxygénée et de 1% mol de catalyseur au tungstène et de CTP respectivement. Différents paramètres réactionnels comme la composition du système catalytique, la température et le temps de réaction ont été étudiés en conditions silencieuses et sous irradiation ultrasonore de basses fréquences.

## 1.2 – Etudes préliminaires en conditions silencieuses

### 1.2.1 – Etude de la composition du système catalytique

L'étude de la coupure oxydante du cyclooctène a tout d'abord été effectuée en présence de différents sels de tungstène et de catalyseurs par transfert de phase. Les catalyseurs par transfert de phase ont été choisis en fonction des conditions requises pour effectuer la réaction : un pH acide et un CTP composé d'un ammonium quaternaire lipophile. L'HydrogénéoSulfate de MéthylTriOctylAmmonium ( $\text{Oct}_3\text{MeN}^+ \text{HSO}_4^-$ , abrégé **HSMTOA**) proposé comme CTP par Noyori et coll.<sup>67,112</sup> est composé d'un cation lipophile et d'un anion très acide de  $\text{pKa} (\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}) = 1,9$ . Néanmoins, bien que ce CTP soit très efficace pour atteindre d'excellents rendements de coupure oxydante, sa synthèse est peu respectueuse de l'environnement. En effet, sa production nécessite l'utilisation de toluène toxique, de quantités non négligeables d'acide sulfurique corrosif et de longs temps de réaction qui impactent le caractère environnemental de la réaction. L'Aliquat 336® précédemment utilisé pour l'époxydation du cyclooctène est majoritairement composé du même cation  $\text{Oct}_3\text{MeN}^+$  que le HSMTOA. Il pourrait ainsi constituer une alternative intéressante à  $\text{Oct}_3\text{MeN}^+ \text{HSO}_4^-$  grâce à sa grande disponibilité et son faible coût. Cependant, l'anion chlorure d'Aliquat 336® ne permet pas d'apporter les protons nécessaires au bon déroulement de la réaction. C'est pourquoi nous avons choisi d'étudier la réaction en présence d'acide tungstique pour atteindre les faibles gammes de pH attendues.

Les résultats de la réaction de coupure oxydante du cyclooctène en fonction de différents sels de tungstène et CTP sont regroupés dans le [Tableau 16](#). Le pH observé au cours de la réaction a également été étudié afin de déterminer l'influence des différentes combinaisons catalyseur au tungstène/CTP sur les résultats.



| Entrée <sup>a</sup> | Cat. W                                              | CTP                                                             | pH <sup>b</sup> | Conversion <sup>c</sup> | Rendement <sup>d</sup> |
|---------------------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|-----------------|-------------------------|------------------------|
| 1                   | Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> .2 H <sub>2</sub> O | Oct <sub>3</sub> MeN <sup>+</sup> HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> | 2               | 100%                    | 10% (15%*)             |
| 2                   | Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> .2 H <sub>2</sub> O | Aliquat 336 <sup>®</sup>                                        | 7               | 100%                    | < 0,5% (22%*)          |
| 3                   | Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> .2 H <sub>2</sub> O | /                                                               | 9               | 15%                     | 0% (0%*)               |
| 4                   | H <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>                      | Aliquat 336 <sup>®</sup>                                        | 3               | > 99%                   | 15% (14%*)             |
| 5                   | H <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>                      | Oct <sub>3</sub> MeN <sup>+</sup> HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> | < 1             | 100%                    | 19% (0%*)              |
| 6                   | H <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>                      | /                                                               | 1               | 100%                    | 14% (0%*)              |

<sup>a</sup> : Cis-cyclooctène (5,5 mmol), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (35%, 4,4 éq.), Cat.W (1% mol), CTP (1% mol), 75-90 °C, 1 000 tr/min, 8 h. <sup>b</sup> : pH de la phase aqueuse au cours de la réaction. <sup>c</sup> : Basée sur la quantité de réactif transformé et calculée par étalonnage interne après analyse GC. <sup>d</sup> : Basé sur le cis-cyclooctène de départ et calculé par étalonnage interne après analyse GC. \*Rendements en époxycyclooctane. Les autres sous-produits quantifiables détectés en GC/MS sont : le 1,2-cyclooctanediol (1-5%), le 1,4-cyclooctanediol (0-2%), les acides heptanedioïque (1-1,5%), hexanedioïque (0,5-4%), pentanedioïque (0-2%) et butanedioïque (0-1,5%) et l'acide 7-oxoheptanoïque (1-2,5%).

Tableau 16 : Coupure oxydante du cyclooctène en conditions silencieuses en fonction de la nature du catalyseur au tungstène et du CTP

La réaction effectuée dans les conditions décrites par Noyori et coll. a conduit à un rendement en acide subérique de 10% comparable aux 9% de rendement publié dans la littérature (Tableau 16, Entrée 1).<sup>67,112</sup> Lorsque le CTP employé dans ces conditions est remplacé par l'Aliquat 336<sup>®</sup>, le pH augmente de 2 à 7 et les résultats de coupure oxydante ne dépassent pas 0,5% (Tableau 16, Entrée 2). En présence de Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, l'acidité de l'anion hydrogénéosulfate du CTP est particulièrement importante car lorsqu'il est remplacé par un anion chlorure, l'augmentation de pH est défavorable à la formation de diacide carboxylique. En l'absence de catalyseur par transfert de phase, un pH de 9 est observé et ni diacide, ni époxycyclooctane ne sont formés (Tableau 16, Entrée 3).

En présence de H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> comme catalyseur et Aliquat 336<sup>®</sup> comme CTP, le pH du milieu est de 3 et le rendement en acide subérique s'élève à 15% (Tableau 16, Entrée 4). Dans ces conditions, le rendement de coupure oxydante est supérieur à celui observé en présence du système Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/Oct<sub>3</sub>MeN<sup>+</sup> HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> (Tableau 16, Entrée 1 et 4). La combinaison H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/Oct<sub>3</sub>MeN<sup>+</sup> HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> permet d'atteindre un pH inférieur à 1 et de doubler la production de diacide carboxylique comparé au système de référence (Tableau 16, Entrée 1) avec 19% de rendement en acide subérique (Tableau 16, Entrée 5).

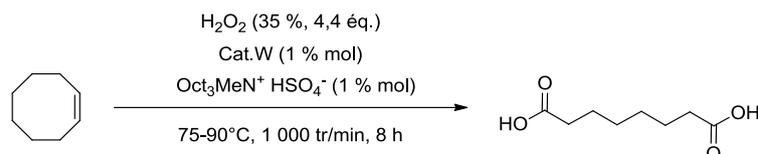
Les conditions d'acidité atteintes conduisent à une amélioration de 4% du rendement en diacide par rapport à celui atteint en associant  $H_2WO_4$  à Aliquat 336® (Tableau 16, Entrées 4 et 5). Ainsi, plus l'acidité du milieu est élevée, plus le rendement en diacide augmente. En l'absence de CTP, le pH est égal à 1 et la réaction conduit à 14% de diacide (Tableau 16, Entrée 6). L'acidité apportée par  $H_2WO_4$  (pH = 1) semble ici suffisante pour que le système catalytique réalise la coupure oxydante du cyclooctène en 8 heures de réaction. Cependant, avec des rendements de coupure oxydante inférieurs à 20%, il n'est pas possible de conclure quant à la nécessité ou non de l'action du CTP. En effet, bien que l'agent de transfert de phase se soit montré indispensable lors de la première étape d'époxydation en moins de 30 minutes, son action est plus difficile à évaluer à partir de faibles rendements obtenus après 8 heures de réaction.

Néanmoins, l'action du CTP sur le pH s'est révélée importante pour la formation de produits de coupure oxydante. Comme l'illustrent les résultats précédents, l'agent de transfert de phase agit non seulement sur la production de diacide carboxylique mais aussi sur la formation du sous-produit majoritaire : l'époxycyclooctane. En effet, de manière intéressante, le diacide carboxylique n'est pas toujours le produit majoritaire puisque l'intermédiaire époxyde est retrouvé à hauteur de 15% selon les conditions. Les différentes combinaisons sel de tungstène/CTP ont permis d'atteindre une grande gamme de pH et montrent qu'à conversion totale, plus la valeur du pH du milieu diminue, plus la production d'époxyde est faible. Ainsi, selon le CTP choisi, la quantité d'époxyde peut être diminuée en favorisant sa réactivité en conditions acides.

Il est intéressant de noter qu'au cours de ces essais, d'autres sous-produits ont été formés en plus faible quantité comme le 1,2-cyclooctanediol issue de l'hydrolyse acide de l'époxyde, mais aussi des diacides à chaîne plus courte constitués de 4 à 7 atomes de carbone et de l'acide 7-oxoheptanoïque. Ces différentes catégories de sous-produits acides ne sont pas spécifiques du cyclooctène puisqu'ils ont aussi été observés dans la littérature pour la coupure oxydante d'autres oléfines cycliques.<sup>67,108,112,126,131</sup> Aucune explication n'a été proposée à ce jour pour expliquer leur formation.

Les excellents rendements de coupure oxydante du cyclohexène de plus de 90% observés dans la littérature en présence d'un système associant  $\text{H}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et  $\text{H}_3\text{PO}_4$ <sup>132</sup> nous ont conduit à étudier l'influence de l'ajout d'acides inorganiques sur les résultats de coupure oxydante du cyclooctène en présence de  $\text{H}_2\text{WO}_4$  et HSMTOA, à des pH inférieurs à 1.

### 1.2.2 - Etude de l'effet de l'ajout d'un acide



| Entrée <sup>a</sup> | Cat. W                                  | Acide                              | Conversion <sup>b</sup> | Rendement <sup>c</sup> |
|---------------------|-----------------------------------------|------------------------------------|-------------------------|------------------------|
| 1                   | $\text{H}_2\text{WO}_4$                 | /                                  | 100%                    | 19%                    |
| 2                   | $\text{H}_2\text{WO}_4$                 | $\text{H}_2\text{SO}_4^{\text{d}}$ | 100%                    | 8%                     |
| 3                   | $\text{H}_2\text{WO}_4$                 | $\text{H}_3\text{PO}_4^{\text{e}}$ | 100%                    | 17%                    |
| 4                   | $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ | /                                  | 100%                    | 22%                    |

<sup>a</sup> : *Cis*-cyclooctène (5,5 mmol),  $\text{H}_2\text{O}_2$  (35%, 4,4 éq.),  $\text{Oct}_3\text{MeN}^+ \text{HSO}_4^-$  (1% mol), Cat. W (1% mol), 75-90 °C, 1 000 tr/min, 8 h. Le pH de la phase aqueuse est inférieur à 1 tout au long de la réaction, quelles que soient les conditions. <sup>b</sup> : Basée sur la quantité de réactif transformé et calculée par étalonnage interne après analyse GC. <sup>c</sup> : Basé sur le *cis*-cyclooctène de départ et calculé par étalonnage interne après analyse GC. Les sous-produits quantifiables détectés en GC/MS sont : le 1,2-cyclooctanediol (0-4%), le 1,4-cyclooctanediol (0-1%), les acides heptanedioïque (<0,5-1%), hexanedioïque (3-4%), pentanedioïque (0-1%) et butanedioïque (<0,5%) et l'acide 7-oxoheptanoïque (0,5-2%). <sup>d</sup> : Introduit à 10% mol <sup>e</sup> : Introduit à 1% mol.

Tableau 17 : Coupure oxydante du cyclooctène, étude du catalyseur au tungstène et de l'effet de l'ajout d'acides inorganiques

Pour cette étude, l'acide sulfurique a tout d'abord été choisi car son premier pKa est inférieur à 0 ( $\text{pKa}(\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HSO}_4^-) = -3$ ). 10% molaire d'acide sulfurique ont ainsi été introduits pour assurer les différentes étapes acido-catalysées la réaction. Dans ces conditions opératoires, le rendement en acide subérique diminue de 19 à 8% par rapport à l'essai sans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Tableau 17, Entrées 1 et 2).

L'acide phosphorique a alors été étudié en raison de son premier pKa proche de celui de l'ion hydrogénéosulfate de HSMTOA ( $\text{pKa}(\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 2,2$ ) mais aussi par sa capacité à former des espèces catalytiquement actives telles que le complexe de Venturello  $\{[\text{PO}_4[\text{W}(\text{O})(\text{O}_2)_2]_4]^{3-}$  par réaction avec  $\text{H}_2\text{WO}_4$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$ .<sup>65</sup>

Lorsque la réaction est effectuée en présence de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , les rendements de coupure oxydante sont comparables à ceux obtenus en présence du système catalytique  $\text{H}_2\text{WO}_4/\text{HSMTOA}$  seul (Tableau 17, Entrées 1 et 3).

La réaction a également été effectuée en associant HSMTOA à l'acide tungstophosphorique ( $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ) qui permet également d'acidifier le milieu et de former des espèces catalytiquement actives telles que  $\{\text{PO}_4[\text{W}(\text{O})(\text{O}_2)_2]_4\}^{3-}$ . La réaction effectuée avec  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  conduit à un rendement de 22% comparable à celui obtenu en présence de  $\text{H}_2\text{WO}_4$  et  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (Tableau 17, Entrées 3 et 4), et  $\text{H}_2\text{WO}_4$  seul (Tableau 17, Entrée 1).

Ces résultats montrent que l'ajout d'acide inorganique au système  $\text{H}_2\text{WO}_4/\text{HSMTOA}$  n'améliore pas significativement les résultats et les diminue dans certains cas.

En présence de  $\text{H}_2\text{WO}_4$  seul ou de sels précurseurs de polyoxotungstophosphates tels que  $\text{H}_2\text{WO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$  ou  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ , les rendements en acide subérique sont comparables. Cela laisse alors suggérer que les espèces isopolyoxoanioniques formées par réaction entre  $\text{H}_2\text{WO}_4$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$  telles que  $[\text{W}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4]^{2-}$  sont aussi actives que les espèces hétéropolyoxoanioniques dérivées de  $\text{H}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$  telles que  $\{\text{PO}_4[\text{W}(\text{O})(\text{O}_2)_2]_4\}^{3-}$  dans le cadre de cette réaction.

Ainsi, le système catalytique associant  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{WO}_4/\text{HSMTOA}$  est le plus performant pour la coupure oxydante du cyclooctène et conduit à une conversion totale du cyclooctène et un rendement de 19% en acide subérique.

Nous nous sommes ensuite intéressés à étudier les effets des ultrasons de basses fréquences sur le temps et le rendement de réaction.

---

### 1.3 - Etudes comparatives en conditions silencieuses et ultrasonores

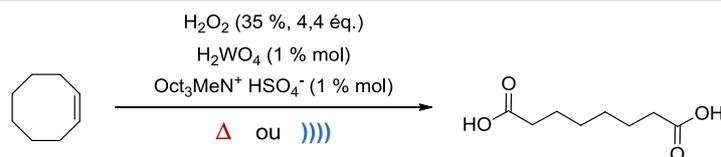
#### 1.3.1 - Coupure oxydante du cyclooctène en conditions ultrasonores et silencieuses

Pour l'étude de cette réaction biphasique sous ultrasons, une sonde ultrasonore de 20 kHz a été sélectionnée pour bénéficier des effets physiques (micro-jets, ondes de choc, jets de liquides violents) associés aux basses fréquences ultrasonores (20 - 80 kHz). En effet, les études de coupures oxydantes menées sous ultrasons de basses fréquences ont montré que la fine émulsification du milieu biphasique obtenue dans ces conditions permet de réduire considérablement le temps de la réaction comparé aux conditions silencieuses ([Chapitre III](#)). Par ailleurs, dans le chapitre précédent, nous avons montré que les effets chimiques des ultrasons n'avaient aucun impact sur la première étape d'époxydation en conditions biphasiques.

Les réactions ont ainsi été réalisées avec une sonde équipée d'une micro-pointe conique de 3 mm permettant d'atteindre de hautes intensités ultrasonores de l'ordre de 30 à 65 W.cm<sup>-2</sup> et permettant de mélanger efficacement les phases non miscibles. Afin de minimiser la consommation énergétique et rendre le procédé plus compétitif, les études sous ultrasons ont été menées en 1 h maximum. Au-delà, les conditions silencieuses sont plus intéressantes du point de vue de la consommation énergétique ([Annexe 3](#)).

Les résultats de coupure oxydante du cyclooctène en acide subérique en conditions silencieuses et ultrasonores sont regroupés dans le [Tableau 18](#).

Afin d'être comparable aux résultats obtenus sous ultrasons, la coupure oxydante du cyclooctène a tout d'abord été étudiée en 1 h en conditions silencieuses. Pour que l'expérience soit semblable à celle réalisée en 8 h de réaction, le milieu réactionnel a été porté directement à 90 °C et agité 1 h à cette température.



| Entrée <sup>a</sup> | Type d'activation <sup>b</sup> | Vitesse/Puissance                                   | Température | Temps   | Conversion <sup>c</sup> | Rendement <sup>d</sup> |
|---------------------|--------------------------------|-----------------------------------------------------|-------------|---------|-------------------------|------------------------|
| 1                   | $\Delta$                       | 1 000 tr/min                                        | 75-90 °C    | 480 min | 100%                    | 19% (0%*)              |
| 2                   | $\Delta$                       | 1 000 tr/min                                        | 90 °C       | 60 min  | 100%                    | 9% (2%*)               |
| 3                   | )))                            | $P_{\text{acous.vol}} = 0,67$<br>$\text{W.mL}^{-1}$ | 25-80 °C    | 60 min  | 100%                    | 8% (10%*)              |
| 4                   | )))                            | $P_{\text{acous.vol}} = 0,67$<br>$\text{W.mL}^{-1}$ | 25-80 °C    | 60 min  | 46%                     | 0% (4%*) <sup>e</sup>  |
| 5                   | )))                            | $P_{\text{acous.vol}} = 1$<br>$\text{W.mL}^{-1}$    | 25-80 °C    | 60 min  | 100%                    | 15% (5%*)              |
| 6                   | )))                            | $P_{\text{acous.vol}} = 1,5$<br>$\text{W.mL}^{-1}$  | 25-90 °C    | 60 min  | 100%                    | 7% (2%)                |

<sup>a</sup> : Cis-cyclooctène (5,5 mmol),  $\text{H}_2\text{O}_2$  (35%, 4,4 éq.),  $\text{H}_2\text{WO}_4$  (1% mol),  $\text{Oct}_3\text{MeN}^+ \text{HSO}_4^-$  (1% mol). <sup>b</sup> :  $\Delta$  = Agitation magnétique et chauffage, ))) : Ultrasons de basses fréquences (20 kHz). <sup>c</sup> : Basée sur la quantité de réactif transformé et calculée par étalonnage interne après analyse GC. <sup>d</sup> : Basé sur le cis-cyclooctène de départ et calculé par étalonnage interne après analyse GC. \* Rendements en époxycyclooctane. Les autres sous-produits quantifiables détectés en GC/MS sont : le 1,2-cyclooctanediol (0-4%), le 1,4-cyclooctanediol (0-3%), les acides heptanedioïque (0,5-3%), hexanedioïque (0-4%), pentanedioïque (0-1%) et butanedioïque (<0,5%) et l'acide 7-oxoheptanoïque (0-2%). <sup>e</sup> : Réaction effectuée sans CTP.

Tableau 18 : Résultats de coupure oxydante du cyclooctène sous agitation magnétique et sous ultrasons

Après une heure d'agitation, la réaction conduit à 9% d'acide subérique, soit près de la moitié du rendement obtenu en 8 h de réaction lorsque la température est augmentée progressivement (Tableau 18, Entrées 1 et 2). De plus, le cyclooctène est totalement consommé dans la première heure de réaction. Ces résultats montrent que la réaction nécessite plus d'une heure en conditions silencieuses pour atteindre son rendement maximal de 19% (Tableau 18, Entrée 1).

La coupure oxydante a ensuite été étudiée en 1 h sous ultrasons de basses fréquences en faisant varier la puissance acoustique volumique. A la plus faible puissance acoustique volumique délivrable par l'appareil ( $0,67 \text{ W.mL}^{-1}$ ), le rendement en diacide carboxylique obtenu en une heure d'irradiation ultrasonore est similaire à celui obtenu en une heure en conditions silencieuses avec 8% d'acide subérique formés (Tableau 18, Entrées 2 et 3). Parallèlement, 10% d'époxyde sont obtenus sous ultrasons contre seulement 2% en conditions silencieuses.

---

Globalement, les ultrasons favorisent ainsi l'oxydation du cyclooctène avec un rendement total en acide et époxyde de 18% sous ultrasons contre 10% en conditions silencieuses.

La réaction a ensuite été réalisée dans des conditions similaires mais sans catalyseur par transfert de phase. Dans ces conditions, seulement 46% du cyclooctène est converti et seulement 4% d'époxyde sont formés, sans production d'acide subérique (Tableau 18, Entrée 4). Ces résultats montrent donc que l'action physique des ultrasons de basses fréquences ne permet pas de remplacer l'action chimique du CTP qui consiste à s'associer électrostatiquement au catalyseur au tungstène et lui permettre d'oxyder le substrat en phase organique<sup>67,135</sup>.

L'étude sous ultrasons s'est poursuivie à des puissances acoustiques volumiques de 0,67 à 1,5 W.mL<sup>-1</sup> (Tableau 18, Entrées 3, 5 et 6). Dans ces conditions, le rendement maximum de coupure oxydante du cyclooctène est atteint à 1 W.mL<sup>-1</sup> avec 15% d'acide subérique formés (Tableau 18, Entrée 5). Comme précédemment, la production totale de diacide et d'époxyde sous ultrasons est supérieure à celle observée en 1 h en conditions silencieuses avec des rendements totaux 20%.

Malheureusement, malgré une oxydation du cyclooctène favorisée en seulement 1 h sous ultrasons, les rendements de coupure oxydante du cyclooctène ne dépassent pas les 20%. Ainsi, la réaction ne semble pas être limitée par le transfert de masse des espèces en conditions biphasiques.

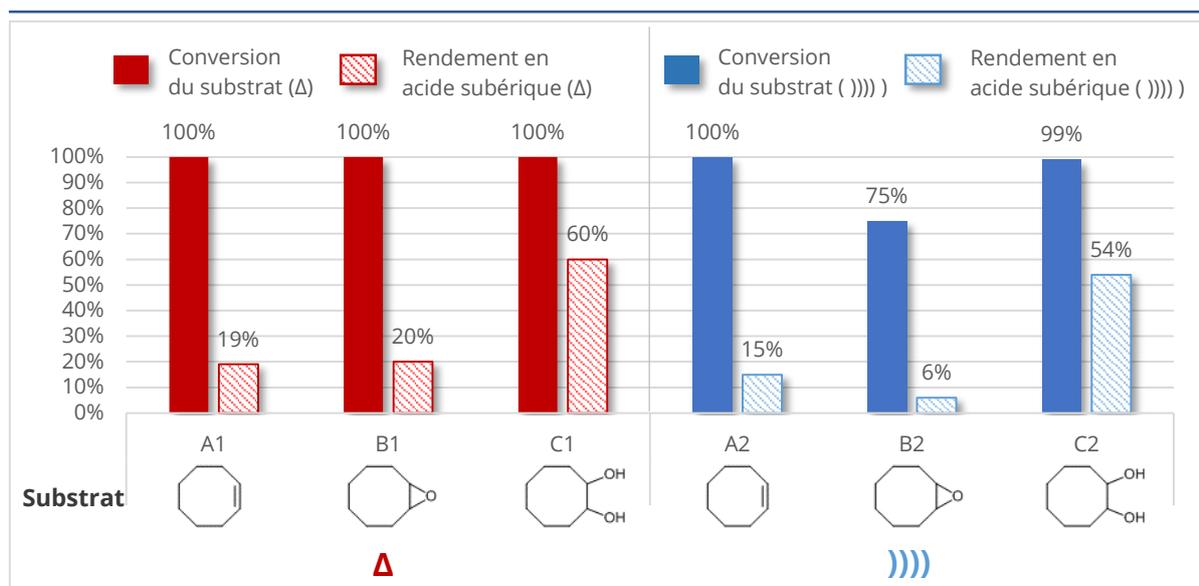
Dans le cadre du mécanisme de coupure oxydante de cycloalcènes en conditions silencieuses, plusieurs auteurs de la littérature décrivent que l'hydrolyse acide de l'époxyde constitue l'étape cinétiquement limitante de la réaction.<sup>107,112,126</sup> Afin de confirmer cette observation, la coupure oxydante du cyclooctène a été étudiée en conditions silencieuses et sous irradiation ultrasonore sur les deux premiers composés intermédiaires de la réaction.

---

### 1.3.2 – Etude de la coupure oxydante des intermédiaires réactionnels en conditions silencieuses et ultrasonores

Pour déterminer l'étape de la réaction qui limite la formation d'acide subérique, la coupure oxydante a été étudiée à partir des deux premiers intermédiaires de la réaction : l'époxycyclooctane et le 1,2-cyclooctanediol. Pour effectuer la réaction sur ces substrats, les paramètres de réaction ont été ajustés par rapport au cyclooctène. Trois équivalents d'oxydants étant nécessaires pour former le diacide carboxylique à partir de l'époxyde ou du diol, 3,3 équivalents d'eau oxygénée ont été utilisés pour effectuer la réaction sur ces substrats et prévenir de la décomposition de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. De plus, le 1,2-cyclooctanediol étant soluble en phase aqueuse, la coupure oxydante a pu être réalisée en phase homogène et en l'absence de CTP.

La formation d'acide subérique à partir de ces substrats a été étudiée en conditions silencieuses en 8 h de réaction pour déterminer la source des faibles rendements obtenus dans des temps de réaction classiques (Figure 68, A1, B1, C1).<sup>67,112</sup> Dans ces conditions, la réaction effectuée à partir de l'époxycyclooctane conduit à un rendement en acide subérique de 20%, comparable à celui obtenu à partir du *cis*-cyclooctène (Figure 68, A1 et B1). Cependant, lorsque la réaction est effectuée à partir du 1,2-cyclooctanediol, le rendement en diacide carboxylique atteint 60% (Figure 68, C1). Ces résultats confirment donc que l'ouverture de l'intermédiaire époxyde est bien l'étape limitante dans le processus de coupure oxydante.



**Conditions générales :** Substrat (5,5 mmol), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (35%, 3,3-4,4 éq.), H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> (1% mol), Oct<sub>3</sub>MeN<sup>+</sup> HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> (0-1% mol). **Conditions « A » (Cyclooctène) :** H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (4,4 éq.) et Oct<sub>3</sub>MeN<sup>+</sup> HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> (1% mol). **Conditions « B » (Époxycyclooctane) :** H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (3,3 éq.) et Oct<sub>3</sub>MeN<sup>+</sup> HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> (1% mol). **Conditions « C » (1,2-Cyclooctanediol) :** H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (3,3 éq.). **Conditions « 1 » (Δ) :** 75-90 °C, 1 000 tr/min, 8 h. **Conditions « 2 » ( ))) ) :** f = 20 kHz, P<sub>acous.vol</sub> = 1 W.mL<sup>-1</sup>, 25-80 °C, 1 h. Conversions basées sur la quantité de réactif transformé et rendements basés sur le cis-cyclooctène de départ. Résultats déterminés par étalonnage interne après analyse GC. Les autres sous-produits quantifiables détectés en GC/MS sont : le 1,2-cyclooctanediol (1-5%), le 1,4-cyclooctanediol (0,5-3%), les acides heptanedioïque (0,5-1%), hexanedioïque (<0-2%), pentanedioïque (0-0,5%) et butanedioïque (<0,5%) et l'acide 7-oxoheptanoïque (0,5-2%).

Figure 68 : Coupure oxydante du cyclooctène et de ses dérivés époxyde et 1,2-diol, sous agitation magnétique et sous ultrasons

Ces expériences ont ensuite été réalisées en 1 h sous ultrasons de basses fréquences à une puissance acoustique de 1 W.mL<sup>-1</sup> (Figure 68, A2, B2, C2). De manière très intéressante, les tendances observées en conditions silencieuses sont similaires à celles observées en conditions ultrasonores. En effet, le rendement en acide subérique obtenu à partir du cyclooctène sous ultrasons en 1 h est comparable à celui obtenu en 8 h en conditions silencieuses (Figure 68, A1 et A2). Après 1 h d'irradiation ultrasonore, l'époxycyclooctane n'est converti qu'à 75% et produit 6% d'acide subérique contre 20% après 8 h en conditions silencieuses (Figure 68, B1 et B2). A nouveau, la production d'acide subérique est la plus élevée lorsque la réaction est effectuée à partir du 1,2-cyclooctanediol avec un rendement de 54% après 1 h sous ultrasons comparable aux 60% obtenus sous agitation et chauffage en 8 h (Figure 68, C1 et C2). Ces résultats montrent que, dans ces conditions, les effets physiques des ultrasons de basses fréquences ne peuvent pas surmonter la limitation d'ordre chimique liée à l'ouverture de l'époxycyclooctane.

Dans la littérature, Noyori et coll.<sup>67,112</sup> ont attribué le faible rendement de 9% de coupure oxydante du cyclooctène à la résistance de l'époxyde à l'ouverture par hydrolyse. La présence de réactions parasites sur l'époxyde appelées réactions transannulaires a été cependant proposée pour la première fois par Venturello et coll.<sup>108,352</sup> comme source réelle des faibles rendements de coupure oxydante du cyclooctène.

#### 1.4 - Réactions transannulaires

Les réactions transannulaires dans les composés organiques cycliques sont décrits par Arthur C. Cope comme « la formation d'une liaison complète entre des atomes situés sur des faces opposées du cycle » ou comme « des réactions ayant lieu sur un atome activé seulement par la proximité spatiale avec un groupe fonctionnel situé de l'autre côté du cycle ».<sup>352</sup> Ces réactions particulières ont été largement étudiées par Cope et coll. pour des cycles de 7 et 8 atomes de carbone<sup>352-355</sup> et par Prelog et coll. pour des cycles à 10 atomes de carbone<sup>356</sup>.

Dans le cadre de la coupure oxydante de cycles à moyenne longueur de chaîne (8 à 12 atomes de carbone), les faibles résultats observés sont expliqués par la présence de réactions parasites ayant lieu sur l'intermédiaire époxyde. Cette observation a été notamment mise en évidence par Cope au cours de l'étude de la dihydroxylation du cyclooctène par l'acide performique. En effet, l'hydrolyse des formates produits conduit au *trans*-1,2-cyclooctanediol en présence de quantités non négligeables de 1,4-*cis*-cyclooctanediol non désiré (Figure 69).<sup>352,353</sup> La formation de près de 30% de ce sous-produit est attribuée à la réactivité particulière de l'intermédiaire époxyde au cours de sa formolyse. En effet, la structure tridimensionnelle de l'époxy-cyclooctane est responsable de la proximité spatiale entre des atomes d'hydrogènes non adjacents et le cycle de l'époxyde. Plus particulièrement, la présence d'atomes d'hydrogène proches du cycle oxirane peut expliquer leur réaction directe sur l'époxyde principalement via un shift d'hydrure 1,5 induite par l'addition du solvant en position C<sub>6</sub> (Figure 69). Cette tendance est notamment accentuée par l'acidité du solvant : plus celui-ci est acide, moins il est nucléophile et plus il favorise la migration de l'ion hydrure par addition.<sup>352</sup>

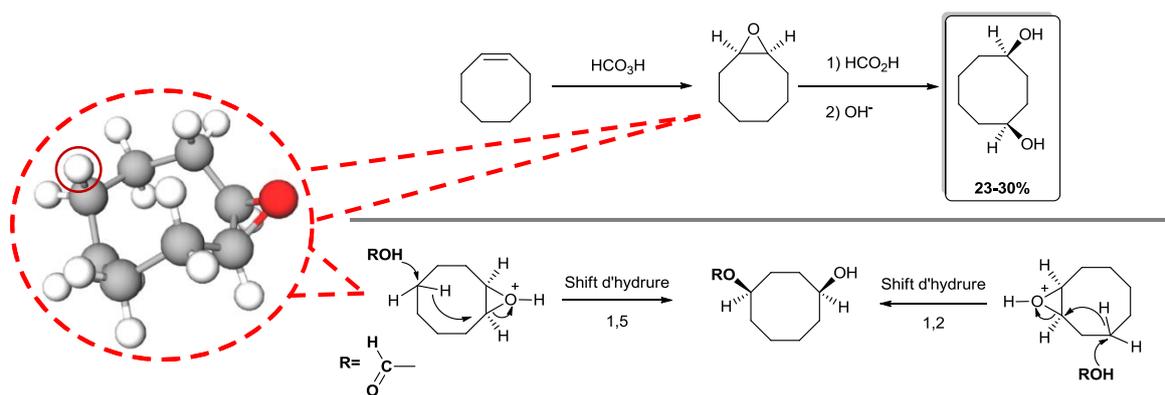


Figure 69 : A gauche : Structure tridimensionnelle de la molécule de 1,2-époxyoctane (l'atome d'hydrogène stériquement adjacent au cycle oxirane est encerclé en rouge). A droite : Formation du *cis*-1,4-cyclooctanediol au cours de la formolyse de l'époxyoctane (en haut) et mécanismes des réactions transannulaires associées par shift 1,3 et 1,5 d'hydrures (en bas) (Adaptés des Réfs 352,353)

Ainsi, lors de la coupure oxydante du cyclooctène, la formation importante de l'intermédiaire 1,4-diol empêche de poursuivre le mécanisme de la réaction en conduisant à la production de sous-produits non désirés (Figure 70). Jusqu'à 3% de ce sous-produit ont d'ailleurs été identifiés au cours des différents essais de coupure oxydante en conditions silencieuses et ultrasonores (Tableau 16 à Tableau 18 et Figure 68). De plus, les essais menés à des pH inférieurs ou égaux à 1 montrent que l'intermédiaire époxyde est totalement converti et que la quantité de diacide carboxylique obtenue est comparable (Tableau 16). Ces résultats montrent qu'en conditions acides, bien que l'activité du catalyseur au tungstène et le pouvoir oxydant de  $\text{H}_2\text{O}_2$  augmentent (Chapitre I, Equation 3 et 4), l'apparition de réactions transannulaires à partir de l'époxyoctane est favorisée. Des essais avec addition goutte à goutte du substrat ont même révélé la présence de 1,4-dione provenant de l'oxydation des deux fonctions hydroxyles du 1,4-diol par  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

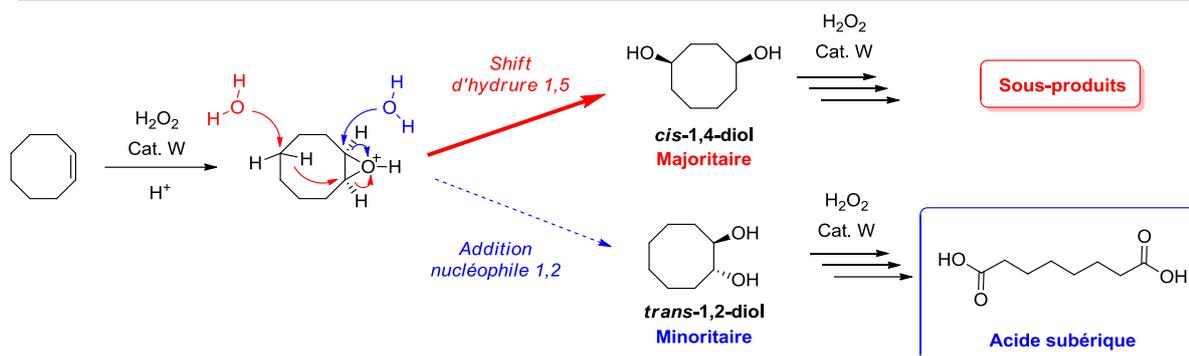


Figure 70 : Mécanisme de formation des sous-produits de coupure oxydante du *cis*-cyclooctène en présence de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et de catalyseur au tungstène

Ainsi, bien qu'ils soient efficaces pour la coupure oxydante de nombreux alcènes cycliques à courte longueur de chaîne, les systèmes oxydants à base d'eau oxygénée et de catalyseurs au tungstène le sont beaucoup moins lorsqu'ils sont utilisés sur des cyclooléfines de moyenne longueur de chaîne. En conditions biphasiques, les ultrasons n'ayant aucun impact sur le mécanisme de réaction, ne permettent pas d'améliorer les résultats obtenus en conditions silencieuses (Tableau 18 et Figure 68). Pour mener à bien la coupure oxydante des cycloalcènes à moyenne longueur de chaîne, une solution serait alors d'éviter la formation de leurs dérivés époxydes. Actuellement, les seuls systèmes ne conduisant pas à la formation d'époxyde sont à base de catalyseurs au ruthénium et à l'osmium en association avec des iodates ou des hydrogénopersulfates. En effet ces systèmes catalytiques forment un intermédiaire ester cyclique peroxométallate avec l'oléfine qui conduit directement à son dérivé *cis*-1,2-diol. En présence de ces systèmes, des rendements de coupure oxydante supérieurs à 80% sont observés en moins de 3 h de réaction à température ambiante (Figure 71).<sup>303,357</sup>

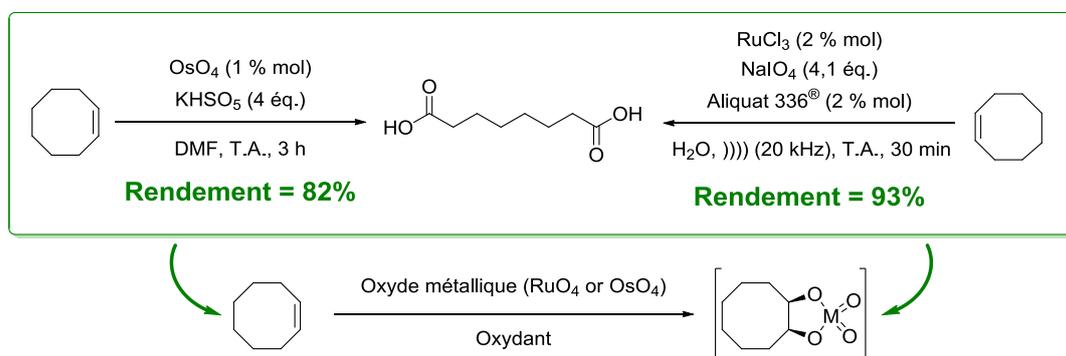


Figure 71 : Coupure oxydante du cyclooctène en présence de systèmes oxydants à base de ruthénium et d'osmium<sup>303,357</sup>

Malgré leur efficacité, ces systèmes oxydants impliquent de passer par un intermédiaire tétraoxyde hautement toxique et les oxydants utilisés sont corrosifs et génèrent des quantités stœchiométriques de sous-produits à traiter.

Ces résultats nous ont amenés à poursuivre l'étude avec le cyclohexène comme substrat modèle dans l'objectif de développer une méthodologie éco-compatible de coupure oxydante de cycloalcènes sous ultrasons.

## 2 - Coupure oxydante de cycloalcènes à courte longueur de chaîne

### 2.1 - Choix de la réaction modèle de l'étude

Les conditions réactionnelles développées par Noyori et coll.<sup>67,112</sup> pour la coupure oxydante du cyclohexène en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et de Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> sont les plus intéressantes en terme de chimie verte. En effet, la réaction effectuée à partir de 100 g de substrat permet de produire l'acide adipique à 93% de rendement en 8 h de réaction entre 75 et 90 °C en l'absence de solvant (Figure 72).

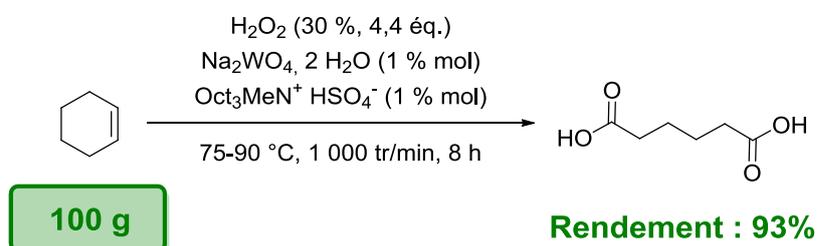


Figure 72 : Coupure oxydante du cyclohexène en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> et Oct<sub>3</sub>MeN<sup>+</sup> HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> <sup>67,112</sup>

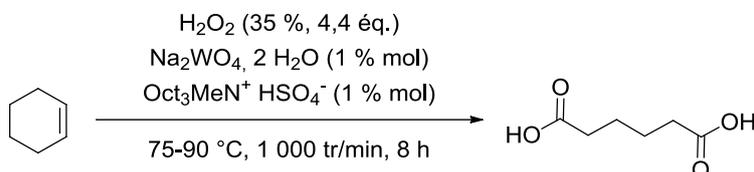
Nous nous sommes donc basés sur ces conditions afin d'étudier la réaction en conditions silencieuses et sous ultrasons de basses fréquences.

### 2.2 - Etudes préliminaires en conditions silencieuses

#### 2.2.1 - Etude de l'impact du volume réactionnel sur les résultats

Dans l'objectif d'étudier la réaction sous ultrasons, la réaction a tout d'abord été effectuée en conditions silencieuses sur 3 et 8 mL, volumes correspondants aux volumes réactionnels des réacteurs ultrasonores du laboratoire (Annexe 5).

Les résultats observés avec ces faibles volumes ont été comparés à ceux obtenus sur 600mL dans les conditions décrites dans la publication de référence.<sup>67,112</sup> Les résultats obtenus sont regroupés dans le [Tableau 19](#).



| Entrée <sup>a</sup> | Volume | Conversion <sup>b</sup> | Rendement <sup>c</sup> |
|---------------------|--------|-------------------------|------------------------|
| 1                   | 600 mL | 100% <sup>d</sup>       | 93% <sup>d</sup>       |
| 2                   | 600 mL | 100%                    | 83%                    |
| 3                   | 8 mL   | 100%                    | 47%                    |
| 4                   | 3 mL   | 89%                     | 39%                    |

<sup>a</sup> : Cyclohexène,  $\text{H}_2\text{O}_2$  (35%, 4,4 éq.),  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  (1% mol),  $\text{Oct}_3\text{MeN}^+ \text{HSO}_4^-$  (1% mol), 75-90 °C, 1 000 tr/min, 8 h. <sup>b</sup> : Basée sur la quantité de réactif transformé et calculée par étalonnage interne après analyse GC. <sup>c</sup> : Basé sur le cyclohexène de départ et calculé par étalonnage interne après analyse GC. Sous-produits détectés en GC/MS : 1,2-cyclohexanediol (1-4%), 2-hydroxycyclohexanone (0,5-1%), 5-hydroxy acide pentanoïque (< 0,5%), 5-oxo acide pentanoïque (< 0,5%), acide pentanedioïque (3-4,5%), acide butanedioïque (< 0,5%) <sup>d</sup> : Résultats GC donnés dans la publication de référence.<sup>67,112</sup>

**Tableau 19 : Coupure oxydante du cyclohexène en présence de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  et  $\text{Oct}_3\text{MeN}^+ \text{HSO}_4^-$  à différents volumes réactionnels en conditions silencieuses**

Lorsque la réaction est effectuée dans les conditions décrites par Noyori et coll. sur 600 mL, la coupure oxydante du cyclohexène mène à 83% de rendement en acide adipique ([Tableau 19, Entrée 2](#)). Le rendement plus faible de 10% comparé à celui décrit par les auteurs ([Tableau 19, Entrée 1](#)) peut être expliqué par la formation de 1,2-diol, d'acide 5-oxopentanoïque, d'acide glutarique et succinique entre 0,5 et 4,5% de rendement. La formation des acides 5-oxopentanoïque et succinique non observés dans la publication de référence n'est cependant pas expliquée.

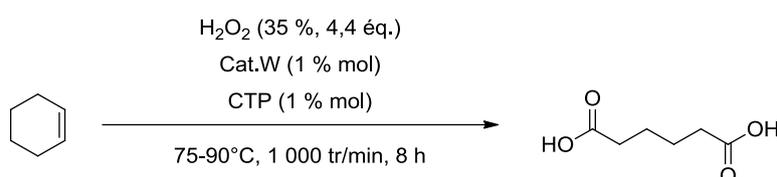
Lorsque le volume réactionnel est ramené de 600 mL à 8 mL et 3 mL, le rendement en acide adipique diminue de 83% à 47% et 39% respectivement ([Tableau 19, Entrées 2, 3, 4](#)). La formation des mêmes sous-produits que précédemment et dans des proportions semblables ne conduit pas à un bilan matière acceptable. Les rendements et sélectivités de coupure oxydante inférieurs à 50% observés sur des volumes réactionnels de moins de 10 mL peuvent être expliqués par une perte de cyclohexène par volatilisation au cours des 8 h de réaction.

En effet, malgré les précautions prises au niveau expérimental, la fraction de cyclohexène perdue par volatilisation par rapport à la quantité introduite est plus importante sur des volumes inférieurs à 10 mL que sur un volume de 600 mL. Cette perte par volatilisation pourrait ainsi limiter la quantité de cyclohexène disponible pour la réaction menant ainsi à de plus faibles rendements en diacides carboxyliques.

Malgré des rendements de coupure oxydante inférieurs à 50% observés pour des volumes réactionnels inférieurs à 10 mL, un volume de 8 mL a été sélectionné comme volume de référence pour les essais sous ultrasons. Dans ces conditions, la composition du système oxydant a rapidement été étudiée afin d'évaluer la performance du système  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  / HSMTOA de la publication de référence.

### 2.2.2 - Etude du système catalytique

Dans cette étude, les résultats obtenus avec le système  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ /HSMTOA ont été comparés à ceux obtenus avec les systèmes  $\text{H}_2\text{WO}_4$ /Aliquat 336<sup>®</sup> et  $\text{H}_2\text{WO}_4$ /HMSOTA (Tableau 20) ayant conduit aux meilleurs rendements d'époxydation et de coupure oxydante du cyclooctène sous ultrasons.



| Entrée <sup>a</sup> | Cat. W                                              | CTP                                       | pH <sup>b</sup> | Conversion <sup>c</sup> | Rendement <sup>d</sup> |
|---------------------|-----------------------------------------------------|-------------------------------------------|-----------------|-------------------------|------------------------|
| 1                   | $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ | $\text{Oct}_3\text{MeN}^+ \text{HSO}_4^-$ | 2               | 100%                    | 47% (4%*)              |
| 2                   | $\text{H}_2\text{WO}_4$                             | Aliquat 336 <sup>®</sup>                  | 3               | 100%                    | 59% (15%*)             |
| 3                   | $\text{H}_2\text{WO}_4$                             | $\text{Oct}_3\text{MeN}^+ \text{HSO}_4^-$ | < 1             | 100%                    | 45% (5%*)              |

<sup>a</sup> : Cyclohexène (16,5 mmol),  $\text{H}_2\text{O}_2$  (35%, 4,4 éq.), Cat.W (1% mol), CTP (1% mol), 75-90 °C, 1 000 tr/min, 8 h. <sup>b</sup> : pH de la phase aqueuse au cours de la réaction. <sup>c</sup> : Basée sur la quantité de réactif transformé et calculée par étalonnage interne après analyse GC. <sup>d</sup> : Basé sur le cyclohexène de départ et calculé par étalonnage interne après analyse GC. \*Rendement en 1,2-cyclohexanediol. Sous-produits détectés en GC/MS: 2-hydroxycyclohexanone (< 0,5%), 5-hydroxy acide pentanoïque (0-0,5%), 5-oxo acide pentanoïque (< 0,5%), acide pentanedioïque (0,5-3%).

Tableau 20 : Coupure oxydante du cyclohexène en présence de différents systèmes catalytiques en conditions silencieuses

Parmi les 3 systèmes catalytiques étudiés, la combinaison d'acide tungstique et d'Aliquat 336® conduit à la production d'acide adipique la plus élevée avec 59% de rendement. Par ailleurs, l'emploi d'Aliquat 336® comme CTP est intéressant car ce composé est non seulement peu coûteux mais il permet également de substituer l'utilisation de HSMTOA dont la synthèse est peu respectueuse de l'environnement.<sup>330</sup>

Contrairement aux résultats précédemment obtenus pour la coupure oxydante du cyclooctène, un pH < 1 atteint en présence de HSMTOA ne permet pas d'augmenter les rendements de coupure oxydante.

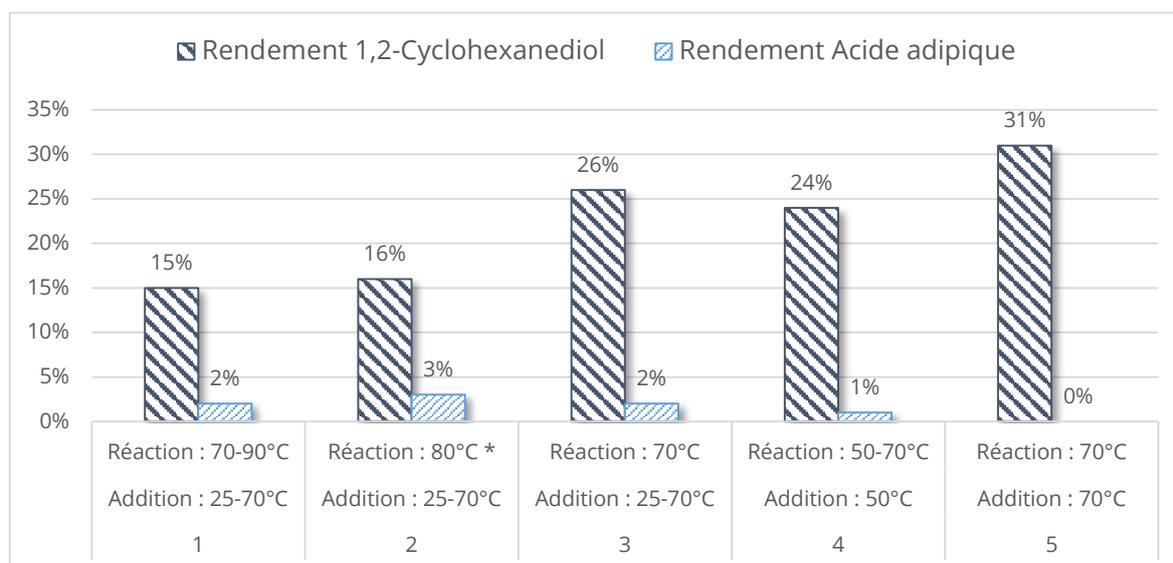
Les résultats obtenus en présence de H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> et d'Aliquat 336® en conditions silencieuses nous ont amenés à étudier la réaction sous ultrasons de basses fréquences en présence de ce système.

## 2.3 - Etudes en conditions ultrasonores

### 2.3.1 - Définition des conditions réactionnelles sous ultrasons de basses fréquences

Afin d'éviter la volatilisation du cyclohexène sous irradiation ultrasonore, celui-ci a été additionné goutte à goutte dans le milieu réactionnel en 15 minutes. Dans ces conditions, la formation de diacide carboxylique reste néanmoins faible avec 2% de rendement, mais le rendement en 1,2-cyclohexanediol atteint 15% contre 2% lorsque le cyclohexène est introduit en une seule fois. Afin de promouvoir l'oxydation du cyclohexène tout en limitant sa volatilisation sous ultrasons, la température du milieu réactionnel au moment de l'addition a été optimisée.

## 2.3.2 – Etude de la température d'addition du cyclohexène sous ultrasons



**Conditions :** Cyclohexène (16,5 mmol, 0,1 mL.min<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (35%, 4,4 éq.), H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> (1% mol), Aliquat 336® (1% mol), ))) (f = 20 kHz, P<sub>acous.vol</sub> = 0,25 W.mL<sup>-1</sup>), 1 h. **Sous-produits détectés en GC/MS :** 2-hydroxycyclohexanone (< 0,1%), 5-hydroxy acide pentanoïque (0-0,5%), 5-oxo acide pentanoïque (<0,1%), acide pentanedioïque (0-0,5%). \*Essai sans thermorégulation du milieu.

Figure 73 : Rendements en 1,2-cyclohexanediol et en acide adipique issus de la coupure oxydante du cyclohexène sous ultrasons, en fonction de la température d'addition du cyclohexène et de réaction

Sachant que la température du milieu augmente sous l'effet de l'irradiation ultrasonore, la réaction a été étudiée en présence d'ultrasons sans chauffer le réacteur afin de limiter la volatilisation du cyclohexène à des températures proches de 90 °C (Figure 73, Entrée 2) Sous ultrasons basses fréquences, la température atteinte dans le milieu à la fin d'addition du cyclohexène est de 70 °C et la température est en moyenne de 80 °C au cours de l'essai. Dans ces conditions, les rendements en diol et acide adipique sont quasiment identiques aux essais où le milieu est thermostaté dès le début de l'addition (Figure 73, Entrées 1 et 2).

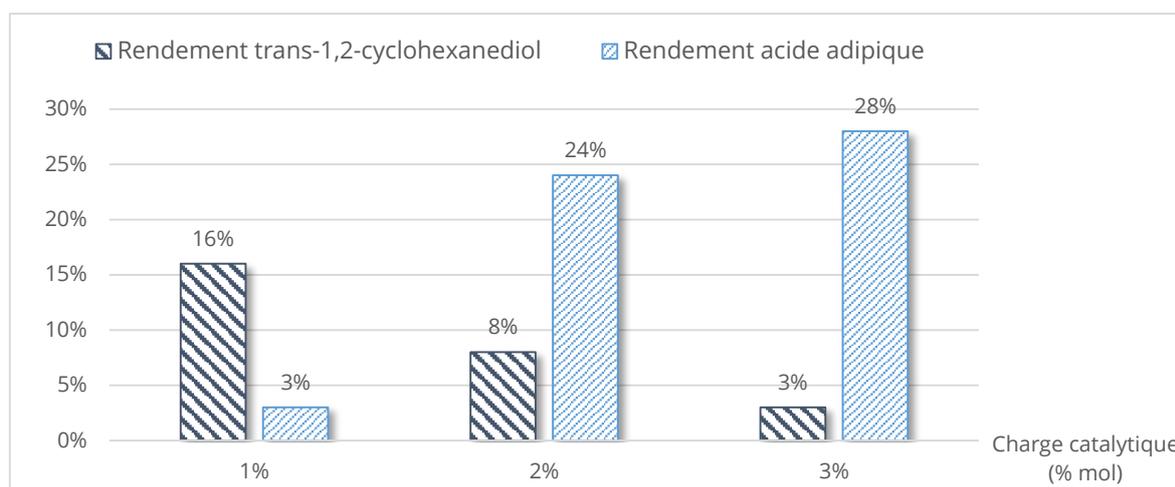
La coupure oxydante a notamment été effectuée en thermostatant le milieu à 70 °C pendant toute la durée de la réaction et en commençant l'addition à température ambiante (Figure 73, Entrée 3). Lorsque la température du milieu est contrôlée à 70 °C, les rendements en diols augmentent de 15 à 26% comparé à l'essai thermostaté entre 70 et 90 °C (Figure 73, Entrées 1 et 3).

Ici, le couplage de l'irradiation ultrasonore avec le contrôle de la température du milieu à 70 °C par le biais de la double enveloppe du réacteur permet de favoriser l'oxydation du cyclohexène.

Les diacides carboxyliques étant produits à partir de 50 °C, le système catalytique a également été préparé à chaud avant même de commencer l'addition du cyclohexène. La réaction a ainsi été étudiée à partir de 50 °C (Figure 73, Entrée 4) et 70 °C (Figure 73, Entrée 5). Les essais menés à partir de 25 °C, 50 °C et 70 °C (Figure 73, Entrées 3, 4, 5) montrent des rendements en acide de 2%, 1% et 0% respectivement. Cependant, la formation de produits d'oxydation du cyclohexène est la plus élevée lorsque le système oxydant est préparé à 70 °C avec des rendements de 31% en diol et 0% en acide (Figure 73, Entrée 5).

Les résultats obtenus montrent que l'oxydation du cyclohexène a lieu en 1 h sous irradiation ultrasonore mais que les conditions de réaction ne permettent pas d'aller jusqu'à la formation du diacide. L'influence de la charge catalytique a donc été étudiée afin de poursuivre l'oxydation du cyclohexène jusqu'à la coupure oxydante.

### 2.3.3 - Etude de l'influence de la charge catalytique



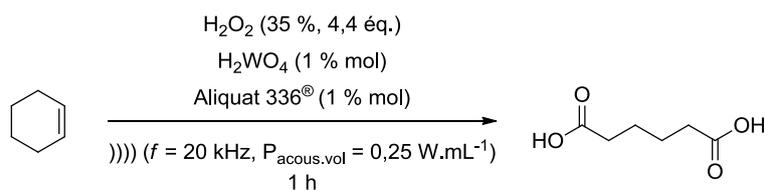
**Conditions :** Cyclohexène (16,5 mmol, 0,1 mL.min<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (35%, 4,4 éq.), H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, Aliquat 336<sup>®</sup>, ))) (f = 20 kHz, P<sub>acous.vol</sub> = 0,25 W.mL<sup>-1</sup>, 1 h. **Sous-produits détectés en GC/MS :** 2-hydroxycyclohexanone (0-1,5%), 5-hydroxy acide pentanoïque (0-0,5%), 5-oxo acide pentanoïque (<0,1%), acide pentanedioïque (0-0,5%).

Figure 74 : Rendements en 1,2-cyclohexanediol et en acide adipique sous ultrasons en fonction de la quantité de H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> et d'Aliquat 336<sup>®</sup>

Pour étudier l'influence de la charge catalytique sur la réaction, les quantités de  $\text{H}_2\text{WO}_4$  et d'Aliquat 336<sup>®</sup> ont été étudiées entre 1% et 3% mol dans un rapport 1 :1, sans thermostatier le milieu réactionnel (Figure 74).

Comme l'illustre la Figure 74, l'augmentation de la charge catalytique de 1 à 2% favorise l'oxydation du cyclohexène. En effet, en doublant la charge catalytique, le rendement total en diol et diacide augmente de 19 à 32%. Par ailleurs, dans ces conditions, l'acide adipique est produit avec 24% de rendement. Une augmentation de la charge catalytique à 3% mol ne permet cependant pas d'augmenter significativement les résultats de réaction en ne formant que 5% de diacide supplémentaire à partir du diol. L'utilisation de  $\text{H}_2\text{WO}_4$  et d'Aliquat 336<sup>®</sup> à 2% mol est donc optimale pour la formation d'acide adipique sans thermostatier le milieu réactionnel (25-80 °C).

Précédemment, nous avons montré qu'une température d'addition du cyclohexène de 70 °C est optimale pour faire réagir un maximum de substrat sous ultrasons (Tableau 21, Entrée 1). De plus, les résultats précédents montrent la formation de 24% de diacide carboxylique en présence de 2% mol de catalyseurs lorsque le cyclohexène est additionné entre 25 et 70 °C sans thermostatier le milieu réactionnel (Tableau 21, Entrée 2). Un essai a donc été réalisé en thermostatant le milieu à 70 °C en présence d'une charge catalytique de 2% mol. (Tableau 21, Entrée 3).



| Entrée <sup>a</sup> | Température d'addition | Température de réaction | % Cat. | Rendement en diol <sup>b</sup> | Rendement en diacide <sup>b</sup> |
|---------------------|------------------------|-------------------------|--------|--------------------------------|-----------------------------------|
| 1                   | 70 °C                  | 70 °C                   | 1%     | 31%                            | 0%                                |
| 2                   | 25-70 °C               | 80 °C*                  | 2%     | 8%                             | 24%                               |
| 3                   | 70 °C                  | 70 °C                   | 2%     | 13%                            | 3%                                |

<sup>a</sup> : Cyclohexène (16,5 mmol),  $\text{H}_2\text{O}_2$  (35%, 4,4 éq.),  $\text{H}_2\text{WO}_4$  (1% mol), Aliquat 336<sup>®</sup> (1% mol), 70 °C, )))) ( $f = 20 \text{ kHz}$ ,  $P_{\text{acous.vol}} = 0,25 \text{ W.mL}^{-1}$ ), 1 h. <sup>b</sup> : Basé sur le cyclohexène de départ et calculé par étalonnage interne après analyse GC. Sous-produits détectés en GC/MS : 2-hydroxycyclohexanone (< 0,1%), 5-hydroxy acide pentanoïque (0-0,5%), 5-oxo acide pentanoïque (0-0,5%), acide pentanedioïque (0,5-3,5%), acide butanedioïque (0-0,3%) \* Réaction non thermostatée.

Tableau 21 : Coupure oxydante du cyclohexène à différentes températures et différentes charges catalytiques sous ultrasons

Dans ces conditions opératoires, le rendement en diacide chute à 3% et le diol est majoritairement formé à hauteur de 13% (Tableau 21, Entrée 3). Par ailleurs, les rendements globaux en produits d'oxydation passent de près de 30% lorsque la réaction est effectuée à partir de 70 °C ou à 2% mol de catalyseurs (Tableau 21, Entrées 1 et 2) à près de 15% lorsque les deux paramètres sont combinés (Tableau 21, Entrée 3).

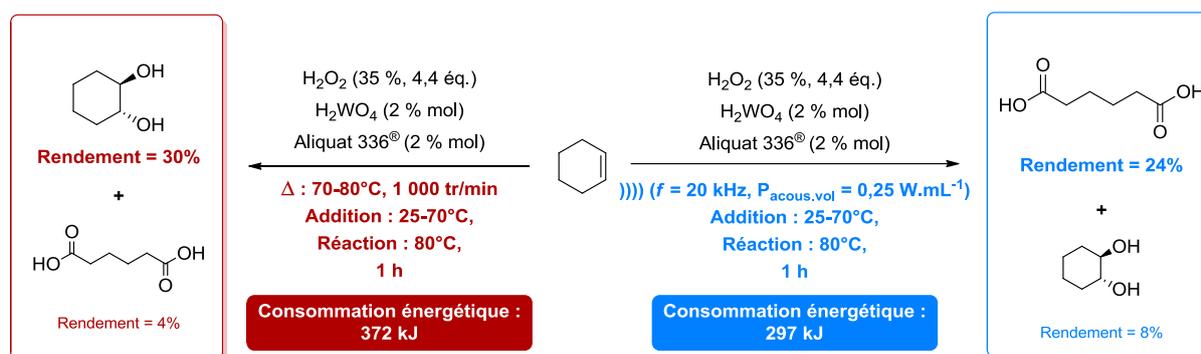
Cette diminution pourrait s'expliquer par la dégradation de l'acide adipique dans les conditions opératoires utilisées. Cependant, lorsque l'acide adipique est soumis à une heure d'irradiation ultrasonore en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> et d'Aliquat 336<sup>®</sup>, celui-ci est retrouvé à plus de 90% en présence de 2% d'acide glutarique et succinique. Ainsi, la formation de sous-produits de coupure oxydante ne provient pas majoritairement de la dégradation de l'acide adipique lors du processus de coupure oxydante.

Néanmoins, des analyses de l'atmosphère réactionnelle en fin d'expérience montrent la présence de cyclohexène n'ayant pas réagi. La volatilisation du cyclohexène sous irradiation ultrasonore pourrait ainsi être la cause probable de cette diminution du rendement en produits d'oxydation.

Sous ultrasons de basses fréquences, les conditions optimales pour la coupure oxydante du cyclohexène consistent ainsi à effectuer la réaction à partir de 25 °C sans thermostatier le milieu réactionnel et en présence de 2% mol de H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> et Aliquat 336<sup>®</sup> menant à un rendement de 24% d'acide adipique. Sur la base de ces résultats, nous nous sommes intéressés à comparer les performances de la réaction en conditions ultrasonores et silencieuses.

## 2.3.4 – Comparaison des résultats en conditions ultrasonores et silencieuses

Ayant déterminé les conditions optimales pour synthétiser l'acide adipique sous ultrasons de basses fréquences, nous avons comparé les résultats à ceux obtenus après 1 h de chauffage en conditions silencieuses dans les mêmes conditions d'addition du cyclohexène et de charge catalytique (Figure 75).



Sous-produits détectés en GC/MS : 2-hydroxycyclohexanone (0-1%), 5-hydroxy acide pentanoïque (0,5-1%), 5-oxo acide pentanoïque (<0,5%), acide pentanedioïque (0,5-1%).

Figure 75 : Rendements en 1,2-cyclohexanediol et en acide adipique au cours de la coupure oxydante du cyclohexène en conditions silencieuses et sous ultrasons de basses fréquences

Alors que l'acide adipique est le produit principal de la coupure oxydante du cyclohexène sous ultrasons de basses fréquences, le 1,2-cyclohexanediol est quant à lui le produit majoritaire de la réaction en conditions silencieuses avec près de 30% de rendement. Une hypothèse expliquant la formation sélective d'acide adipique observée en conditions ultrasonores repose sur le mélange intense du milieu biphasique effectué par les ultrasons de basses fréquences favorisant l'oxydation du cyclohexène au cours de son ajout goutte à goutte. Cette hypothèse rejoint notamment les observations faites par Jie et Kalluri pour la coupure oxydante d'acides gras où « les effets de l'irradiation ultrasonore conduisent à mêler étroitement les réactifs au travers d'un processus de mélange efficace ou d'émulsification »<sup>300</sup>. De plus, l'utilisation d'ultrasons permet d'économiser 75 kJ comparé à des conditions silencieuses en 1 h de réaction (Figure 75). Ces résultats montrent ainsi le potentiel des ultrasons de basses fréquences pour produire l'acide adipique dans des conditions moins énergivores qu'en conditions silencieuses mais aussi de l'obtenir de manière plus sélective en 1 h de réaction.

---

Suite aux résultats de coupure oxydante de cycloalcènes obtenus précédemment dans diverses conditions, nous nous sommes intéressés au mécanisme réactionnel de formation du diacide carboxylique mais également aux sous-produits formés.

## 2.4 - Hypothèse de mécanisme de coupure oxydante de cycloalcènes et de formation des sous-produits

Au cours des études d'époxydation et de coupure oxydante de cycloalcènes en présence du système  $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{H}_2\text{WO}_4 / \text{Aliquat 336}^\circledast$ , les diacides carboxyliques recherchés ont été formés en présence d'une grande variété de sous-produits. Bien qu'impactant la sélectivité de la réaction, ces derniers révèlent des informations importantes sur le mécanisme de la réaction. Au cours des études précédentes, deux catégories de composés ont été détectées : les intermédiaires de coupure oxydante et les sous-produits de réaction.

Parmi les intermédiaires de coupure oxydante, les dérivés époxyde, 1,2 diol et  $\alpha$ -hydroxy-cétone ont été majoritairement observés au cours des différents essais. Ces derniers s'inscrivent ainsi parfaitement dans le mécanisme de coupure oxydante de cycloalcènes proposé par Noyori et coll. (Figure 76). Néanmoins, bien que ce mécanisme soit le plus cité de la littérature, Venturello et coll. ont proposé un mécanisme qui met en jeu d'autres intermédiaires réactionnels. Par exemple, la formation d'un intermédiaire hydroperoxy-alcool (Figure 76, 7) a pu être proposée grâce à l'identification d'un intermédiaire mono-aldéhyde (Figure 76, 8) au cours de la coupure oxydante d' $\alpha$ -hydroxycétones.<sup>107</sup> L'oxydation consécutive de ce semi-aldéhyde carboxylique en diacide carboxylique est d'ailleurs supportée par des études d'oxydation d'aldéhydes en présence d'eau oxygénée (Figure 76).<sup>113,331</sup>

Dans le cadre de l'étude du mécanisme de la coupure oxydante de cycloalcènes en présence de catalyseurs au tungstène et  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ces deux mécanismes sont à considérer.

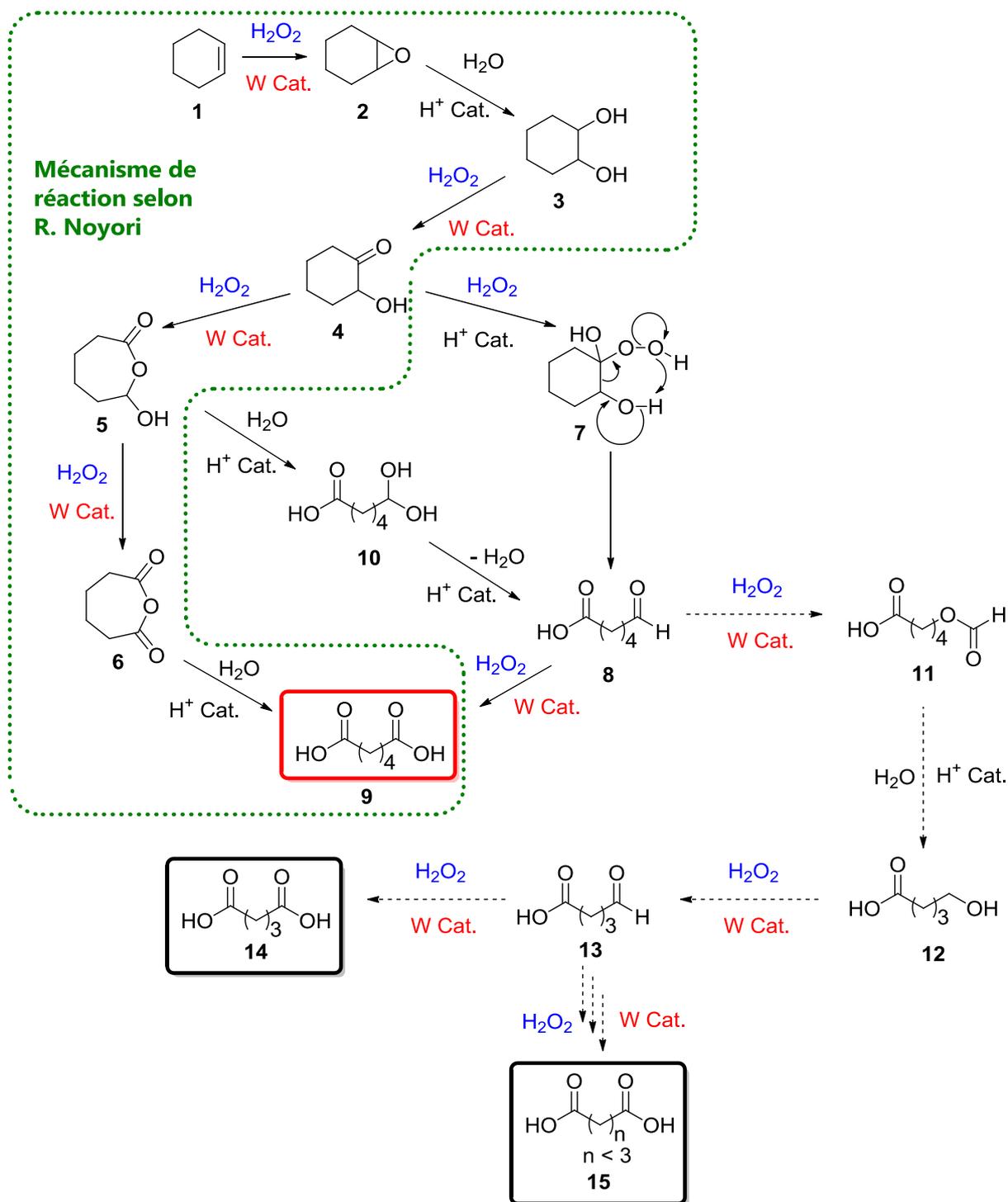


Figure 76 : Proposition d'un mécanisme de coupure oxydante du cyclohexène et de formation de diacides à chaînes carbonées plus courtes en présence d'eau oxygénée et de catalyseur au tungstène

Des sous-produits issus de réactions sur les intermédiaires réactionnels ont également été détectés au cours des études précédentes. En l'occurrence, ces sous-produits sont majoritairement des diacides carboxyliques à chaîne carbonnée raccourcie de 1 à 3 atomes de carbone par rapport au diacide recherché. Bien que ces diacides soient bien connus de la littérature, leur mécanisme de formation est rarement expliqué. Une des voies de production proposées se base sur la décarboxylation du diacide carboxylique.<sup>80</sup> Néanmoins, les décarboxylations d'acides carboxyliques par voies thermiques s'opèrent généralement à des températures supérieures à 290 °C<sup>31</sup> et donnent lieu à la formation des alcanes correspondants. Les essais d'oxydation de l'acide adipique sous ultrasons ont d'ailleurs montré que la dégradation de cet acide en sous-produits n'était pas significative. Par ailleurs, seules les décarboxylations d' $\alpha$ -cétoacides en présence de  $H_2O_2$  permettent de former des diacides raccourcis d'un carbone.<sup>358</sup>

La formation de ces diacides à plus courte chaîne carbonnée peut être expliquée grâce au mécanisme de l'oxydation de Baeyer-Villiger de l'intermédiaire **8** par  $H_2O_2$ . En effet, la réaction d'un aldéhyde avec un peroxyde conduit généralement à la formation de l'acide carboxylique correspondant (Figure 77, en bleu); néanmoins la production d'hydroperoxy-alcool par addition de ces peroxydes sur l'aldéhyde peut également donner naissance à un ester de formate par réarrangement (Figure 77, en rouge).<sup>46</sup> Venturello et coll. ont également proposé la formation de l'acide et de l'ester par le biais des peroxy-complexes de tungstène (Figure 77).<sup>113</sup>

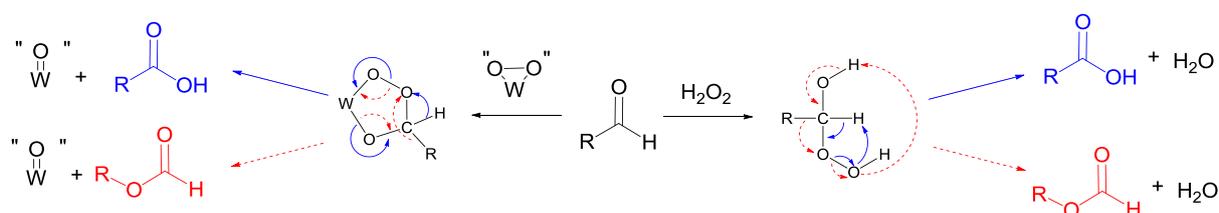


Figure 77 : Voies d'oxydation compétitives présentes lors de l'oxydation d'aldéhydes en présence de  $H_2O_2$  et d'un catalyseur au tungstène. En bleu : oxydation d'aldéhyde en acide. En pointillés rouges : oxydation de Baeyer-Villiger. (Adapté des Réfs 46,113)

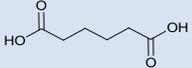
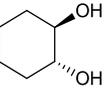
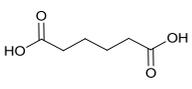
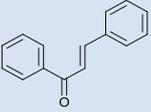
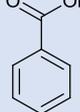
Ces formates (Figure 76, 11) peuvent être alors hydrolysés et les alcools formés (Figure 76, 12) peuvent alors subir de nouvelles oxydations soit pour former les acides correspondants (Figure 76, 13 et 14) soit pour former des acides à plus courtes chaînes carbonnées par succession de réactions d'oxydation d'alcool, d'oxydation de Baeyer-Villiger et d'hydrolyse

(Figure 76, 15). L'hydroxy-acide **12** et l'oxo-acide **13** ont notamment été identifiés au cours de l'étude de coupure oxydante en conditions ultrasonores et silencieuses. La présence des intermédiaires **12**, **13** et **15** a aussi été décrite dans la littérature au cours de l'oxydation d'alcools et d'aldéhydes en présence d'acide phosphotungstique et de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.<sup>113</sup> En plus des acides recherchés, des esters de formates et leurs dérivés alcools produits par hydrolyse ont été détectés comme sous-produits lors de l'oxydation d'aldéhydes aromatiques et linéaires supportant le passage par une réaction de Baeyer-Villiger.<sup>113</sup> Le mécanisme de production de sous-produits proposé en Figure 76 permet ainsi de confirmer la présence de l'intermédiaire semi-aldéhyde (Figure 76, 8) dans le mécanisme de coupure oxydante. Celui-ci permet également d'expliquer la formation d'acides à chaînes plus courtes observées lors de la coupure oxydante d'alcènes linéaires dont le passage par des intermédiaires aldéhydes est décrit dans la littérature.<sup>26,80,81</sup>

Suite à la proposition des voies de formation de l'acide adipique au cours de la coupure oxydante du cyclohexène, nous avons étudié la production d'acides carboxyliques d'intérêt en utilisant cette méthodologie pour d'autres substrats sous ultrasons.

## 2.5 - Utilisation de la méthodologie de coupure oxydante sous ultrasons de basses fréquences pour d'autres substrats

Les résultats précédents ont montré que l'utilisation d'ultrasons de basses fréquences pour la coupure oxydante du cyclohexène permettait de produire l'acide adipique de manière sélective comparé aux conditions silencieuses en 1 h de réaction. La synthèse de ce diacide d'intérêt a également été étudiée à partir de la coupure oxydante du *trans*-1,2-cyclohexanediol (Tableau 22, Entrée 2). Cet intermédiaire réactionnel est intéressant car il est non seulement solide mais il est également soluble en phase aqueuse ce qui permet d'envisager la réaction sans CTP. Par ailleurs, les résultats précédemment obtenus pour la coupure oxydante du 1,2-cyclooctanediol sous ultrasons de basses fréquences avaient permis de former l'acide subérique à près de 60% de rendement.

| Entrée <sup>a</sup> | Substrat                                                                          | Produit                                                                           | % Cat. (% mol) | Conv. <sup>b</sup> | Rdt. acide <sup>c</sup> | Rdt. sous-produit majoritaire <sup>c</sup> |
|---------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|----------------|--------------------|-------------------------|--------------------------------------------|
| 1 <sup>d</sup>      |  |  | 2%             | 100%               | 24%                     | 8%<br>1,2-Cyclohexanediol                  |
| 2 <sup>e</sup>      |  |  | 1%             | 77%                | 33%                     | 9%<br>2-hydroxycyclohexanone               |
| 3                   |  |  | 2%             | 38%                | 21%*                    | 6% Benzaldéhyde**                          |

<sup>a</sup>: Substrat (16,5 mmol), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (35%, 4,4 éq.), H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> (1% mol), Aliquat 336<sup>®</sup> (1% mol, )) (f = 20 kHz, P<sub>acous.vol</sub> = 0,25 W.mL<sup>-1</sup>), 25-80 °C, 1 h. <sup>b</sup>: Basée sur la quantité de réactif transformé et calculée par étalonnage interne après analyse GC. <sup>c</sup>: Basé sur le substrat de départ et calculé par étalonnage interne après analyse GC. <sup>d</sup>: Cyclohexène introduit à un débit de 0,1 mL.min<sup>-1</sup> entre 25 et 70 °C. Sous-produits détectés par GC/MS: 2-hydroxycyclohexanone (0-1%), 5-hydroxy acide pentanoïque (0,5-1%), 5-oxo acide pentanoïque (<0,5%), acide pentanedioïque (0,5-1%) <sup>e</sup>: Dans ces conditions, seuls 1% mol de H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> et 3,3 éq. de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 35% ont été utilisés. Sous-produits détectés en GC/MS: 5-hydroxy acide pentanoïque (0,5-1%), 5-oxo acide pentanoïque (<0,5%), acide pentanedioïque (0,5-1%) \* Rendement calculé à partir de la formation théorique de 2 éq. d'acide benzoïque par éq. de chalcone. \*\* Rendement calculé à partir de la formation théorique de 1 éq. de benzaldéhyde par éq. de chalcone.

Tableau 22 : Coupure oxydante de divers substrats en présence de H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> et d'Aliquat 336<sup>®</sup> sous ultrasons de basses fréquences

En présence de seulement 1% mol d'acide tungstique, le *trans*-1,2-cyclohexanediol est converti en acide adipique avec 33% de rendement (Tableau 22, Entrée 2). Néanmoins, lorsque la coupure oxydante de ce diol est effectuée en conditions silencieuses, le rendement en acide adipique ne dépasse pas 13% à conversion identique. Bien que les rendements en acide adipique soient encore faibles après 1 h d'irradiation ultrasonore comparé à ceux obtenus en 8 h en conditions silencieuses, la méthodologie de coupure oxydante sous ultrasons se révèle prometteuse pour réaliser la réaction dans des temps réduits et des conditions moins énergivores. Les rendements prometteurs en acide adipique obtenus à partir du 1,2-cyclohexanediol en l'absence de CTP permettent même d'envisager la réaction en deux étapes avec la dihydroxylation du cyclohexène suivie de la coupure oxydante du 1,2-diol correspondant.

La méthodologie de coupure oxydante en présence de H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sous ultrasons a également été étudiée pour la production d'acide benzoïque à partir de la chalcone. Cette voie de synthèse est intéressante car elle permet de produire 2 équivalents théoriques d'acide benzoïque par équivalent de chalcone et met en jeu un substrat biosourcé.<sup>359</sup>

Après 1 h de réaction en présence de 2% mol d'acide tungstique et d'Aliquat 336®, la conversion de l'énone atteint 38% mais permet de produire 21% d'acide benzoïque (Tableau 22, Entrée 3). Le benzaldéhyde, intermédiaire de réaction, est également retrouvé comme sous-produit majoritaire à hauteur de 6% de rendement. Ces faibles conversion et rendement sont peu surprenants car les aldéhydes aromatiques sont connus pour leur stabilité et nécessitent un excès de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> plus important et de plus longs temps de réaction pour produire leurs dérivés acides comparé aux aldéhydes aliphatiques.<sup>113</sup> Ainsi, les résultats obtenus sont encourageants pour permettre la production d'acides carboxyliques d'intérêts à partir de substrats biosourcés.<sup>359,360</sup>

### 3 - Conclusion

Cette seconde partie d'étude nous a permis d'évaluer le potentiel des ultrasons de basses fréquences pour la coupure oxydante de divers cycloalcènes en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et de H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>.

Notamment, les conditions favorables à la coupure oxydante en présence de ce système mais aussi ses limites ont pu être identifiées en étudiant la réactivité du cyclooctène en conditions silencieuses et sous ultrasons. L'étude de différentes combinaisons de catalyseurs au tungstène et CTP en conditions silencieuses ont montré que des conditions acides (pH < 3) étaient nécessaires pour mener à la formation de diacide carboxylique et que les isopolyoxotungstates dérivés de sels de tungstène permettent aussi bien de mener la réaction que les phosphotungstates bien connus de la littérature.

L'étude de la réaction sous ultrasons de basses fréquences a montré que l'irradiation ultrasonore ne permet pas d'améliorer les résultats en 1 h de réaction. Néanmoins, une étude comparative de coupure oxydante des intermédiaires époxyde et diol en conditions silencieuses et ultrasonores a permis de montrer que les effets physiques des ultrasons ne pouvaient pas surmonter la limitation chimique de la coupure oxydante rencontrée avec les cycles à moyenne longueur de chaîne (cycles de 8 à 12 atomes de carbone). En effet, quelles que soient les conditions utilisées, l'ouverture de l'époxyoctane constitue l'étape limitante de la réaction. Dans ce cas, les conditions réactionnelles favorisent l'intervention de

réactions transannulaires sur l'époxyde plutôt que son hydrolyse limitant ainsi la poursuite de la coupure oxydante jusqu'à la formation du diacide carboxylique.

Nous avons donc optimisé la méthodologie de coupure oxydante en présence d'eau oxygénée et de catalyseur au tungstène à partir du cyclohexène choisi comme substrat modèle des cycles à courte longueur de chaîne (< 8 atomes de carbone).

Parmi les systèmes catalytiques étudiés, le système  $H_2WO_4$  / Aliquat 336<sup>®</sup>, qui a montré les meilleures performances pour la 1<sup>ère</sup> étape d'époxydation du cyclooctène sous ultrasons de hautes fréquences, a également mené aux meilleurs rendements de coupure oxydante du cyclohexène avec 59% d'acide adipique produit en 8 h en présence de 1% mol de catalyseurs.

Sous ultrasons de basses fréquences, la production d'acide adipique s'élève à seulement 24% après 1 h d'ultrasons en présence de 2% mol de catalyseurs, soit un rendement nettement supérieur aux 4% d'acide observés en 1 h en conditions silencieuses. Par ailleurs, dans ces conditions, la réaction sous ultrasons est sélective pour la production du diacide carboxylique comparé aux conditions silencieuses qui ne forment que l'intermédiaire 1,2-cyclohexanediol comme produit majoritaire.

Les différentes études d'époxydation et de coupure oxydante de cycloalcènes ont permis de proposer un mécanisme de réaction plus complet que celui proposé dans la littérature. Ce mécanisme permet non seulement d'expliquer la formation du diacide recherché mais propose aussi des pistes de voies de formation des diacides à chaînes plus courte identifiés au cours de la réaction.

Enfin, l'utilisation de la méthodologie de coupure oxydante sous ultrasons à d'autres substrats que le cyclooctène et le cyclohexène offre des perspectives encourageantes pour la production d'acides carboxyliques d'intérêt dans des temps de réaction réduits et des conditions moins énergivores comparé aux méthodes de production conventionnelles.

---

# **CONCLUSION ET PERSPECTIVES**

---



---

## Conclusion et Perspectives

Les procédés d'oxydation occupent une place majeure dans l'industrie chimique pour la production d'une large variété de molécules fonctionnalisées. Parmi celles-ci, les époxydes et diacides carboxyliques issus de l'oxydation d'oléfines sont très utilisés dans de nombreux domaines du quotidien. Néanmoins, dans un contexte de développement durable, les voies de synthèse de ces composés particulièrement nocives pour l'Environnement doivent être reconsidérées.

Ces travaux de thèse montrent d'une part que l'association de l'irradiation ultrasonore et d'un système oxydant éco-compatible à base d'un catalyseur au tungstène, d'Aliquat 336® et d'eau oxygénée permet d'améliorer l'impact environnemental des réactions de coupure oxydante et d'époxydation d'oléfines. D'autre part, l'utilisation des ultrasons de puissance nous a permis de proposer les mécanismes de ces deux réactions.

En effet, l'époxydation d'oléfines sous ultrasons de hautes fréquences a permis l'optimisation de nombreux paramètres réactionnels et l'acquisition d'informations mécanistiques non disponibles en conditions silencieuses. Cette étude effectuée pour la première fois à une fréquence de 800 kHz avec le *cis*-cyclooctène comme substrat modèle a mis en évidence le caractère non radicalaire du mécanisme d'époxydation et a permis de mettre au point des conditions expérimentales plus simples, plus efficaces et moins énergivores que celles décrites dans la littérature. Les excellents résultats obtenus pour l'époxydation du *cis*-cyclooctène en présence de  $\text{H}_2\text{WO}_4$ , d'Aliquat 336® et de  $\text{H}_2\text{O}_2$  35% ont révélé que les ultrasons de hautes fréquences peuvent constituer une technique non conventionnelle d'activation innovante, moins énergivore et menant à des conversions comparables et des sélectivités supérieures que sous agitation classique et chauffage. Ces conditions ont néanmoins trouvé leurs limites pour l'époxydation d'alcènes cycliques de plus petite taille et d'oléfines linéaires montrant la nécessité d'adapter le système catalytique pour l'époxydation d'une plus large gamme d'oléfines.

---

Le potentiel des ultrasons de basses fréquences a été étudié pour la coupure oxydante de cyclooléfines en diacides carboxyliques correspondants dans des conditions moins polluantes que les procédés actuellement utilisés. Les faibles rendements décrits dans la littérature pour la coupure oxydante du cyclooctène en présence de catalyseurs au tungstène et  $\text{H}_2\text{O}_2$  nous ont amenés à comparer la réaction en conditions silencieuses et ultrasonores pour améliorer ces résultats. L'étude détaillée de la réaction de coupure oxydante de cycloalcènes de moyenne taille de cycle en présence de  $\text{H}_2\text{WO}_4$  et d'Aliquat 336® a mis en évidence l'apparition de réactions transannulaires qui limitent la production des diacides carboxyliques recherchés à des rendements inférieurs à 20%. Notamment, les ultrasons de basses fréquences se sont révélés inefficaces pour empêcher la formation de sous-produits issues de réactions transannulaires sur le cyclooctène.

Dans le cadre de la coupure oxydante du cyclohexène sous ultrasons, les conditions d'addition du substrat, de température de réaction et de charge catalytique ont été optimisées pour limiter la volatilisation de l'oléfine sous irradiation ultrasonore et favoriser son oxydation en seulement une heure de réaction. Dans ce cas, les ultrasons de basses fréquences permettent d'obtenir le diacide carboxylique de manière majoritaire en une heure alors que l'intermédiaire 1,2-diol est le produit principal en conditions silencieuses.

L'étude des différentes espèces formées lors de l'époxydation et de la coupure oxydante de cycloalcènes par  $\text{H}_2\text{O}_2$  nous a permis de proposer un mécanisme complet permettant d'expliquer la formation des produits et sous-produits de coupure oxydante.

Enfin, la combinaison d'ultrasons de basses fréquences et du système oxydant  $\text{H}_2\text{O}_2$  -  $\text{H}_2\text{WO}_4$  - Aliquat 336® semble prometteuse pour réaliser la coupure oxydante de chalcone et de dérivés du cyclohexène en conditions biphasiques en 1 h. En effet, malgré des rendements de coupure oxydante inférieurs à 35%, ces résultats sont encourageants pour la production d'acides carboxyliques d'intérêts dans des conditions peu énergivores et plus respectueuses de l'environnement.

---

Pour que l'association des ultrasons avec le système oxydant  $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{WO}_4 - \text{Aliquat 336}^\circ$  soit pleinement efficace pour les réactions d'oxydation d'oléfines, le système catalytique et les conditions réactionnelles doivent encore être adaptés à la réaction et au substrat envisagés. Notamment, pour la réaction d'époxydation d'oléfines, les conditions réactionnelles telles que la nature de catalyseur au tungstène, le ratio catalyseur au W/CTP et l'acidité du milieu doivent faire l'objet d'optimisations complémentaires afin d'éviter l'ouverture des époxydes, problème bien connu dans la littérature.

Concernant la coupure oxydante d'oléfines, des recherches approfondies sur la conception du réacteur ultrasonore permettraient de limiter les pertes de substrat par volatilisation sous irradiation ultrasonore de basses fréquences et favoriser leur oxydation.

La caractérisation du catalyseur au tungstène à l'aide de diverses techniques pourrait permettre d'établir la structure de la forme active dans le cadre d'oxydation d'oléfines par  $\text{H}_2\text{O}_2$  et vérifier que celle-ci coïncide avec les structures proposées dans la littérature. Ces recherches permettraient aussi de confirmer la proposition de mécanisme d'époxydation d'oléfines tout en complétant celui de coupure oxydante. L'étude du design du catalyseur au tungstène pourrait également être intéressante pour augmenter son activité en 1 h de réaction.

Finalement, la méthodologie de coupure oxydante d'oléfines sono-assistée pourrait également être utilisée pour des substrats biosourcés comme les huiles végétales donnant ainsi accès à des acides carboxyliques d'intérêts dans des conditions plus respectueuses de l'Homme et de l'environnement.



---

# EXPERIMENTAL SECTION

---



---

## Experimental Section

|                                                                                            |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| ES 1 - General Data.....                                                                   | 198 |
| ES 1.1 – Chemical reagents.....                                                            | 198 |
| ES 1.2 – Apparatus and analysis .....                                                      | 198 |
| ES 2- Characterization of ultrasonic experimental setup.....                               | 199 |
| ES 2.1 – Ultrasonic devices .....                                                          | 199 |
| ES 2.1.1 – High frequency ultrasonic apparatus .....                                       | 199 |
| ES 2.1.2 – Low frequency ultrasonic devices .....                                          | 200 |
| ES 2.2 - Calorimetric measurements .....                                                   | 200 |
| ES 2.3 – Potassium iodide dosimetry.....                                                   | 200 |
| ES 3 – Devices used for reactions under silent conditions.....                             | 201 |
| ES 4 – General procedures .....                                                            | 201 |
| ES 4.1 – Hydrogen peroxide titration .....                                                 | 201 |
| ES 4.2 – Electric consumption.....                                                         | 201 |
| ES 5 – Olefin epoxidation studies.....                                                     | 202 |
| ES 5.1 - Olefin epoxidation under ultrasound: <i>cis</i> -cyclooctene example .....        | 202 |
| ES 5.1.1 - Epoxidation under high frequency ultrasound.....                                | 202 |
| ES 5.1.2 - Epoxidation under low frequency ultrasound.....                                 | 203 |
| ES 5.2 - Olefin epoxidation under silent conditions: <i>cis</i> -cyclooctene example ..... | 203 |
| ES 5.2.1 – Epoxidation under magnetic stirring in a round bottom flask.....                | 203 |
| ES 5.2.2 – Epoxidation under magnetic stirring in the sonochemical reactor .....           | 204 |
| ES 5.2.3 - Epoxidation under hydrodynamic cavitation in a round bottom flask.....          | 204 |
| ES 5.3 – Kinetic studies of <i>cis</i> -cyclooctene epoxidation .....                      | 204 |
| ES 5.3.1 – Kinetic studies under heterogeneous conditions (Chap VI, 1.2) .....             | 204 |
| ES 5.3.2 – Kinetic studies under homogeneous conditions (Chap VI, 4.1 and 4.2).....        | 205 |
| ES 5.4 – Sublimation of cyclooctene oxide .....                                            | 205 |
| ES 5.5 – GC and GC/MS Analyses.....                                                        | 206 |
| ES 5.6 – Products characterization .....                                                   | 206 |
| ES 6 – Oxidative cleavage studies .....                                                    | 210 |
| ES 6.1 – Olefin oxidative cleavage under ultrasound .....                                  | 210 |
| ES 6.1.1 – Ultrasonic system and reaction vessel .....                                     | 210 |
| ES 6.1.2 – Oxidative cleavage of <i>cis</i> -cyclooctene and derivatives.....              | 211 |
| ES 6.1.3 - Oxidative cleavage of cyclohexene, derivatives and other olefins.....           | 211 |
| ES 6.2 – Cycloalkene oxidative cleavage under silent conditions.....                       | 212 |
| ES 6.3 – GC and GC/MS Analyses.....                                                        | 212 |
| ES 6.4 – Products characterization .....                                                   | 213 |

---

## ES 1 - General Data

### ES 1.1 - Chemical reagents

All chemicals were used without further purification. *Cis*-cyclooctene (95%), cyclohexene (99%), cyclohexene oxide (98%), *trans*-cyclohexanediol (99%), chalcone (97%), benzaldehyde (98%), benzoic acid (99%), sodium tungstate dihydrate (99%), tetraethylammonium chloride (98%), sulfuric acid (96%), sodium sulfite (99%) and potassium permanganate (98%) were purchased from Acros. Cyclopentene (96%), glutaric acid (98%), (1*S*)-(-)- $\alpha$ -pinene (98%), (1*S*)-(-)- $\alpha$ -pinene oxide (97%), cyclooctene oxide (99%), 1,2-cyclooctanediol (99%), suberic acid (98%), tungstic acid (99%), 12-tungstophosphoric acid hydrate (99%), tungsten (VI) oxide (99%), methyltriocetylammmonium hydrogensulfate (95%), *N,O*-bis(trimethylsilyl)-trifluoroacetamide (99%) and dichloromethane (> 99.8% HPLC grade) were obtained from Aldrich. 1-Octene (97%), 1-octene oxide (98%), Aliquat 336<sup>®</sup> and hexadecylpyridinium chloride (98%) were provided by Alfa Aesar. Hydrogen peroxide (aqueous solution, 35 wt. %), potassium iodide (99%), ethanol (> 99.8% HPLC grade), dichloromethane (> 99.8% HPLC grade) and acetone (> 99.8% HPLC grade) were purchased from Honeywell. Dodecane (99%), acetonitrile (> 99.8% HPLC grade) and diethyl ether (99%) were obtained from Fluka, adipic acid (99%) from Chimie Plus, *d*-limonene (97%) from Janssen Chimica, *tert*-butyl alcohol (99%) from Applichem, hydrochloric acid (37%) and phosphoric acid (98%) from Fischer.

### ES 1.2 - Apparatus and analysis

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  $\mu$ m) from Marcherey 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  $\mu$ m) 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  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{max}}$ ).

UV-Visible spectra were recorded on a Cary 50 Scan spectrophotometer from Varian: wavelengths of maximum absorptions ( $\lambda_{\text{max}}$ ) are reported in nm and molar extinction coefficients ( $\epsilon_{\lambda}$ ) in  $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

Melting points were determined on a Köfler bench from Wagner & Munz.

$^1\text{H}$  NMR and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra were recorded in  $\text{CDCl}_3$  or  $\text{d}^6\text{-DMSO}$  (Euriso-Top, Saint Aubin, France) at 23 °C using a Bruker DRX300 spectrometer, at 300 MHz and 75.5 MHz for  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  respectively. Chemical shifts ( $\delta$ ) are reported in ppm relative to tetramethylsilane (TMS) and J values are given in Hz.

## ES 2- Characterization of ultrasonic experimental setup

### ES 2.1 - Ultrasonic devices

#### ES 2.1.1 - High frequency ultrasonic apparatus

The high frequency ultrasonic cup-horn system is made up of a jacketed Pyrex<sup>®</sup> 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, corresponding to twice of the wavelength. The electric contact with the ceramic was given by soldering 6 x 35  $\mu\text{m}$ -thick copper contact blades. A low vapor pressure epoxide resin Torr Seal adhesive (Varian, Lexington, United States) was used for bonding ceramics and protective disks. The resulting resonance frequency was  $807 \pm 1$  kHz. A homemade 800 kHz generator was used to supply energy to the high frequency transducer (in the presence of 50 mL of deionized water:  $P_{\text{acous.vol}} = 0.58 \text{ W}\cdot\text{mL}^{-1}$  for  $P_{\text{elec}} = 58 \text{ W}$ ;  $P_{\text{acous.vol}} = 0.64 \text{ W}\cdot\text{mL}^{-1}$  for  $P_{\text{elec}} = 71 \text{ W}$ ). A Minichiller Huber cooling system (Offenburgh, Germany, Capacity = 2.6 L, Circulating flow = 17 L/min) was filled with deionized water and used for thermoregulated experiments by flowing water through the Pyrex<sup>®</sup> double jacket.

---

### ES 2.1.2 – Low frequency ultrasonic devices

Low frequency studies were undertaken with a S-250D Digital Sonifier® generator from Branson (in the presence of 8 mL of deionized water:  $P_{\text{acous.vol}} = 0.25 \text{ W.mL}^{-1}$  for  $P_{\text{elec}} = 12 \text{ W}$ ;  $P_{\text{acous.vol}} = 0.55 \text{ W.mL}^{-1}$  for  $P_{\text{elec}} = 25 \text{ W}$ ). The resonance frequency of the low frequency transducer was  $19.95 \text{ kHz} \pm 0.1 \text{ kHz}$ . Cooling of the transducer was maintained by an air flow pressured at 1 bar.

2 types of configurations were used according to the study and the irradiated volume. For studies with low reaction volumes (below 10 mL), the 13 mm diameter step sonotrode was equipped with a 3 mm tapered microtip probe (Branson) allowing a top-down irradiation. When reaction volumes higher than 50 mL were studied, step sonotrode with 13 mm diameter was replaced by a high gain sonotrode of 45 mm diameter. The sonotrode was placed under cuphorn configuration allowing a bottom-up irradiation and associated with a Pyrex® double jacket (internal diameter x height: 45 x 205 mm).

### ES 2.2 - Calorimetric measurements

Acoustic powers of ultrasonic reactors were determined in deionized water using calorimetry during 10 min irradiation and 5 min cooling under silent conditions according to a procedure described in the literature.<sup>361</sup> The temperature was measured by a Pt-100 resistance probe ( $100.0 \Omega$  at  $0 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $119.4 \Omega$  at  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $138.5 \Omega$  at  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ) within about  $0.1 \text{ }^\circ\text{C}$  precision associated with a SOLAR multimeter (EM 390). Each measure was triplicated under identical conditions.

### ES 2.3 – Potassium iodide dosimetry

Kinetic of  $\text{HO}^\bullet$  radicals formation was determined by iodide dosimetry using UV-Vis spectroscopy.<sup>223,251,252</sup> A  $0.1 \text{ mol.L}^{-1}$  solution of KI was submitted to 5 min ultrasonic irradiation and formation of  $\text{I}_3^-$  was followed by a UV-Visible spectrophotometer at the maximum absorbance wavelength  $\lambda_{\text{max}} = 355 \text{ nm}$  ( $\epsilon_{355\text{nm}} = 26,303 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ).

---

Sonicated solutions were either analyzed directly (in the case of low frequency ultrasound) or 10 times diluted prior to analysis (in the case of high frequency ultrasound). Each experiment was realized 3 to 5 times according to the previously described conditions.

### ES 3 - Devices used for reactions under silent conditions

Unless otherwise stated, all experiments under classical conditions were performed with a IKA RCT Basic magnetic stirrer.

When comparison between ultrasonic and silent conditions were needed, the Ultra-Turrax T-25 Janke & Kunkel IKA apparatus was used at a rotation speed of 24,000 rpm. In the case of biphasic reactions, the head of the dispersing tool was located at the interface between organic and aqueous phases.

### ES 4 - General procedures

#### ES 4.1 - Hydrogen peroxide titration

Permanganate titration of hydrogen peroxide solution was performed regularly for accurate determination of  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration according to literature procedure.<sup>362</sup> A 100  $\mu\text{L}$  of hydrogen peroxide solution was diluted with deionized water in a 50 mL erlenmeyer and acidified with 1 mL concentrated sulfuric acid (96 wt. %). While stirring the aqueous solution of  $\text{H}_2\text{O}_2$ , colorimetric titration was performed by dropwise addition of  $0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  of  $\text{KMnO}_4$  until persistent pink coloration. Each experiment was triplicated under identical conditions.

#### ES 4.2 - Electric consumption

In order to compare the energy performances of all devices, electric consumptions were determined by following electrical power ( $P_{\text{tot}}$ , in W) given by a PEREL wattmeter (E305EM6, 230 V / 16 A) as a function of time ( $t$ , in seconds) and calculating the value of the integral of  $P_{\text{tot}} = f(t)$ .

---

## ES 5 - Olefin epoxidation studies

### ES 5.1 - Olefin epoxidation under ultrasound: *cis*-cyclooctene example

#### ES 5.1.1 - Epoxidation under high frequency ultrasound

Into the high frequency ultrasonic reactor, an aqueous solution of hydrogen peroxide (280 mmol, 26.90 g, 1.5 eq., 35 wt. % solution) was added to a mixture of H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> (1.4 mmol, 0.346 g, 0.75 mol%) and Aliquat 336<sup>®</sup> (1.4 mmol, 0.56 g, 0.75 mol%). The aqueous solution was stirred at room temperature for 2 min before adding *cis*-cyclooctene (185 mmol, 21.44 g). The high frequency sonochemical reactor was equipped with an opened plastic cap and a condenser. The double-jacket of sonochemical reactor was filled with water at 25 °C thanks to a Minichiller Huber cooling system and the biphasic mixture was subjected to 800 kHz ultrasonic irradiation up to 1 h. At the end of the reaction, the aqueous phase was separated from the organic layer, thoroughly extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 x 30 mL) in order to recover remaining cyclooctene and newly formed products, and concentrated under reduced pressure. For analysis of epoxidation by-products, sodium sulfite was added portion-wise to the aqueous phase until complete decomposition of remaining hydrogen peroxide. After evaporation of water under reduced pressure, acetone is added to the solid residue. Organic products solubilized in acetone were isolated by filtration and then concentrated under reduced pressure by evaporating the solvent. Organic phase and remaining products from organic and aqueous phases were analyzed by gas chromatography for quantification by internal standard method (dodecane used as internal standard).

Nota: - As sonochemical efficiency of a sonoreactor was demonstrated to depend on liquid height <sup>223</sup>, amount of reactants required for the epoxidation of *cis*-cyclooctene,  $\alpha$ -pinene, d-limonene, 1-octene under ultrasound were calculated to reach a total volume of 50 mL.

- Structure of epoxides from d-limonene were determined by GC/MS studies and conversions and epoxidation yields were determined by internal standard method as described previously considering the same response factor for alkene and epoxide.

---

- Structure of by-products observed during alkene epoxidation was determined by GC/MS analyses and their amount were calculated with internal standard method as described previously.

#### *ES 5.1.2 - Epoxidation under low frequency ultrasound*

Reactants were introduced into the cup horn low frequency reactor in the same way as described in ES 5.1.1. The reactor was placed in a soundproof box, closed with an opened rubber plug and connected to a condenser thank to a curved adapter. The double-jacket of sonochemical reactor was then filled with water at 25 °C thanks to a Minichiller Huber cooling system and the reaction mixture was sonicated for 30 min. At the end of the reaction, both organic and aqueous phases were treated and analyzed as described in ES 5.1.1.

### **ES 5.2 - Olefin epoxidation under silent conditions: *cis*-cyclooctene example**

#### *ES 5.2.1 - Epoxidation under magnetic stirring in a round bottom flask*

Reactants were introduced into a 250 mL round bottom flask according to the same procedure described in ES 5.1.1. The round bottom flask was equipped with a stirring bar and a condenser before stirring the biphasic mixture at 80 °C without any incubation period at 1,000 rpm up to 1 h. At the end of reaction, the aqueous and organic phases were treated and analyzed following the same procedure as in ES 5.1.1. Epoxidation experimental protocol of other olefins ( $\alpha$ -pinene, d-limonene, 1-octene, cyclohexene, cyclopentene) was identical except the one of cyclopentene where the aqueous phase was extracted with diethyl ether instead of dichloromethane.

Nota: - Structure of epoxides from d-limonene and cyclopentene were determined by GC/MS studies and conversions and epoxidation yields were determined by internal standard method as described previously considering the same response factor for alkene and epoxide.

---

- Structure of by-products observed during alkene epoxidation was determined by GC/MS analyses and their amount were calculated with internal standard method as described previously.

#### *ES 5.2.2 – Epoxidation under magnetic stirring in the sonochemical reactor*

Prior to the reaction, the transducer from the high frequency sonoreactor was replaced by a plastic disc made of Teflon bounded to a Pyrex<sup>®</sup> disc of a diameter equivalent to the reaction cell used to close de reactor. After introduction of a stirring bar and addition of the reactants as previously described, the reactor was equipped with an opened plastic cap and a condenser. The reaction mixture was heated at 80 °C without any incubation period by flowing hot water through the double jacket and stirred at 1,000 rpm for 30 min. Treatment and separation of organic and aqueous phases at the end of the reaction were identical to ES 5.1.1.

#### *ES 5.2.3 - Epoxidation under hydrodynamic cavitation in a round bottom flask*

The reactants were prepared as described in ES 5.2.1 in a three-neck round bottom flask equipped with an Ultraturrax<sup>®</sup> T-25 disperser and two condensers to prevent any loss of reacting material during high speed stirring at high temperature. Ultraturrax<sup>®</sup> was located at the interface of the organic and aqueous layers and operated at 24,000 rpm to allow a maximum dispersion of immiscible phases. Epoxidation was performed during 30 min at 80 °C and organic and aqueous phases were treated and analyzed identically to ES 5.1.1.

### **ES 5.3 – Kinetic studies of *cis*-cyclooctene epoxidation**

#### *ES 5.3.1 – Kinetic studies under heterogeneous conditions (Chap IV, 1.2)*

Under high frequency ultrasound or silent conditions, reaction was undertaken following the same procedures as described in ES 5.1.1 or in ES 5.2.1 respectively. During the reaction, irradiation or stirring was stopped for a few seconds to collect samples from the organic phase at regular intervals. Reaction was monitored by analyzing samples by gas chromatography.

---

Final results were confirmed by analyzing both organic and aqueous phases according to the same procedure as in ES 5.1.1.

#### *ES 5.3.2 – Kinetic studies under homogeneous conditions (Chap IV, 4.1 and 4.2)*

For kinetic studies of *cis*-cyclooctene epoxidation under silent conditions, a solution of *cis*-cyclooctene (9 mmol, 1.04g) in acetonitrile or ethanol (10 mL) is added to a mixture of aqueous hydrogen peroxide (13.6 mmol, 1.36g, 1.5eq., 35 wt. % solution), H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> (68 μmol mmol, 16.8 mg, 0.75 mol%) and Aliquat 336® (68 μmol, 27.2 mg, 0.75 mol%) into a 25 mL round bottom flask. The reaction mixture is stirred at 1,000 rpm for 4 h. During the reaction, stirring was stopped for a few seconds and samples of the homogeneous phase were removed at regular intervals, neutralized on a sodium sulfite bed, and analyzed by gas chromatography for quantification.

Under high frequency ultrasound, a solution of *cis*-cyclooctene (45 mmol, 5.22g) in acetonitrile (38 mL) is added to a mixture of aqueous hydrogen peroxide (68 mmol, 6.79g, 1.5eq., 35 wt. % solution), H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> (0.34 mmol, 84.1 mg, 0.75 mol%) and Aliquat 336® (0.34 mmol, 0.136g, 0.75 mol%) into the high frequency sonoreactor. The reaction mixture is sonicated for 85 min and samples of the homogeneous reaction medium are removed at regular intervals, neutralized on a sodium sulfite bed, and analyzed by gas chromatography for quantification.

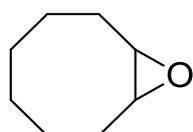
#### **ES 5.4 – Sublimation of cyclooctene oxide**

5 g of crude organic solid are placed in a sublimation apparatus with a magnetic stirring bar. After cooling the flow assembly to - 5 °C, the sublimation system is placed in a water bath heated at 60 °C. After 5min stirring at 200 rpm at atmospheric pressure and 2 min of progressive pressure decrease of the system to 0.15 mbar, the crude product is sublimed for 45 min under stirring.

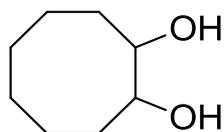
### ES 5.5 – GC and GC/MS Analyses

The program used for analysis of all epoxidation products comprises a temperature rise of 20 °C/min from 60 °C to 230 °C followed by another temperature ramp of 25 °C/min between 230 and 290 °C. For epoxidation products from cyclopentene, the program used a temperature isotherm of 35 °C for 2.30 min followed by a temperature rise of 25 °C/min up to 200 °C.

### ES 5.6 – Products characterization

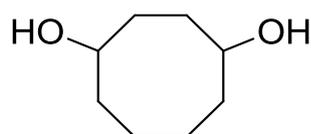


**Cyclooctene oxide (C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O):** 4.51 g, 90% isolated yield. <sup>1</sup>H NMR (δ ppm, CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ 2.86 (2 H, m), 2.11 (2 H, m), 1.66-1.35 (8 H, m), 1.33-1.14 (2 H, m). <sup>13</sup>C NMR (δ ppm, CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz): 55.71 (2C), 26.64 (4C), 26.37 (4C), 25.68 (4C). IR (ATR, diamond crystal):  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 2969, 2924 and 2853 (CH stretch), 1471, 1463 and 1448 (CH bend), 1014 (C-O stretch). Melting point = 55 ± 1 °C (Köfler bench, Standard: Azobenzol).



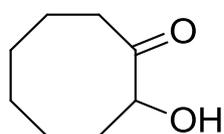
**1,2-Cyclooctanediol (C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>)**

m/z (bis-TMS derivative): 287, 217, 198, 185, 170, 155, 147, 138, 129, 116, 109, 101, 93, 85, 73, 55, 45.



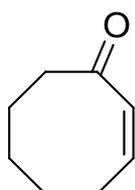
**1,4-Cyclooctanediol (C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>)**

m/z (bis-TMS derivative): 287, 273, 260, 243, 231, 217, 207, 197, 197, 185, 171, 155, 142, 130, 115, 101, 73, 55, 45.



**2-Hydroxycyclooctanone (C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>)**

m/z (TMS derivative): 214, 199, 183, 171, 157, 144, 129, 117, 107, 96, 85, 73, 55, 45.

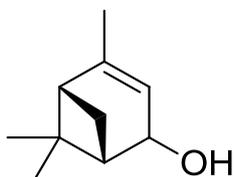


**2-Cyclooctenone (C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O)**

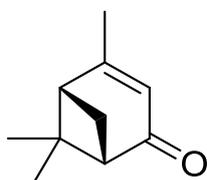
m/z: 124, 95, 81, 69, 53, 39.

 **$\alpha$ -Pinene oxide (C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O)**

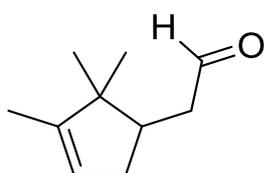
m/z: 152, 137, 119, 109, 95, 93, 83, 67, 55, 43, 41.

**Verbenol (C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O)**

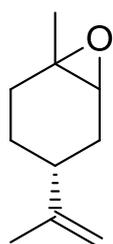
m/z: 152, 136, 121, 108, 93, 81, 67, 55, 53, 43, 41.

**Verbenone (C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O)**

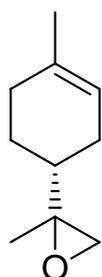
m/z: 150, 135, 122, 107, 91, 80, 79, 67, 55, 43, 41.

**Campholenal (C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O)**

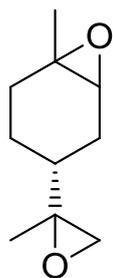
m/z: 152, 137, 119, 108, 93, 81, 79, 67, 55, 43, 41.

**1,2-Limonene oxide (C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O)**

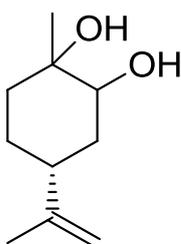
m/z: 152, 136, 119, 108, 94, 93, 81, 79, 67, 55, 53, 43, 41.

**8,9-Limonene oxide (C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O)**

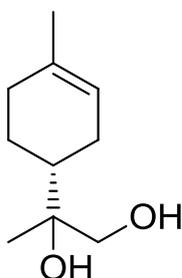
m/z: 152, 137, 122, 95, 82, 70, 57, 43, 41.

**1,2,8,9-Limonene dioxide (C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>)**

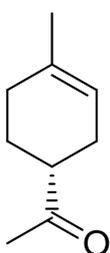
m/z: 167, 150, 135, 121, 107, 93, 92, 91, 82, 79, 67, 55, 43, 41.

**4-(R)-1-methyl-4-(prop-1-en-2-yl)cyclohexane-1,2-diol (C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>)**

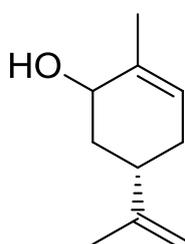
m/z: 170, 152, 137, 123, 109, 108, 102, 93, 88, 82, 73, 71, 67, 57, 55, 53, 43, 41.

**2-(R)-(4-methylcyclohex-3-en-1-yl)propane-1,2-diol (C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>)**

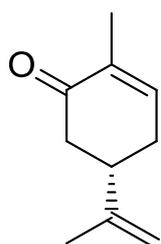
m/z: 170, 152, 139, 137, 123, 109, 108, 102, 93, 88, 82, 71, 67, 57, 55, 53, 43.

**1-(R)-(4-methylcyclohex-3-en-1-yl)ethanone (C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O)**

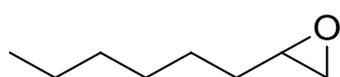
m/z: 138, 123, 105, 95, 82, 67, 55, 43.

**Carveol (C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O)**

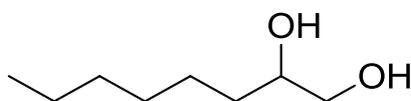
m/z: 152, 137, 123, 110, 95, 82, 67, 55, 41.

**Carvone (C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O)**

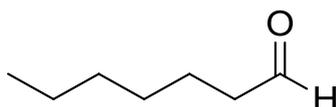
m/z: 150, 135, 119, 107, 91, 79, 67, 55, 43, 41.

**1-Octene oxide (C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O)**

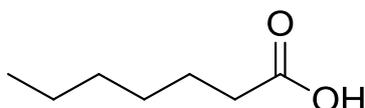
m/z: 127, 113, 99, 85, 81, 71, 58, 55, 41.

**1,2-Octanediol (C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>)**

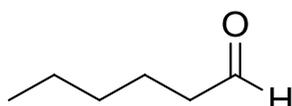
m/z: 145, 129, 115, 97, 89, 81, 69, 61, 55, 43, 41.

**Heptanal (C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O)**

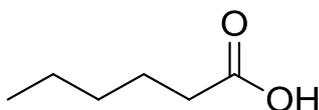
m/z: 114, 96, 86, 81, 70, 57, 55, 44, 43, 41.

**Heptanoic acid (C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>)**

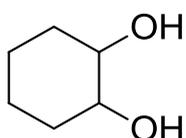
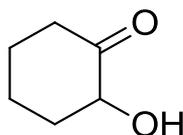
m/z: 130, 113, 101, 87, 73, 60, 55, 43, 41.

**Hexanal (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O)**

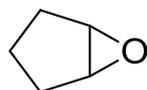
m/z: 100, 82, 72, 67, 56, 44, 43, 41.

**Hexanoic acid (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>)**

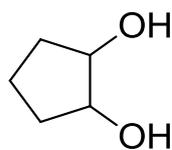
m/z: 115, 99, 87, 73, 60, 55, 43, 41.

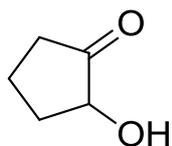
**1,2-Cyclohexanediol (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>)**m/z (di-TMS derivative): 245, 177, 170, 155, 147, 142, 133, 129, 115, 101,  
81, 73, 59, 45.**2-Hydroxycyclohexanone (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>)**

m/z: 114, 96, 83, 70, 57, 39.

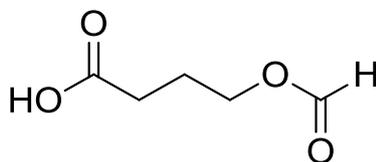
**Cyclopentene oxide (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O)**

m/z: 83, 69, 55, 41, 39.

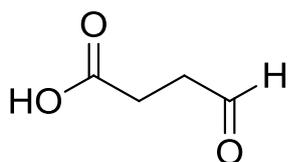
**1,2-Cyclopentanediol (C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>)**m/z (di-TMS derivative): 231, 217, 191, 175, 156, 147, 133, 115, 101, 85,  
75, 73, 59, 45.

**2-Hydroxycyclopentanone (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>)**

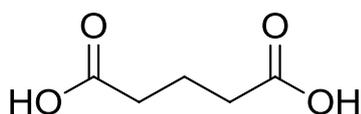
m/z: 82, 72, 57, 44, 41, 39.

**4-Formyloxybutanoic acid (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>)**

m/z: 203, 188, 147, 131, 114, 100, 86, 73, 59, 45

**4-Oxobutanoic acid (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>)**

m/z: 188, 173, 159, 144, 131, 116, 102, 86, 73, 59.

**Glutaric acid (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>)**m/z (di-TMS derivative): 261, 233, 204, 186, 173, 158, 147,  
129, 116, 97, 85, 73.

## ES 6 - Oxidative cleavage studies

### ES 6.1 - Olefin oxidative cleavage under ultrasound

#### ES 6.1.1 - Ultrasonic system and reaction vessel

Ultrasonic studies were undertaken with the low frequency Digital Sonifier<sup>®</sup> S-250D from Branson and the sonotrode equipped with 3 mm tapered microtip probe previously described in ES 2.1.2. Two types of reaction vessels were used according to the reaction conditions. Reactions on volumes of 3 mL or less were carried out in a Pyrex<sup>®</sup> glass cylindrical reactor with conical bottom. For reaction volumes between 3 and 10 mL, a double jacket Pyrex<sup>®</sup> glass rounded cylindrical reactor was used. It is made up of a SVL 15 connexion allowing to adapt a condenser and a 14/23 fitting allowing to close the system or connect any laboratory glassware. A teflon plug machined to allow introduction of the sonotrode is adapted to the top of the reactor and equipped with a Viton<sup>®</sup> O-Ring to assure sealing of the reactor. The temperature of the media can be controlled thanks to a Minichiller Huber cooling system (Offenburg, Germany) through GL 14 connexions of the double jacket.

---

*ES 6.1.2 – Oxidative cleavage of cis-cyclooctene and derivatives*

Hydrogen peroxide (24.2 mmol, 2.35 g, 4.4 eq., 35 wt.% solution) was added to a mixture of  $\text{H}_2\text{WO}_4$  (55  $\mu\text{mol}$ , 14 mg, 1 mol%) and methyltrioctylammonium hydrogen sulfate (55  $\mu\text{mol}$ , 27 mg, 1 mol%) into a Pyrex® glass cylindrical reactor with conical bottom. The solution was vigorously stirred on a vortex mixer to solubilize as much catalysts as possible and *cis*-cyclooctene (5.5 mmol, 0.61 g) was added to the previous solution. Microtip ultrasonic probe was immersed 0.5 mm below the organic/aqueous interface and the reaction media was submitted to ultrasound for 1 h without any incubation time. After 1 h, the reaction media was cooled to room temperature before being placed at 5 °C during 12 h. Then, the resulting white precipitate was separated from the aqueous solution by filtration, washed 3 times with 3 mL cold deionized water and dried under reduced pressure. Sodium sulfite was added portion-wise to the aqueous solution until complete decomposition of remaining hydrogen peroxide. After acidification with sulfuric acid to pH = 1, water was then evaporated under reduced pressure and 20 mL acetone was added to the solid residue. After separation of the organic solution from inorganic salts by filtration, acetone was eliminated under reduced pressure. Solid residues from the aqueous phase and precipitated diacid were analyzed by gas chromatography for quantification by internal standard method (dodecane used as internal standard) after derivatization with *N*-O-bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide for 2 h at 50 °C.

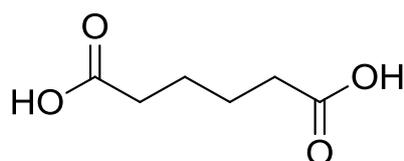
*ES 6.1.3 - Oxidative cleavage of cyclohexene, derivatives and other olefins*

Into the double jacket Pyrex® glass rounded cylindrical reactor were introduced successively  $\text{H}_2\text{WO}_4$  (3.30 mmol, 0.082 g, 2 mol%), Aliquat 336® (3.30 mmol, 0.134 g, 2 mol%) and hydrogen peroxide (72.60 mmol, 7.01 g, 4.4 eq., 35 wt.% solution). The reactor was then closed with the Teflon plug and the microtip ultrasonic probe was immersed 0.5 mm below the surface of the aqueous solution. After connecting the condenser to the reactor, cyclohexene (16.5 mmol, 1.36 g) was added dropwise through a rubber septum for 15 min under ultrasonic irradiation, without any time of incubation. After 1 h of irradiation, isolation of obtained products and treatment of the aqueous phase was identical to ES 6.1.2.

## ES 6.2 - Cycloalkene oxidative cleavage under silent conditions

H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, PTC and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> were introduced into a round bottom flask, as described in ES 6.1.2, and stirred with a magnetic stirring bar at room temperature for 10 min. After addition of the substrate (cyclooctene or cyclohexene), the round bottom flask was equipped with a condenser and successively heated to 75 °C for 30 min, 80 °C for 30 min, 85 °C for 30 min, and 90 °C for 6 h 30 while stirring at 1,000 rpm. At the end of the reaction, isolation of obtained products and treatment of the aqueous phase was the same as in ES 6.1.2.

For oxidative cleavage studies with *cis*-cyclooctene and derivatives, Oct<sub>3</sub>MeN<sup>+</sup>HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> was used as PTC and reactions were carried out in a 10 mL round bottom flask. When cyclohexene was studied as substrate, Aliquat 336 was selected as PTC and a 25 mL round bottom flask was used.



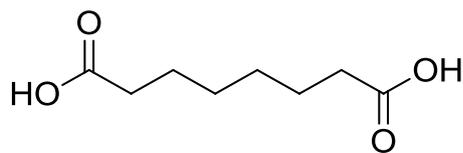
**Adipic acid (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>):** 1.33 g, 53% isolated yield. <sup>1</sup>H NMR (δ ppm, d<sub>6</sub>-DMSO, 300 MHz): δ 12.01 (2 H, s), 2.20 (4 H, m), 1.48 (4 H, m). <sup>13</sup>C NMR (δ ppm, d<sub>6</sub>-DMSO, 75 MHz): 183.89

(1C), 42.92 (2C), 33.56 (2C).  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 3200-2500 (OH stretch, intramolecular bonded), 2952 (CH stretch), 1683 (C=O stretch), 1427 (CH bend), 1406 (OH bend), 1273 (C-O stretch). Melting point = 152-153 °C (Köfler bench, Standard: Benzanilid).

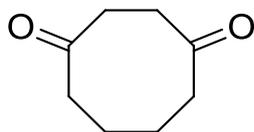
## ES 6.3 - GC and GC/MS Analyses

The program used for the analysis of products from the oxidative cleavage of cyclooctene and its corresponding epoxide and 1,2-diol comprises a temperature isotherm at 60 °C for 5 min, a temperature rise from 60 °C to 230 °C at 15 °C/min and a second temperature rise from 230 °C to 290 °C at 20 °C/min. For the products from the oxidative cleavage of cyclohexene, its corresponding 1,2-diol and chalcone, the program used a temperature rise of 20 °C/min from 60 °C to 230 °C followed by another temperature ramp of 25 °C/min between 230 and 290 °C.

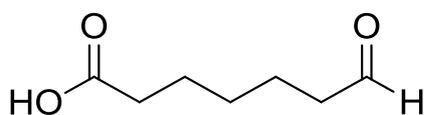
## ES 6.4 - Products characterization

**Suberic acid (C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>)**

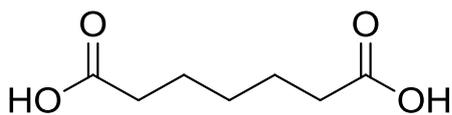
m/z (di-TMS derivative): 303, 259, 246, 231, 217, 204, 187, 169, 157, 147, 138, 129, 117, 95, 75, 55, 45.

**1,4-Cyclooctanedione (C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>)**

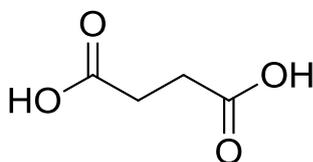
m/z: 140, 122, 111, 98, 83, 77, 67, 55, 41.

**7-Oxoheptanoic acid (C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>)**

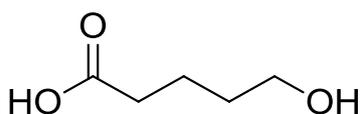
m/z (TMS derivative): 216, 183, 159, 143, 129, 123, 117, 108, 99, 84, 75, 55, 43.

**Pimelic acid (C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>)**

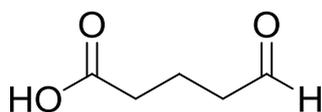
m/z (di-TMS derivative): 289, 272, 262, 245, 231, 217, 204, 185, 173, 155, 147, 125, 116, 97, 75, 55, 45.

**Succinic acid (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>)**

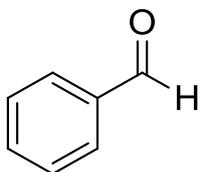
m/z (di-TMS derivative): 247, 218, 203, 186, 172, 160, 147, 129, 115, 101, 86, 75, 73, 55, 43.

**5-Hydroxypentanoic acid (C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>)**

m/z (di-TMS derivative): 247, 221, 204, 189, 172, 157, 147, 133, 129, 116, 101, 89, 75, 73, 59, 45.

**5-Oxopentanoic acid (C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>)**

m/z (TMS derivative): 188, 173, 145, 131, 129, 115, 99, 75, 73, 59, 43.

**Benzaldehyde (C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O)**

m/z: 106, 91, 77, 51, 45.



---

# ANNEXES

---



---

## Annexe 1 : Les 12 principes de la chimie Verte et de l'ingénierie verte

### Les 12 Principes de la chimie verte <sup>6,7</sup>

1. **Prévention** : il est préférable de limiter la formation de déchets plutôt que de les traiter une fois formés ;
2. **Economie d'Atomes** : les voies de synthèse doivent être conçues pour maximiser l'intégration de tous les produits de départ utilisés dans le procédé à l'intérieur du produit final ;
3. **Synthèses moins dangereuses** : dans la mesure du possible, les méthodologies de synthèse doivent être développées pour utiliser et générer des substances peu ou non toxiques pour la santé humaine et l'environnement ;
4. **Conception de produits chimiques plus sûrs** : les produits chimiques doivent être conçus pour préserver leur efficacité tout en réduisant leur toxicité ;
5. **Solvants et auxiliaires plus sûrs** : l'emploi de substances auxiliaires (ex : solvants, agents de séparation, etc.) doit être évité ou celles-ci doivent être inoffensives si elles sont utilisées ;
6. **Conception pour l'efficacité énergétique** : les procédés chimiques doivent minimiser leur impact environnemental et économique au travers de leurs besoins énergétiques. Si possible, les voies de synthèse doivent être conduites à température et pression ambiante ;
7. **Utilisation de matières premières renouvelables** : lorsque cela est techniquement et économiquement viable, la matière première ou la ressource doit être renouvelable plutôt qu'épuisable ;
8. **Réduction de dérivés** : l'emploi d'étapes de dérivatisation, de protection, de déprotection, ou de modification temporaire de processus physiques ou chimiques doit être minimisé ou évité à cause de l'emploi de réactifs supplémentaires, source de déchets ;
9. **Catalyse** : les réactifs catalytiques (aussi sélectifs que possible) sont supérieurs aux réactifs stoechiométriques ;
10. **Conception pour la dégradation** : les produits chimiques sont conçus pour être dégradés en sous-produits inoffensifs et ne pas persister dans l'environnement à la fin de leur utilisation ;
11. **Analyse en temps réel pour la prévention de la pollution** : le développement de méthodes analytiques permettant le contrôle en temps réel des procédés doit être effectué avant la formation de substances dangereuses ;
12. **Mise au point d'une chimie plus sûre par nature pour la prévention d'accidents** : les substances utilisées dans un procédé chimique et leurs formes doivent être choisies pour minimiser le potentiel d'accidents chimiques, incluant les rejets, les explosions et les incendies.

---

**Les 12 Principes de l'ingénierie verte** <sup>13,14,363</sup>

1. **Naturellement peu dangereux** : les ingénieurs doivent s'efforcer de s'assurer que tous les apports matériels et énergétiques sont, par nature, le moins dangereux possible ;
2. **Prévention plutôt que traitement** : il est préférable d'éviter la formation de sous-produits plutôt que de les traiter, une fois formés ;
3. **Conception pour la séparation** : les opérations de purification et de séparation doivent être conçues pour minimiser la consommation énergétique et matérielle ;
4. **Maximisation de l'efficacité** : les produits, procédés et systèmes doivent être conçus pour maximiser l'efficacité en masse, en énergie, en espace et en temps ;
5. **Contrôle par le flux de sortie** : le contrôle des produits, procédés et systèmes doit plutôt être gouverné par les flux de sortie que les flux d'entrée ;
6. **Conservation de la complexité** : lors de sa conception, l'entropie et la complexité propre à un produit doivent être considérés comme un investissement pour son recyclage, sa réutilisation ou de son élimination ;
7. **Durabilité plutôt qu'immortalité** : un des buts de conception vise à la durabilité du produit et non à son immortalité ;
8. **Répondre aux besoins, minimiser les excès** : la conception visant à créer des solutions uniques doit être considéré comme un défaut de conception ;
9. **Minimiser la diversité des matériaux** : la diversité des matériaux dans les produits à plusieurs composants doit être minimisée pour favoriser leur séparation sans perte de valeur ;
10. **Intégrer les flux de matière et d'énergie** : la conception des produits, des procédés et des systèmes doit intégrer et interconnecter les flux de matière et d'énergie disponibles ;
11. **Conception pour une vie du produit après usage** : les produits, procédés et systèmes doivent être conçus pour être performants en terme de vie du produit après usage ;
12. **Renouvelable plutôt qu'épuisable** : les apports énergétiques et matériels doivent être renouvelables plutôt qu'épuisables.

---

## Annexe 2 : Règles de bonne utilisation du matériel ultrasonore au laboratoire

219

### Règles générales

- A) Favoriser la cavitation par l'introduction de solides ou gaz inertes capables d'agir comme nuclei de bulles ;
- B) Utiliser le bullage de gaz différents ou de mélanges de gaz ;
- C) Essayer différents solvants afin d'atteindre différentes gammes de températures et d'énergies de cavitation ;
- D) Optimiser la puissance nécessaire à la réaction ;
- E) Ne pas additionner tous les composants en une fois dans le réacteur dans le cas de systèmes solides-liquides ;
- F) Pour les systèmes biphasiques, essayer d'homogénéiser autant que possible les phases immiscibles ;
- G) Tester différentes topologies de réacteurs (taille, diamètre, volume) ;
- H) Il est préférable (mais pas général) d'éviter des conditions de formation d'onde stationnaires dans le cadre de réactions sonochimiques de haute puissance en présence d'agitation mécanique ;
- I) Quand cela est possible, essayer de transformer un système batch en continu ;
- J) Sélectionner les conditions permettant de comparer différentes réactions sonochimiques.

### Pour les bacs à ultrasons

- A. Toujours remplir le bac à ultrasons au niveau indiqué par le fabricant. A minima, remplir le bac à une hauteur équivalente à des multiples de la longueur d'onde du son dans le liquide de remplissage utilisé ;
- B. Ne pas laisser la verrerie réactionnelle posée au fond du bac ;
- C. Ne pas laisser le bac ultrasonore s'assécher ;

- D. Localiser les zones de haute intensité du bac (par exemple à l'aide de la méthode par perforation d'une feuille d'aluminium, [Figure A 1](#)) et placer la verrerie réactionnelle à leur niveau ;
- E. Utiliser plutôt un ballon à fond plat plutôt qu'un ballon à fond rond ;



Figure A 1 : Perforation d'une feuille de papier aluminium après sonication au bac à ultrasons (Modèle : Advantage Lab AL 04-12,  $f = 38$  kHz) à 0, 2, 4 et 6 min (de gauche à droite). Les cercles rouges représentent les zones les plus actives du bac utilisé.

### Pour les sondes ultrasonores

- A. Si possible, utiliser la pointe de sonde de plus grand diamètre pour un générateur donné ;
- B. Ne pas positionner la sonde trop profondément dans le liquide ou au centre d'une fiole de forme symétrique ;
- C. S'assurer, entre deux essais, que la sonde ne soit pas contaminée, ce qui pourrait impacter les prochains essais par empoisonnement ;
- D. Vérifier l'érosion de la pointe de la sonde : la poncer avec du papier à poncer à grains fins (P 1 000 et 4 000) ou la remplacer si nécessaire pour éviter la formation préférentielle de bulles dans les interstices qui pourraient approfondir ces cavités par implosion ;
- E. Lors de la fixation de la sonde à un système, utiliser un point nodal (zone de pression nulle) pour la fixation.

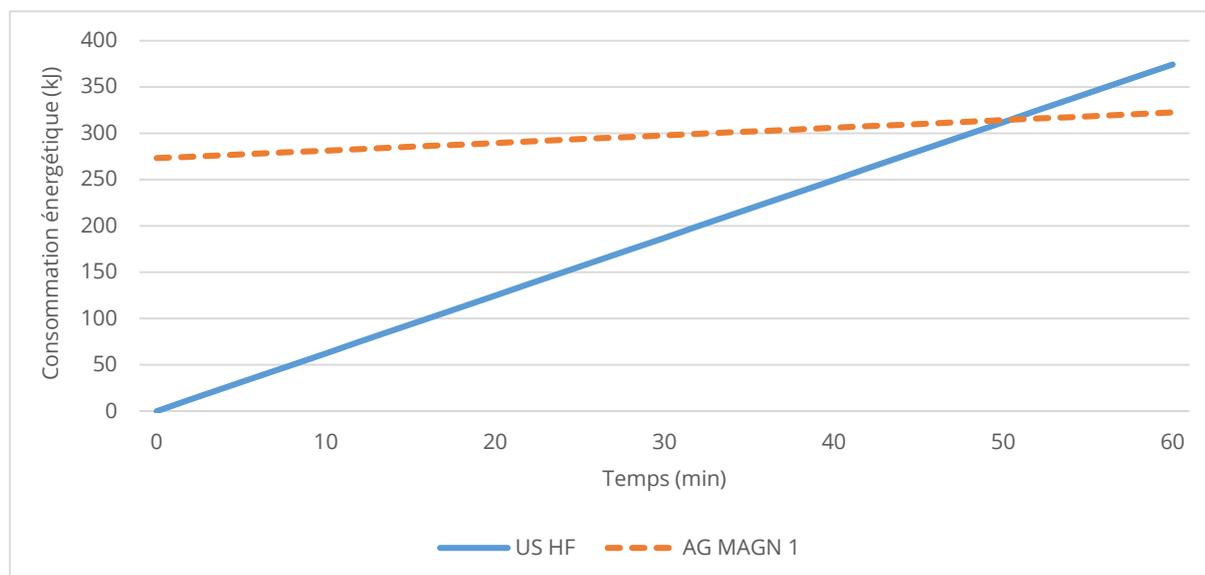
### Annexe 3 : Consommation énergétique des appareils utilisés pour les études d'oxydation d'oléfines en conditions ultrasonores en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

#### Détermination de la consommation énergétique des appareils utilisés

Les calculs de consommation énergétique se basent sur la puissance électrique consommée par l'appareil, mesurée grâce à un wattmètre (PEREL, E305EM6) en fonction du temps. L'énergie totale consommée est alors calculée en intégrant les puissances relevées sur le temps total de mesure. Ces mesures sont effectuées sur tous les appareils impliqués dans le cadre des études d'oxydation d'oléfines.

#### Consommations énergétiques des appareillages utilisés au cours de l'époxydation du *cis*-cyclooctène en conditions ultrasonores et silencieuses

I - Epoxydation du *cis*-cyclooctène sous ultrasons de hautes fréquences et en conditions silencieuses



Conditions générales : *Cis*-cyclooctène (185 mmol), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (35%, 1,5 éq.), H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> (0,75% mol), Aliquat 336® (0,75% mol), 25-80 °C. Conditions silencieuses (AG MAGN 1) : ballon, agitation magnétique, 1 000 tr/min. Conditions ultrasonores (US HF) :  $f = 800$  kHz,  $P_{\text{acous.vol}} = 0,61$  W.mL<sup>-1</sup>.

Figure A 2 : Consommation énergétique de la plaque agitatrice chauffante et du réacteur ultrasonore de hautes fréquences en fonction du temps au cours de l'époxydation du *cis*-cyclooctène en conditions optimisées

---

Comparaison des consommations énergétiques de la plaque agitatrice chauffante et du réacteur ultrasonore de hautes fréquences pendant l'époxydation du cis-cyclooctène en conditions optimisées

*Energie délivrée en conditions silencieuses (AG MAGN) :*

- Energie électrique délivrée pour chauffer le bain d'huile à 80 °C = 273,12 kJ (calculs effectués grâce aux puissances électriques totales de l'appareil mesurées en fonction du temps).
- Puissance électrique moyenne pour effectuer la réaction à 80 °C et 1 000 tr/min : 13,7 W.
- Temps optimal d'époxydation : 30 min (1 800 s).
- Energie électrique délivrée pour effectuer la réaction à 80 °C et 1 000 tr/min pendant 30 min :  $13,7 \text{ J.s}^{-1} \times 1\,800 \text{ s} = 24\,660 \text{ J} = 24,66 \text{ kJ}$
- **Energie totale fournie pour effectuer la réaction en conditions silencieuses : 273,12 kJ + 24,66 kJ = 297,78 kJ**

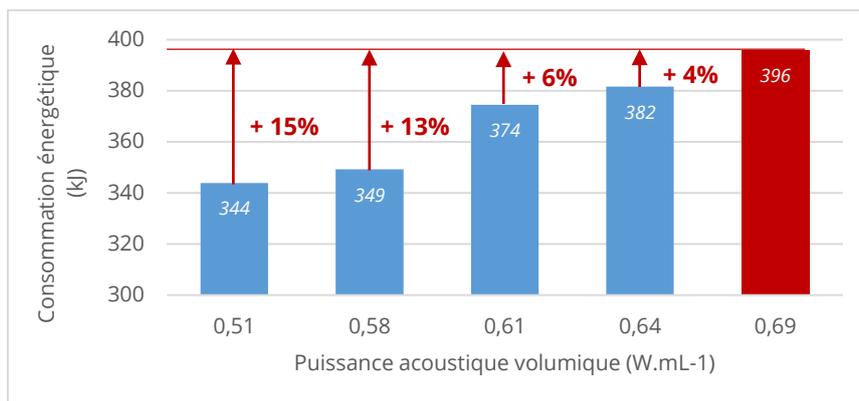
*Energie délivrée en conditions ultrasonores (US HF) :*

- Energie électrique délivrée avant la réaction : 0 kJ (irradiation directe).
- Puissance électrique moyenne pour effectuer la réaction à 80 °C et à  $P_{\text{acous.vol}} = 0.61 \text{ W.mL}^{-1}$  : 104 W.
- Temps optimal d'époxydation : 30 min (1 800 s).
- Energie électrique délivrée pour effectuer la réaction à 80 °C et  $P_{\text{acous.vol}} = 0.61 \text{ W.mL}^{-1}$  pendant 30 min :  $104 \text{ J.s}^{-1} \times 1\,800 \text{ s} = 187\,200 \text{ J} = 187,20 \text{ kJ}$ .
- **Energie totale fournie pour effectuer la réaction en conditions ultrasonores : 187,20 kJ.**

*Gain d'énergie en effectuant la réaction sous ultrasons*

(Energie totale fournie en conditions silencieuses) - (Energie totale fournie en conditions ultrasonores) = 297,78 kJ - 187,20 kJ = **110,58 kJ**.

## II - Epoxydation du *cis*-cyclooctène sous ultrasons de hautes fréquences à différentes puissances acoustiques

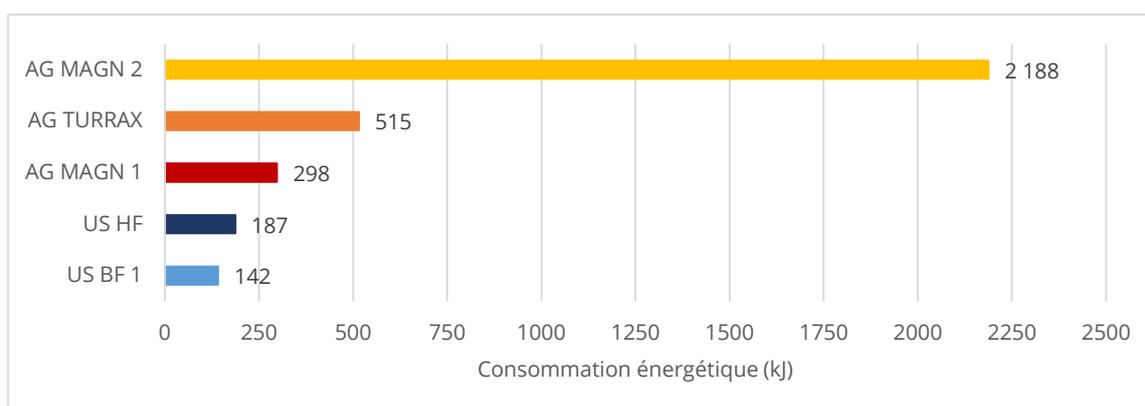


**Conditions :** *Cis*-cyclooctène (185 mmol), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (35%, 1,5 éq.), H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> (1% mol), Aliquat 336® (1% mol), ))) (f = 800 kHz), 25-50 °C, 1 h.

Figure A 3 : Consommation énergétique du réacteur ultrasonore de hautes fréquences au cours de l'époxydation du *cis*-cyclooctène en fonction de la puissance acoustique

Bien que l'époxydation du *cis*-cyclooctène à  $P_{\text{acous.vol}} = 0,69 \text{ W.mL}^{-1}$  mène aux meilleurs résultats (Chapitre IV, Figure 55), l'appareil ultrasonore de hautes fréquences consomme 4 à 15% d'énergie supplémentaire comparé à de plus faibles puissances acoustiques.

## III) Epoxydation du *cis*-cyclooctène sous ultrasons et en conditions silencieuses

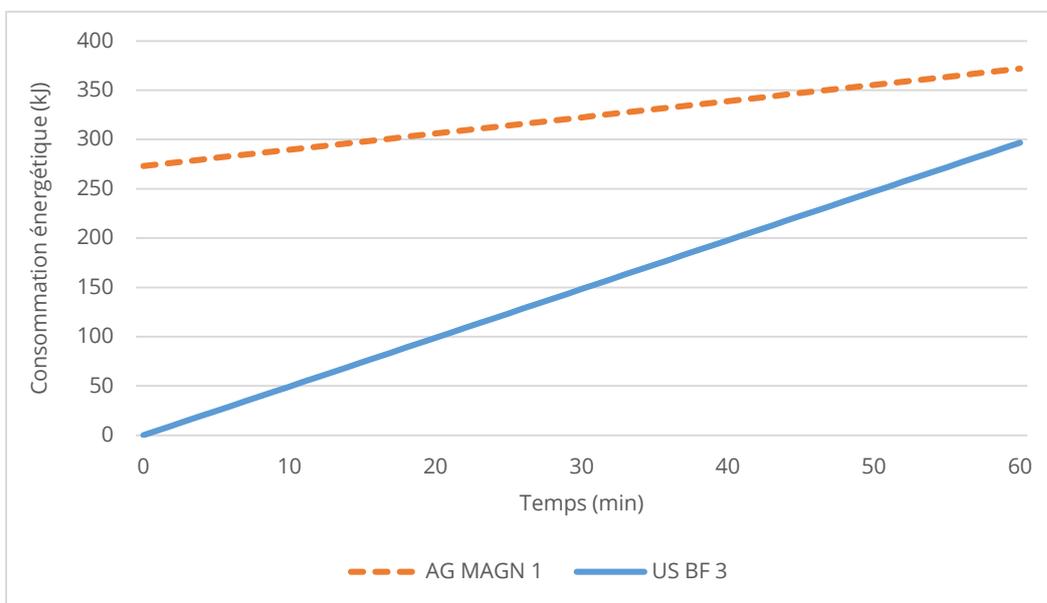


**Conditions générales:** *Cis*-cyclooctène (185 mmol), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (35%, 1,5 éq.), H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> (0,75% mol), Aliquat 336® (0,75% mol), 25-80 °C, 30 min. **Conditions US BF 1 :** Réacteur Cup Horn, ))) (f = 20 kHz,  $P_{\text{acous.vol}} = 0,61 \text{ W.mL}^{-1}$ ). **Conditions US HF :** ))) (f = 800 kHz,  $P_{\text{acous.vol}} = 0,61 \text{ W.mL}^{-1}$ ). **Conditions AG MAGN 1 :** ballon, agitateur magnétique, 300 ou 1 000 tr/min,  $T_{\text{bain}} = 80 \text{ °C}$ . **Conditions AG TURRAX :** ballon, Ultraturrax®, 24 000 tr/min,  $T_{\text{bain}} = 80 \text{ °C}$ . **Conditions AG MAGN 2 :** Réacteur US HF, agitateur magnétique, 1 000 tr/min,  $T_{\text{double enveloppe}} = 80 \text{ °C}$ .

Figure A 4 : Consommation énergétique des appareils utilisés pour l'époxydation du *cis*-cyclooctène en conditions ultrasonores et silencieuses

Les appareils ultrasonores consomment 2 à 3 fois moins d'énergie que les appareils d'agitation et de chauffage classiques pour l'époxydation du *cis*-cyclooctène.

### Consommations énergétiques des appareillages utilisés au cours de la coupure oxydante de cycloalcènes en conditions ultrasonores et silencieuses



Conditions générales : Cyclohexène (16,5 mmol), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (35%, 4,4 éq.), H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> (1% mol), Aliquat 336® (1% mol), 75-90 °C. Conditions silencieuses (AG MAGN 1) : 1 000 tr/min. Conditions ultrasonores (US BF 3) : Sonde, ))) (f = 20 kHz, P<sub>acous.vol</sub> = 0,25 W.mL<sup>-1</sup>)

Figure A 5 : Consommation énergétique de la plaque agitatrice chauffante et du réacteur ultrasonore de basses fréquences en fonction du temps au cours de la coupure oxydante du cyclohexène en conditions optimisées.

Le réacteur ultrasonore de basses fréquences consomme moins d'énergie que la plaque agitatrice chauffante pour la coupure oxydante de cycloalcènes en 1 h. A titre d'exemple, celui-ci permet un gain d'énergie de 75 kJ comparé à la plaque agitatrice chauffante pour la coupure oxydante du cyclohexène en conditions optimisées pour 1 h de réaction.

## Annexe 4 : Points de pénalité permettant le calcul de l'EcoScale d'une réaction chimique <sup>346</sup>

| Paramètres                                                            | Points de pénalité           | Paramètres                                        | Points de pénalité |
|-----------------------------------------------------------------------|------------------------------|---------------------------------------------------|--------------------|
| <b>1. Rendement</b>                                                   | $(100 - \text{Rdt } \%) / 2$ | <b>5. Température / Temps</b>                     |                    |
| <b>2. Coût des composés pour produire 10 mmol du produit</b>          |                              | Température ambiante, < 1 h                       | 0                  |
| Peu coûteux (< 10 \$)                                                 | 0                            | Température ambiante, < 24 h                      | 1                  |
| Coûteux (entre 10 \$ et 50 \$)                                        | 3                            | Chauffage, < 1 h                                  | 2                  |
| Très coûteux (> 50 \$)                                                | 5                            | Chauffage, > 1 h                                  | 3                  |
| <b>3. Sécurité<sup>a</sup></b>                                        |                              | Refroidissement à 0 °C                            | 4                  |
| Dangereux pour l'environnement : N                                    | 5                            | Refroidissement < 0 °C                            | 5                  |
| Toxique : T                                                           | 5                            | <b>6. Traitement et purification</b>              |                    |
| Très inflammable : F                                                  | 5                            | Aucun                                             | 0                  |
| Extrêmement toxique : T+                                              | 10                           | Refroidissement à température ambiante            | 0                  |
| Extrêmement Inflammable : F+                                          | 10                           | Ajout de solvant                                  | 0                  |
| Explosif : E                                                          | 10                           | Filtration simple                                 | 0                  |
| <b>4. Mise en œuvre</b>                                               |                              | Cristallisation et filtration                     | 0                  |
| Montage classique                                                     | 0                            | Evaporation du solvant (T <sub>éb</sub> < 150 °C) | 1                  |
| Appareils pour addition contrôlée des produits chimiques <sup>b</sup> | 1                            | Evaporation du solvant (T <sub>éb</sub> > 150 °C) | 2                  |
| Pièce de verrerie additionnelle                                       | 1                            | Extraction phase solide                           | 2                  |
| Atmosphère de gaz (inerte)                                            | 1                            | Distillation                                      | 3                  |
| Technique non conventionnelle d'activation <sup>c</sup>               | 2                            | Sublimation                                       | 3                  |
| Équipement sous pression (> 1 atm) <sup>d</sup>                       | 3                            | Extraction liquide-liquide <sup>e</sup>           | 3                  |
| Boîte à gants                                                         | 3                            | Colonne chromatographique                         | 10                 |

<sup>a</sup> Basé sur les pictogrammes de sécurité des produits utilisés. <sup>b</sup> Ampoule de coulée, pousse seringue, régulateur de pression, etc. <sup>c</sup> Irradiation micro-ondes, ultrasons, activation photochimique, etc. <sup>d</sup> Équipement d'hydrogénation sous haute pression, CO<sub>2</sub> supercritique, etc. <sup>e</sup> Incluant les étapes de séchage sur desséchant et filtration du desséchant.

## Annexe 5 : Caractérisation des appareils ultrasonores de hautes et de basses fréquences

| Réacteur US HF                                                                    |                     |                                  |                         |                    |                       |                            |                                              |                                        |                        |                                                            |                                            |                                           |
|-----------------------------------------------------------------------------------|---------------------|----------------------------------|-------------------------|--------------------|-----------------------|----------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------|------------------------|------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|-------------------------------------------|
|                                                                                   | Diamètre sonde (cm) | Surface sonde (cm <sup>2</sup> ) | P <sub>totale</sub> (W) | P <sub>0</sub> (W) | P <sub>élec</sub> (W) | P <sub>acous moy</sub> (W) | P <sub>acous vol</sub> (W.mL <sup>-1</sup> ) | Intensité sonore (W.cm <sup>-2</sup> ) | Rend. Conv. Acoust (%) | V <sub>HO</sub> • (mmol.L <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> ) | SE <sub>acous</sub> (mol.J <sup>-1</sup> ) | SE <sub>élec</sub> (mol.J <sup>-1</sup> ) |
|                                                                                   |                     |                                  |                         |                    |                       |                            | 50 mL                                        |                                        |                        |                                                            | 50 mL                                      | 50 mL                                     |
|  | 5                   | 19,6                             | 91,5                    | 39,7               | 51,8                  | 25,7 ± 0,6                 | 0,51                                         | 1,31                                   | 49,5                   | 1,85 ± 0,03                                                | 1,00. 10 <sup>-9</sup>                     | 4,96. 10 <sup>-10</sup>                   |
|                                                                                   |                     |                                  | 98,1                    | 39,7               | 58,4                  | 29,0 ± 0,4                 | 0,58                                         | 1,48                                   | 49,7                   | 2,09 ± 0,08                                                | 1,00. 10 <sup>-9</sup>                     | 4,97. 10 <sup>-10</sup>                   |
|                                                                                   |                     |                                  | 84,6                    | 39,4               | 45,3                  | 21,8 ± 0,6                 | 0,44                                         | 1,11                                   | 48,1                   | 1,66 ± 0,06                                                | 1,06. 10 <sup>-9</sup>                     | 5,09. 10 <sup>-10</sup>                   |
|                                                                                   |                     |                                  | 104,8                   | 38,4               | 66,5                  | 30,3 ± 0,4                 | 0,61                                         | 1,55                                   | 45,6                   | 2,01 ± 0,11                                                | 9,20. 10 <sup>-10</sup>                    | 4,20. 10 <sup>-10</sup>                   |
|                                                                                   |                     |                                  | 112,3                   | 38,0               | 74,3                  | 31,5 ± 0,8                 | 0,63                                         | 1,61                                   | 42,5                   | 1,83 ± 0,05                                                | 8,06. 10 <sup>-10</sup>                    | 3,42. 10 <sup>-10</sup>                   |
|                                                                                   |                     |                                  | 109,8                   | 39,0               | 70,8                  | 31,8 ± 0,3                 | 0,64                                         | 1,62                                   | 44,9                   | 1,96 ± 0,07                                                | 8,56. 10 <sup>-10</sup>                    | 3,85. 10 <sup>-10</sup>                   |
|                                                                                   |                     |                                  | 115,7                   | 39,0               | 76,6                  | 34,4 ± 0,5                 | 0,69                                         | 1,75                                   | 44,8                   | 1,94 ± 0,1                                                 | 7,84. 10 <sup>-10</sup>                    | 3,52. 10 <sup>-10</sup>                   |

Tableau A 1 : Paramètres sonochimiques du réacteur ultrasonore de hautes fréquences US HF.

| Réacteur US BF 1                                                                  |                     |                                  |                         |                    |                       |                            |                                              |  |                                        |                        |                                                           |                                            |       |                                           |  |
|-----------------------------------------------------------------------------------|---------------------|----------------------------------|-------------------------|--------------------|-----------------------|----------------------------|----------------------------------------------|--|----------------------------------------|------------------------|-----------------------------------------------------------|--------------------------------------------|-------|-------------------------------------------|--|
|  | Diamètre sonde (cm) | Surface sonde (cm <sup>2</sup> ) | P <sub>totale</sub> (W) | P <sub>0</sub> (W) | P <sub>élec</sub> (W) | P <sub>acous moy</sub> (W) | P <sub>acous vol</sub> (W.mL <sup>-1</sup> ) |  | Intensité sonore (W.cm <sup>-2</sup> ) | Rend. Conv. Acoust (%) | V <sub>HO•</sub> (mmol.L <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> ) | SE <sub>acous</sub> (mol.J <sup>-1</sup> ) |       | SE <sub>élec</sub> (mol.J <sup>-1</sup> ) |  |
|                                                                                   |                     |                                  |                         |                    |                       |                            | 50 mL                                        |  |                                        |                        |                                                           | 50 mL                                      | 50 mL |                                           |  |
|                                                                                   | 4,5                 | 15,9                             | 95,6                    | 32,6               | 63,0                  | 30,74 ± 0,72               | 0,61                                         |  | 1,93                                   | 48,77                  | 3,14.10 <sup>-1</sup> ± 0,03.10 <sup>-1</sup>             | 1,42.10 <sup>-10</sup>                     |       | 6,92.10 <sup>-11</sup>                    |  |

Tableau A 2 : Paramètres sonochimiques du réacteur ultrasonore de basses fréquences US BF 1.

| Réacteur US BF 2 et 3                                                              |    |                     |                                  |                         |                    |                       |                            |                                              |      |                                        |                        |                                                           |                                            |                        |                                           |                        |
|------------------------------------------------------------------------------------|----|---------------------|----------------------------------|-------------------------|--------------------|-----------------------|----------------------------|----------------------------------------------|------|----------------------------------------|------------------------|-----------------------------------------------------------|--------------------------------------------|------------------------|-------------------------------------------|------------------------|
|  | US | Diamètre sonde (cm) | Surface sonde (cm <sup>2</sup> ) | P <sub>totale</sub> (W) | P <sub>0</sub> (W) | P <sub>élec</sub> (W) | P <sub>acous moy</sub> (W) | P <sub>acous vol</sub> (W.mL <sup>-1</sup> ) |      | Intensité sonore (W.cm <sup>-2</sup> ) | Rend. Conv. Acoust (%) | V <sub>HO•</sub> (mmol.L <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> ) | SE <sub>acous</sub> (mol.J <sup>-1</sup> ) |                        | SE <sub>élec</sub> (mol.J <sup>-1</sup> ) |                        |
|                                                                                    |    |                     |                                  |                         |                    |                       |                            | 3 mL                                         | 8 mL |                                        |                        |                                                           | 3 mL                                       | 8 mL                   | 3 mL                                      | 8 mL                   |
|                                                                                    | US | 0,3                 | 0,1                              | 44,8                    | 32,6               | 12,2                  | 2,00 ± 0,1                 | 0,66                                         | 0,25 | 27,87                                  | 16,1                   | 6,30.10 <sup>-2</sup> ± 0,24.10 <sup>-2</sup>             | 2,64.10 <sup>-11</sup>                     | 7,05.10 <sup>-11</sup> | 4,27.10 <sup>-11</sup>                    | 1,14.10 <sup>-10</sup> |
|                                                                                    | US |                     |                                  | 50,3                    | 32,6               | 17,7                  | 3,2 ± 0,04                 | 1,06                                         | 0,40 | 45,13                                  | 18,0                   | 1,18.10 <sup>-1</sup> ± 0,04.10 <sup>-1</sup>             | 3,08.10 <sup>-11</sup>                     | 8,22.10 <sup>-11</sup> | 5,55.10 <sup>-11</sup>                    | 1,48.10 <sup>-10</sup> |
|                                                                                    | US |                     |                                  | 57,8                    | 32,6               | 25,2                  | 4,43 ± 0,1                 | 1,48                                         | 0,55 | 62,67                                  | 17,6                   | 1,03.10 <sup>-1</sup> ± 0,04.10 <sup>-1</sup>             | 1,94.10 <sup>-11</sup>                     | 5,17.10 <sup>-11</sup> | 3,41.10 <sup>-11</sup>                    | 9,09.10 <sup>-11</sup> |

Tableau A 3 : Paramètres sonochimiques des réacteurs ultrasonores de basses fréquences US BF 2 et 3.



---

# BIBLIOGRAPHIE

---



- 1 Population, <https://www.un.org/en/sections/issues-depth/population/index.html>, (accessed August 2, 2019).
- 2 S. Sarrade, *La chimie d'une planète durable*, Le Pommier, Paris, 2011.
- 3 C. G. Brundtland, in *Our Common future*, The World Commission on Environment and Development, Oxford, University Press., 1987, 43–66.
- 4 P. Marion, B. Bernela, A. Piccirilli, B. Estrine, N. Patouillard, J. Guilbot and F. Jérôme, *Green Chem*, 2017, **19**, 4973–4989.
- 5 J. H. Clark, in *Green and Sustainable Medicinal Chemistry*, 2016, 1–11.
- 6 P. T. Anastas and J. C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, 1998.
- 7 P. Anastas and N. Eghbali, *Chem Soc Rev*, 2010, **39**, 301–312.
- 8 A. Lapkin and D. Constable, *Green chemistry metrics: measuring and monitoring sustainable processes*, Wiley, Chichester, U.K.; Ames, Iowa, 2008.
- 9 R. A. Sheldon, I. W. C. E. Arends and U. Hanefeld, in *Green Chemistry and Catalysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2007, 1–47.
- 10 B. M. Trost, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1995, **34**, 259–281.
- 11 La réglementation REACH, <http://www.ecologique-solidaire.gouv.fr/reglementation-reach>, (accessed July 26, 2019).
- 12 Liste des restrictions - ECHA, <https://echa.europa.eu/fr/substances-restricted-under-reach>, (accessed July 26, 2019).
- 13 P. T. Anastas and J. B. Zimmerman, *Environ. Sci. Technol.*, 2003, **37**, 94A-101A.
- 14 P. T. Anastas and J. B. Zimmerman, in *Sustainability Science and Engineering*, Elsevier, 2006, vol. 1, 11–32.
- 15 G. Strukul, Ed., *Catalytic Oxidations with Hydrogen Peroxide as Oxidant*, Springer Netherlands, 1992.
- 16 F. Cavani and J. H. Teles, *ChemSusChem*, 2009, **2**, 508–534.
- 17 J. H. Teles, I. Hermans, G. Franz and R. A. Sheldon, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2015, 1–103.
- 18 B. Zaldman, A. Kisilev, Y. Sasson and N. Garti, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1988, **65**, 611–615.
- 19 A. Goti and F. Cardona, in *Green Chemical Reactions*, eds. P. Tundo and V. Esposito, Springer Netherlands, 2008, 191–212.

- 
- 20 R. A. Sheldon, in *Catalytic Oxidation: Principles and Applications*, WORLD SCIENTIFIC, Rolduc, Kerkrade, Netherlands, 1995, 1–15.
- 21 R. A. Sheldon, *Chem. Commun.*, 2008, 3352.
- 22 N. A. Milas and S. Sussman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 1302–1304.
- 23 R. Pappo, D. S. Allen, Jr., R. U. Lemieux and W. S. Johnson, *J. Org. Chem.*, 1956, **21**, 478–479.
- 24 V. VanRheenen, R. C. Kelly and D. Y. Cha, *Tetrahedron Lett.*, 1976, **17**, 1973–1976.
- 25 P. H. J. Carlsen, T. Katsuki, V. S. Martin and K. B. Sharpless, *J. Org. Chem.*, 1981, **46**, 3936–3938.
- 26 A. Godard, P. de Caro, E. Vedrenne, Z. Mouloungui and S. Thiebaud-Roux, *OCL*, 2016, **23**, D510.
- 27 P. S. Bailey, *Chem. Rev.*, 1958, **58**, 925–1010.
- 28 P. S. Bailey, *Ozonation in organic chemistry*, Academic Press, New York, 1978.
- 29 E. Bernasconi, D. Genders, J. Lee, D. Longoni, C. R. Martin, V. Menon, J. Roletto, L. Sogli, D. Walker, G. Zappi, P. Zelenay and H. Zhang, *Org. Process Res. Dev.*, 2002, **6**, 158–168.
- 30 S. G. Van Ornum, R. M. Champeau and R. Pariza, *Chem. Rev.*, 2006, **106**, 2990–3001.
- 31 B. Cornils and P. Lappe, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2000.
- 32 C. G. Goebel, A. C. Brown, H. F. Oehlschlaeger and R. P. Rolfes, *US Pat.*, 2813113A, 1957.
- 33 A. Köckritz and A. Martin, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 2011, **113**, 83–91.
- 34 J.-E. Bäckvall, Ed., *Modern Oxidation Methods: Second Edition*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2010.
- 35 R. A. Sheldon, I. Arends and U. Hanefeld, *Green chemistry and catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, Repr., 2008.
- 36 C. P. Horwitz, in *Innovations in Green Chemistry and Green Engineering*, eds. P. T. Anastas and J. B. Zimmerman, Springer New York, New York, NY, 2013, 247–295.
- 37 H. P. L. Gemoets, Y. Su, M. Shang, V. Hessel, R. Luque and T. Noël, *Chem. Soc. Rev.*, 2016, **45**, 83–117.
- 38 A. Gavriilidis, A. Constantinou, K. Hellgardt, K. K. (Mimi) Hii, G. J. Hutchings, G. L. Brett, S. Kuhn and S. P. Marsden, *React. Chem. Eng.*, 2016, **1**, 595–612.
- 39 C. A. Hone and C. O. Kappe, *Top. Curr. Chem.*, 2019, **377**, 2.
-

- 
- 40 M. J. N. Pourbaix and N. de Zoubov, *Atlas d'équilibres électrochimiques*, Gauthier-Villars, Paris, 1963.
- 41 R. Ciriminna, L. Albanese, F. Meneguzzo and M. Pagliaro, *ChemSusChem*, 2016, **9**, 3374–3381.
- 42 W. R. Sanderson, in *Handbook of Green Chemistry and Technology*, eds. J. H. Clark and D. Macquarrie, Blackwell Science Ltd, Oxford, UK, 2002, pp. 258–305.
- 43 N. M. Wilson, D. T. Bregante, P. Priyadarshini and D. W. Flaherty, in *Catalysis*, eds. J. Spivey and Y.-F. Han, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2017, vol. 29, pp. 122–212.
- 44 Hydrogen Peroxide Suppliers & Manufacturers, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> MSDS | ACC, <https://www.airedalechemical.com/products/hydrogen-peroxide/>, (accessed July 26, 2019).
- 45 V. Russo, R. Tesser, E. Santacesaria and M. Di Serio, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2013, **52**, 1168–1178.
- 46 C. W. Jones, *Applications of hydrogen peroxide and derivatives*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1999.
- 47 Developing Technology: The “greening” of nylon, <https://pubsapp.acs.org/subscribe/archive/ci/31/i02/html/02dahlhoff.html>, (accessed July 27, 2019).
- 48 Sumitomo to commercialize new caprolactam process, <https://www.chemicalonline.com/doc/sumitomo-to-commercialize-new-caprolactam-pro-0001>, (accessed July 27, 2019).
- 49 J. Ritz, H. Fuchs, H. Kieczka and W. C. Moran, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2011, p. a05\_031.pub2.
- 50 R. A. Sheldon, I. W. C. E. Arends and H. Ulf, in *Green Chemistry and Catalysis*, John Wiley & Sons, Ltd, 2007, 133–221.
- 51 W.-L. Dai, J. Ding, Q. Zhu, R. Gao and X. Yang, in *Catalysis*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2016, vol. 28, 1–27.
- 52 E. Lassner, W.-D. Schubert, E. Lüderitz and H. U. Wolf, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2000.
- 53 D. Wang and D. Astruc, *Chem. Soc. Rev.*, 2017, **46**, 816–854.
- 54 National Research Council (U.S.), *Handbook of toxicology.*, Saunders, Philadelphia, 1956.
- 55 P. E. Leffler and G. Kazantzis, in *Handbook on the Toxicology of Metals*, Elsevier, 2015, 1297–1306.
-

- 
- 56 W. P. Griffith, *Transit. Met. Chem.*, 1991, **16**, 548–552.
- 57 L. Salles, C. Aubry, R. Thouvenot, F. Robert, C. Doremieux-Morin, G. Chottard, H. Ledon, Y. Jeannin and J. M. Bregeault, *Inorg. Chem.*, 1994, **33**, 871–878.
- 58 V. Conte, F. D. Furia and S. Moro, *J. Phys. Org. Chem.*, 1996, **9**, 329–336.
- 59 L. Bretherick, P. G. Urben and M. J. Pitt, *Bretherick's handbook of reactive chemical hazards*, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands ; Boston, MA, 7th ed., 2007.
- 60 Rare Earth Elements—Critical Resources for High Technology | USGS Fact Sheet 087-02, <https://pubs.usgs.gov/fs/2002/fs087-02/>, (accessed November 19, 2017).
- 61 N. J. Campbell, A. C. Dengel, C. J. Edwards and W. P. Griffith, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1989, 1203.
- 62 A. C. Dengel, W. P. Griffith and B. C. Parkin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1993, 2683–2688.
- 63 A. J. Bailey, W. P. Griffith and B. C. Parkin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1995, 1833.
- 64 C. Venturello, E. Alneri and M. Ricci, *J. Org. Chem.*, 1983, **48**, 3831–3833.
- 65 C. Venturello, R. D'Aloisio, J. C. J. Bart and M. Ricci, *J. Mol. Catal.*, 1985, **32**, 107–110.
- 66 Z. P. Pai, N. V. Selivanova, P. V. Oleneva, P. V. Berdnikova and A. M. Beskopyl'nyi, *Catal. Commun.*, 2017, **88**, 45–49.
- 67 R. Noyori, M. Aoki and K. Sato, *Chem. Commun.*, 2003, 1977.
- 68 H. Wójtowicz-Młochowska, *Arkivoc*, 2016, **2017**, 12–58.
- 69 W. Riemenschneider and M. Tanifuji, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2000, p. a18\_247.
- 70 S. Hildbrand and P. Pollak, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2001, p. a16\_063.
- 71 P. U. Maheswari, P. De Hoog, P. G. Enamorado, R. Hage and J. Reedijk, WO2009109857, 2009.
- 72 M. Vafaezadeh and M. Mahmoodi Hashemi, *RSC Adv*, 2015, **5**, 31298–31302.
- 73 M. T. Musser, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2000.
- 74 G. W. Parshall, *US Pat.*, 3646130A, 1972.
- 75 C. Bastioli, T. Milizia and G. Borsotti, WO2007039481, 2007.
-

- 
- 76 M. Brandhorst, J.-L. Couturier and J.-L. Dubois, WO2012095575, 2012.
- 77 M. Brandhorst and J.-L. Dubois, WO2013079849, 2013.
- 78 A. Bieser, G. Borsotti, F. Digioia, A. Ferrari and A. Pirocco, *US Pat.*, 8846962B2, 2014.
- 79 A. Bieser, G. Borsotti, F. Digioia, A. Ferrari and A. Pirocco, *US Pat.*, 9272975B2, 2016.
- 80 A. Soutelo-Maria, J.-L. Dubois, J.-L. Couturier and G. Cravotto, *Catalysts*, 2018, **8**, 464.
- 81 A. Enferadi Kerenkan, F. Béland and T.-O. Do, *Catal Sci Technol*, 2016, **6**, 971–987.
- 82 C. H. Hamblet and M. Amborse, *US Pat.*, 2557282A, 1951.
- 83 J. C. J. Bart and S. Cavallaro, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2015, **54**, 1–46.
- 84 C. Bolm, O. Beckmann and O. A. G. Dabard, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1999, **38**, 907–909.
- 85 P. Forster, V. Ramaswamy, P. Artaxo, T. Berntsen, R. Betts, D. W. Fahey, J. Haywood, J. Lean, D. C. Lowe, G. Myhre, J. Nganga, R. Prinn, G. Raga, M. Schulz, R. van Dorland, G. Bodeker, O. Boucher, W. D. Collins, T. J. Conway, E. Dlugokencky, J. W. Elkins, D. Etheridge, P. Foukal, P. Fraser, M. Geller, F. Joos, C. D. Keeling, S. Kinne, K. Lassey, U. Lohmann, A. C. Manning, S. Montzka, D. Oram, K. O’Shaughnessy, S. Piper, G.-K. Plattner, M. Ponater, N. Ramankutty, G. Reid, D. Rind, K. Rosenlof, R. Sausen, D. Schwarzkopf, S. K. Solanki, G. Stenchikov, N. Stuber, T. Takemura, C. Textor, R. Wang, R. Weiss and T. Whorf, in *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the 4th Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, eds. S. Solomon, D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K. B. Averyt, M. Tignor and H. L. Miller, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, USA, 2007.
- 86 R. E. Dickinson and R. J. Cicerone, *Nature*, 1986, **319**, 109–115.
- 87 R. A. Reimer, C. S. Slaten, M. Seapan, M. W. Lower and P. E. Tomlinson, *Environ. Prog.*, 1994, **13**, 134–137.
- 88 R. A. Reimer, C. S. Slaten, M. Seapan, T. A. Koch and V. G. Triner, in *Non-CO2 Greenhouse Gases: Scientific Understanding, Control and Implementation*, eds. J. van Ham, A. P. M. Baede, L. A. Meyer and R. Ybema, Springer Netherlands, Dordrecht, 2000, 347–358.
- 89 A. Shimizu, K. Tanaka and M. Fujimori, *Chemosphere - Glob. Change Sci.*, 2000, **2**, 425–434.
- 90 T. Cousin, G. Chatel, N. Kardos, B. Andrioletti and M. Draye, *Catal. Sci. Technol.*, 2019, **9**, 5256–5278.
- 91 C. Mi, X.-G. Meng, X.-H. Liao and X. Peng, *RSC Adv*, 2015, **5**, 69487–69492.
- 92 S.-O. Lee, R. Raja, K. D. M. Harris, J. M. Thomas, B. F. G. Johnson and G. Sankar, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, **42**, 1520–1523.
- 93 M. N. Timofeeva, O. A. Kholdeeva, S. H. Jhung and J.-S. Chang, *Appl. Catal. Gen.*, 2008, **345**, 195–200.
-

- 
- 94 Z. Saedi, S. Tangestaninejad, M. Moghadam, V. Mirkhani and I. Mohammadpoor-Baltork, *Catal. Commun.*, 2012, **17**, 18–22.
- 95 M. Nourian, F. Zadehahmadi, R. Kardanpour, S. Tangestaninejad, M. Moghadam, V. Mirkhani and I. Mohammadpoor-Baltork, *Appl. Organomet. Chem.*, 2018, **32**, e3957.
- 96 J. Y. Wang, M. D. Zhou, Y. G. Yuan, N. H. Fu and S. L. Zang, *Russ. J. Gen. Chem.*, 2015, **85**, 2378–2385.
- 97 C.-M. Che, W.-P. Yip and W.-Y. Yu, *Chem. Asian J.*, 2006, **1**, 453–458.
- 98 S. R. Hart, D. C. Whitehead, B. R. Travis and B. Borhan, *Org. Biomol. Chem.*, 2011, **9**, 4741.
- 99 P.-P. Knops-Gerrits, D. De Vos, F. Thibault-Starzyk and P. A. Jacobs, *Nature*, 1994, **369**, 543–546.
- 100 V. Escande, E. Petit, L. Garoux, C. Boulanger and C. Grison, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2015, **3**, 2704–2715.
- 101 C. D. Brooks, L. Huang, M. McCarron and R. A. W. Johnstone, *Chem. Commun.*, 1999, 37–38.
- 102 M. G. Buonomenna, G. Golemme, M. P. De Santo and E. Drioli, *Org. Process Res. Dev.*, 2010, **14**, 252–258.
- 103 J. Alcañiz-Monge, G. Trautwein and A. Garcia-Garcia, *J. Mol. Catal. Chem.*, 2014, **394**, 211–216.
- 104 G. Ferey, *Science*, 2005, **309**, 2040–2042.
- 105 Y. Ishii, K. Yamawaki, T. Ura, H. Yamada, T. Yoshida and M. Ogawa, *J. Org. Chem.*, 1988, **53**, 3587–3593.
- 106 K. Sato, M. Aoki, M. Ogawa, T. Hashimoto, D. Panyella and R. Noyori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1997, **70**, 905–915.
- 107 C. Venturello and M. Ricci, *J. Org. Chem.*, 1986, **51**, 1599–1602.
- 108 E. Antonelli, R. D'Aloisio, M. Gambaro, T. Fiorani and C. Venturello, *J. Org. Chem.*, 1998, **63**, 7190–7206.
- 109 L. Knof, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 1962, **656**, 183–189.
- 110 G. M. Rubottom, J. M. Gruber, R. K. Boeckman, M. Ramaiah and J. B. Medwid, *Tetrahedron Lett.*, 1978, **19**, 4603–4606.
- 111 P. Jin, L. Zhu, D. Wei, M. Tang and X. Wang, *Comput. Theor. Chem.*, 2011, **966**, 207–212.
- 112 K. Sato, M. Aoki and R. Noyori, *Science*, 1998, **281**, 1646–1647.
- 113 C. Venturello and M. Gambaro, *J. Org. Chem.*, 1991, **56**, 5924–5931.
-

- 
- 114 K. Fujitani, T. Mizutani, T. Oida and T. Kawase, *J. Oleo Sci.*, 2009, **58**, 323–328.
- 115 M. Vafaezadeh, M. M. Hashemi and M. Shakourian-Fard, *Catal. Commun.*, 2012, **26**, 54–57.
- 116 M. Vafaezadeh and M. M. Hashemi, *Chem. Eng. J.*, 2013, **221**, 254–257.
- 117 M. Vafaezadeh and M. M. Hashemi, *Process Saf. Environ. Prot.*, 2016, **100**, 203–207.
- 118 H. Jiang, H. Gong, Z. Yang, X. Zhang and Z. Sun, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 2002, **75**, 315–321.
- 119 J. Gui, D. Liu, X. Cong, X. Zhang, H. Jiang, Z. Hu and Z. Sun, *J. Chem. Res.*, 2005, **2005**, 520–522.
- 120 W. Zhu, H. Li, X. He, H. Shu and Y. Yan, *J. Chem. Res.*, 2006, **2006**, 774–775.
- 121 H. Li, W. Zhu, X. He, Q. Zhang, J. Pan and Y. Yan, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 2007, **92**, 319–327.
- 122 S. Ren, Z. Xie, L. Cao, X. Xie, G. Qin and J. Wang, *Catal. Commun.*, 2009, **10**, 464–467.
- 123 Y. Deng, Z. Ma, K. Wang and J. Chen, *Green Chem.*, 1999, **1**, 275–276.
- 124 D. Jingfa, X. Xinhua, C. Haiying and J. Anren, *Tetrahedron*, 1992, **48**, 3503–3514.
- 125 T. Oguchi, T. Ura, Y. Ishii and M. Ogawa, *Chem. Lett.*, 1989, **18**, 857–860.
- 126 K. Fujitani, T. Mizutani, T. Oida and T. Kawase, *J. Oleo Sci.*, 2009, **58**, 37–42.
- 127 M. Damm, B. Gutmann and C. O. Kappe, *ChemSusChem*, 2013, **6**, 978–982.
- 128 S. Borukhova and V. Hessel, in *Process Intensification for Green Chemistry*, eds. K. Boodhoo and A. Harvey, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2013, 91–156.
- 129 M. Shang, T. Noël, Q. Wang and V. Hessel, *Chem. Eng. Technol.*, 2013, **36**, 1001–1009.
- 130 H. Chen, W.-L. Dai, X.-L. Yang, R. Gao, Y. Cao, H. Li and K. Fan, *Appl. Catal. Gen.*, 2006, **309**, 62–69.
- 131 P. Jin, Z. Zhao, Z. Dai, D. Wei, M. Tang and X. Wang, *Catal. Today*, 2011, **175**, 619–624.
- 132 Y. Wen, X. Wang, H. Wei, B. Li, P. Jin and L. Li, *Green Chem.*, 2012, **14**, 2868.
- 133 C. Venturello and R. Marco, EP0122804 (A1), 1984.
- 134 C. M. Starks and C. Liotta, in *Phase Transfer Catalysis*, Elsevier, 1978, 1–12.
- 135 C. M. Starks and C. Liotta, in *Phase Transfer Catalysis*, Elsevier, 1978, 13–56.
- 136 D. C. M. Albanese, F. Foschi and M. Penso, *Org. Process Res. Dev.*, 2016, **20**, 129–139.
-

- 
- 137 R. Kadyrov and D. Hackenberger, *Top. Catal.*, 2014, **57**, 1366–1371.
- 138 G. Siemel, R. Rieth and K. T. Rowbottom, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2000.
- 139 S. Rebsdatt and D. Mayer, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2001, p. a10\_117.
- 140 D. Kahlich, U. Wiechern and J. Lindner, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2000, p. a22\_239.
- 141 N. Karak, in *Vegetable Oil-Based Polymers*, Elsevier, 2012, 180–207.
- 142 S. CAILLOL, *Tech. Ing. Chim. Végétal Prod. Biosourcés*.
- 143 S. T. Oyama, in *Mechanisms in Homogeneous and Heterogeneous Epoxidation Catalysis*, Elsevier, 2008, 3–99.
- 144 C. François, S. Pourchet, G. Boni, S. Rautiainen, J. Samec, L. Fournier, C. Robert, C. M. Thomas, S. Fontaine, Y. Gaillard, V. Placet and L. Plasseraud, *Comptes Rendus Chim.*, 2017, **20**, 1006–1016.
- 145 K. Weissermel and H.-J. Arpe, Eds., in *Industrial Organic Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, 1997, 265–310.
- 146 B. M. Bell, J. R. Briggs, R. M. Campbell, S. M. Chambers, P. D. Gaarenstroom, J. G. Hippler, B. D. Hook, K. Kearns, J. M. Kenney, W. J. Kruper, D. J. Schreck, C. N. Theriault and C. P. Wolfe, *CLEAN - Soil Air Water*, 2008, **36**, 657–661.
- 147 C. Caultet and J. Le Nôtre, in *Industrial Biorefineries & White Biotechnology*, Elsevier, 2015, 247–270.
- 148 Epicerol® | Solvay, <https://www.solvay.us/en/markets-and-products/featured-products/epicerol.html>, (accessed September 14, 2019).
- 149 W. E. Evans and P. I. Chipman, *US Pat.*, US6717001B2, 2004.
- 150 A. F. Chadwick, D. O. Barlow, A. A. D'Addieco and J. G. Wallace, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1958, **35**, 355–358.
- 151 G. Centi and S. Perathoner, *Catal. Today*, 2003, **77**, 287–297.
- 152 HPPO Technology - Evonik is one of the world's largest producers of hydrogen peroxide - H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, <http://h2o2.evonik.com/product/h2o2/en/Pages/hppo-technology.aspx>, (accessed November 1, 2017).
-

- 
- 153 G. H. Grosch, U. Müller, A. Walch, N. Rieber, M. Fischer, S. Quaiser, W. Harder, K. Eller, P. Bassler, A. Wenzel, G. Kaibel, A. Stammer, J. Henkelmann, A. Böttcher, J. H. Teles, M. Schulz and G. Treiber, *US Pat.*, 6518441B2, 2003.
- 154 P. Bassler, H.-G. Göbbel and M. Weidenbach, *Chem. Eng. Trans.*, 2010, 571–576.
- 155 I. W. C. E. Arends and R. A. Sheldon, *Top. Catal.*, 2002, **19**, 133–141.
- 156 B. S. Lane and K. Burgess, *Chem. Rev.*, 2003, **103**, 2457–2474.
- 157 G. Grigoropoulou, J. H. Clark and J. A. Elings, *Green Chem.*, 2003, **5**, 1–7.
- 158 R. A. Sheldon, in *Metal-Catalyzed Reactions in Water*, eds. P. H. Dixneuf and V. Cadierno, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2013, 139–172.
- 159 MFI: Framework Type, <https://europe.iza-structure.org/IZA-SC/framework.php?STC=MFI>, (accessed July 28, 2019).
- 160 G. B. Payne and P. H. Williams, *J. Org. Chem.*, 1959, **24**, 54–55.
- 161 Catherine. Aubry, Genevieve. Chottard, Nicole. Platzer, J. Marie. Bregeault, Rene. Thouvenot, Françoise. Chauveau, Catherine. Huet and Henry. Ledon, *Inorg. Chem.*, 1991, **30**, 4409–4415.
- 162 S.-S. Wang and G.-Y. Yang, *Chem. Rev.*, 2015, **115**, 4893–4962.
- 163 K. Kamata, K. Yonehara, Y. Sumida, K. Yamaguchi, S. Hikichi and N. Mizuno, *Science*, 2003, **300**, 964–966.
- 164 X. Zuwei, Z. Ning, S. Yu and L. Kunlan, *Science*, 2001, **292**, 1139–1141.
- 165 L. C. de la Garza, K. De Oliveira Vigier, G. Chatel and A. Moores, *Green Chem*, 2017, **19**, 2855–2862.
- 166 P. U. Maheswari, P. de Hoog, R. Hage, P. Gamez and J. Reedijk, *Adv. Synth. Catal.*, 2005, **347**, 1759–1764.
- 167 Aliquat<sup>®</sup> 336, 205613, <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/205613>, (accessed April 3, 2019).
- 168 Methyltrioctylammonium hydrogen sulfate, 02382, <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/02382>, (accessed April 3, 2019).
- 169 cis-Cyclooctene, 95%, Acros Organics&trade; - cis-Cyclooctene, 95%, Acros Organics&trade; Hydrocarbons, <https://www.fishersci.fr/shop/products/cyclooctene-95-acros-organics-3/10011800>, (accessed April 3, 2019).
- 170 W. L. F. Armarego and C. L. L. Chai, in *Purification of Laboratory Chemicals*, Elsevier, 2009, 88–444.
-

- 
- 171 W. L. F. Armarego, *Purification of laboratory chemicals*, Butterworth-Heinemann, Elsevier, Amsterdam, Eighth edition., 2017.
- 172 S. A. Hauser, M. Cokoja and F. E. Kühn, *Catal Sci Technol*, 2013, **3**, 552–561.
- 173 A. Mouret, L. Leclercq, A. Mühlbauer and V. Nardello-Rataj, *Green Chem*, 2014, **16**, 269–278.
- 174 U. Neuenschwander and I. Hermans, *J. Org. Chem.*, 2011, **76**, 10236–10240.
- 175 B. Ma, W. Zhao, F. Zhang, Y. Zhang, S. Wu and Y. Ding, *RSC Adv*, 2014, **4**, 32054–32062.
- 176 S. D. Bishopp, J. L. Scott and L. Torrente-Murciano, *Green Chem*, 2014, **16**, 3281–3285.
- 177 Ultrasonic Animals That Vocalize at Frequencies Beyond Our Hearing Range, <https://flypaper.soundfly.com/discover/ultrasonic-animals-that-vocalize-at-frequencies-beyond-our-hearing-range/>, (accessed July 28, 2019).
- 178 J. Gouaillier, *Antennae*, 2001, **8**, 4.
- 179 Sound-absorbing fur helps moths avoid bat predation, [https://www.upi.com/Science\\_News/2018/11/06/Sound-absorbing-fur-helps-moths-avoid-bat-predation/4801541531170/](https://www.upi.com/Science_News/2018/11/06/Sound-absorbing-fur-helps-moths-avoid-bat-predation/4801541531170/), (accessed July 28, 2019).
- 180 T. J. Mason and J. P. Lorimer, in *Applied Sonochemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, 2003, 1–24.
- 181 D. Ensminger and F. B. Stulen, Eds., *Ultrasonics: Data, Equations and Their Practical Uses*, CRC Press, 2008.
- 182 E. Universalis, ULTRASONS, <http://www.universalis.fr/encyclopedie/ultrasons/>, (accessed July 28, 2019).
- 183 J. Kergomard, E. Friot and C. Lavandier, *Le livre blanc de l'acoustique en France*, Société Française d'Acoustique, Paris, 2010.
- 184 What Else is an Ultrasound Used for?, <https://reverehealth.com/live-better/else-ultrasound-used/>, (accessed July 28, 2019).
- 185 C. Sohn, Le diagnostic par ultrasons, <https://www.pourlascience.fr/sd/medecine/le-diagnostic-par-ultrasons-4377.php>, (accessed July 28, 2019).
- 186 L'essentiel à savoir sur les découpeuses à ultrasons, <https://www.usinenouvelle.com/expo/guides-d-achat/l-essentiel-a-savoir-sur-les-decoupeuses-a-ultrasons-915>, (accessed July 28, 2019).
- 187 A. Weissler, *J. Acoust. Soc. Am.*, 1953, **25**, 651–657.
- 188 M. Draye, J. Estager, M. Malacria, J.-P. Goddard and C. Ollivier, *Tech. Ing. Prod. Médicam. Procédés Chim. Biotechnol.*
-

- 
- 189 R. Behling, N. Araji and G. Chatel, *Actual. Chim.*, 2016, **410**, 11-20.
- 190 T. Lepoint and F. Lepoint-Mullie, in *Synthetic Organic Sonochemistry*, Springer US, Boston, MA, 1998, pp. 1-49.
- 191 T. G. Leighton, in *The Acoustic Bubble*, Elsevier, 1994, 67-128.
- 192 M. Minnaert, *Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci.*, 1933, **16**, 235-248.
- 193 E. B. Flint and K. S. Suslick, *Science*, 1991, **253**, 1397-1399.
- 194 T. J. Mason, *Chem. Soc. Rev.*, 1997, **26**, 443.
- 195 T. J. Mason and D. Peters, *Practical sonochemistry: uses and applications of ultrasound*, 2002.
- 196 K. S. Suslick, Y. Didenko, M. M. Fang, T. Hyeon, K. J. Kolbeck, W. B. McNamara, M. M. Mdeleleni and M. Wong, *Philos. Trans. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.*, 1999, **357**, 335-353.
- 197 How Snapping Shrimp Snap, <http://stilton.tnw.utwente.nl/shrimp/>, (accessed July 28, 2019).
- 198 S. Patek, La frappe éclair de la crevette-mante, <https://www.pourlascience.fr/sd/biophysique/la-frappe-eclair-de-la-crevette-mante-9148.php>, (accessed July 28, 2019).
- 199 A. Guerra, X. Martinell, A. F. González, M. Vecchione, J. Gracia and J. Martinell, *J. Mar. Biol. Assoc. U. K.*, 2007, **87**, 1255-1256.
- 200 A. J. Coleman, J. E. Saunders, L. A. Crum and M. Dyson, *Ultrasound Med. Biol.*, 1987, **13**, 69-76.
- 201 C. Ohl, T. Kurz, R. Geisler, O. Lindau and W. Lauterborn, *Philos. Trans. R. Soc. Lond. Ser. Math. Phys. Eng. Sci.*, 1999, **357**, 269-294.
- 202 K. Makino, M. M. Mossoba and P. Riesz, *J. Phys. Chem.*, 1983, **87**, 1369-1377.
- 203 D. A. Armstrong, R. E. Huie, S. Lyman, W. H. Koppenol, G. Merényi, P. Neta, D. M. Stanbury, S. Steenken and P. Wardman, *Bioinorg. React. Mech.*, 2013, **9**, 59-61.
- 204 G. V. Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Helman and A. B. Ross, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1988, **17**, 513-886.
- 205 E. Mousset, N. Oturan and M. A. Oturan, *Appl. Catal. B Environ.*, 2018, **226**, 135-146.
- 206 T. Tsuneda, J. Miyake and K. Miyatake, *ACS Omega*, 2018, **3**, 259-265.
- 207 W. G. Dauben, D. P. Bridon and B. A. Kowalczyk, *J. Org. Chem.*, 1989, **54**, 6101-6106.
- 208 A. S.-Y. Lee, H.-C. Yeh and M.-H. Tsai, *Tetrahedron Lett.*, 1995, **36**, 6891-6894.
-

- 
- 209 K. S. Suslick, D. A. Hammerton and R. E. Cline, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 5641–5642.
- 210 T. J. Mason and P. Cintas, in *Handbook of Green Chemistry and Technology*, eds. J. H. Clark and D. Macquarrie, Blackwell Science Ltd, Oxford, UK, 2002, 372–396.
- 211 A. J. Walton and Geo. T. Reynolds, *Adv. Phys.*, 1984, **33**, 595–660.
- 212 L. A. Crum, *Phys. Today*, 1994, **47**, 22–29.
- 213 R. Hickling, *J. Acoust. Soc. Am.*, 1963, **35**, 967–974.
- 214 T. J. Matula, R. A. Roy and P. D. Mourad, *J. Acoust. Soc. Am.*, 1997, **101**, 1994–2002.
- 215 A. Henglein, in *Advances in sonochemistry*, ed. T. J. Mason, Jai Press LTD, Londres, 1993, **3**, 17.
- 216 G. Chatel, *Sonochemistry: New Opportunities for Green Chemistry*, WORLD SCIENTIFIC (EUROPE), 2017.
- 217 G. Chatel In *Sonochemistry: New Opportunities for Green Chemistry*, WORLD SCIENTIFIC (EUROPE), 2017, 41–58.
- 218 C. Pétrier, N. Gondrexon and P. Boldo, *Tech. Ing. Intensif. Procédés Méthodes Anal. Durable*.
- 219 T. J. Mason and E. C. de Meulenaer, in *Synthetic Organic Sonochemistry*, Springer US, Boston, MA, 1998, pp. 301–329.
- 220 B. Pugin, *Ultrasonics*, 1987, **25**, 49–55.
- 221 J.-P. Goddard, M. Malacria and C. Ollivier, *Méthodes d'activation en sonochimie*, 2019.
- 222 Cell Disruptors and Homogenizers | Resources | Sonifier, <http://www.sonifier.com/en/resources>, (accessed July 28, 2019).
- 223 S. de La Rochebrochard, J. Suptil, J.-F. Blais and E. Naffrechoux, *Ultrason. Sonochem.*, 2012, **19**, 280–285.
- 224 T. J. Mason, J. P. Lorimer, D. M. Bates and Y. Zhao, *Ultrason. Sonochem.*, 1994, **1**, S91–S95.
- 225 R. S. Davidson, A. Safdar, J. D. Spencer and B. Robinson, *Ultrasonics*, 1987, **25**, 35–39.
- 226 M. Luquedecastro and F. Priegocapote, *Ultrason. Sonochem.*, 2007, **14**, 717–724.
- 227 F. Chemat, N. Rombaut, A.-G. Sicaire, A. Meullemiestre, A.-S. Fabiano-Tixier and M. Abert-Vian, *Ultrason. Sonochem.*, 2017, **34**, 540–560.
- 228 Y. G. Adewuyi, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2001, **40**, 4681–4715.
- 229 S. S. Phull, A. P. Newman, J. P. Lorimer, B. Pollet and T. J. Mason, *Ultrason. Sonochem.*, 1997, **4**, 157–164.
-

- 
- 230 D. B. Tata, J. Biglow, J. Wu, T. R. Tritton and F. Dunn, *Ultrason. Sonochem.*, 1996, **3**, 39–45.
- 231 Home | EUROSONIC Ultrasonic technology, <https://www.eurosonic.de/en-GB/>, (accessed July 29, 2019).
- 232 Machine de dégraissage et nettoyage industriel | Unitech Annemasse, <https://www.unitechannemasse.fr/>, (accessed July 29, 2019).
- 233 N. Ikeda, N. Sugishima, Y. Fuji, S. Ikuta and A. Inoe, Jpn Kokai Tokkyo Koho, JP 63,270,635, 1989.
- 234 C. Horst, Y.-S. Chen, U. Kunz and U. Hoffmann, *Chem. Eng. Sci.*, 1996, **51**, 1837–1846.
- 235 V. Moholkar, P. Gogate and A. Pandit, in *Process Intensification for Green Chemistry*, eds. K. Boodhoo and A. Harvey, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2013, 199–225.
- 236 P. R. Gogate and P. N. Patil, *Top. Curr. Chem.*, 2016, **374**, 61.
- 237 G. Chatel In *Sonochemistry: New Opportunities for Green Chemistry*, WORLD SCIENTIFIC (EUROPE), 2017, 27–39.
- 238 S. K. Bhangu and M. Ashokkumar, *Top. Curr. Chem.*, 2016, **374**, 56.
- 239 G. Cum, G. Galli, R. Gallo and A. Spadaro, *Ultrasonics*, 1992, **30**, 267–270.
- 240 C. Pétrier and J.-L. Luche, in *Synthetic Organic Sonochemistry*, Springer US, Boston, MA, 1998, 51–90.
- 241 M. J. Dickens and J.-L. Luche, *Tetrahedron Lett.*, 1991, **32**, 4709–4712.
- 242 J. Einhorn and J. L. Luche, *Tetrahedron Lett.*, 1986, **27**, 1791–1792.
- 243 T. J. Mason and J. P. Lorimer, *Sonochemistry: theory, applications and uses of ultrasound in chemistry*, Horwood, Chichester, 1988.
- 244 A. Henglein and M. Gutierrez, *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**, 158–162.
- 245 S. de L. Rochebrochard d’Auzay, J.-F. Blais and E. Naffrechoux, *Ultrason. Sonochem.*, 2010, **17**, 547–554.
- 246 Z. Wang and A. Nur, *J. Acoust. Soc. Am.*, 1991, **89**, 2725–2730.
- 247 M. Hasan, D. F. Shirude, A. P. Hiray, U. P. Kadam and A. B. Sawant, *J. Mol. Liq.*, 2007, **135**, 32–37.
- 248 G. R. Harris, *Ultrasound Med. Biol.*, 1985, **11**, 803–817.
- 249 P. N. T. Wells, M. A. Bullen, D. H. Follett, H. F. Freundlich and J. A. James, *Ultrasonics*, 1963, **1**, 106–110.
- 250 M. M. Chivate and A. B. Pandit, *Ultrason. Sonochem.*, 1995, **2**, S19–S25.
-

- 
- 251 A. Weissler, *J. Am. Chem. Soc.*, 1959, **81**, 1077–1081.
- 252 M. H. Entezari and P. Kruus, *Ultrason. Sonochem.*, 1994, **1**, S75–S79.
- 253 J. R. McLean and A. J. Mortimer, *Ultrasound Med. Biol.*, 1988, **14**, 59–64.
- 254 N. Miller, *Trans. Faraday Soc.*, 1950, **46**, 546.
- 255 N. Motohashi and Y. Saito, *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)*, 1993, **41**, 1842–1845.
- 256 S. Nikitenko, *Ultrason. Sonochem.*, 2004, **11**, 139–142.
- 257 M. V. Piechowski, M.-A. Thelen, J. Hoigné and R. E. Bühler, *Berichte Bunsenges. Für Phys. Chem.*, 1992, **96**, 1448–1454.
- 258 A. Tauber, G. Mark, H.-P. Schuchmann and C. von Sonntag, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1999, 1129–1136.
- 259 P. Riesz, D. Berdahl and C. L. Christman, *Environ. Health Perspect.*, 1985, **64**, 233–252.
- 260 P. Riesz, T. Kondo and C. M. Krishna, *Ultrasonics*, 1990, **28**, 295–303.
- 261 V. Renaudin, N. Gondrexon, P. Boldo, C. Pétrier, A. Bernis and Y. Gonthier, *Ultrason. Sonochem.*, 1994, **1**, S81–S85.
- 262 B. Pugin, in *Advances in sonochemistry*, ed. T. J. Mason, Jai Press LTD, Londres, 1990, vol. 1, 81–118.
- 263 K. Negishi, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1961, **16**, 1450–1465.
- 264 K. Yasuda, T. Torii, K. Yasui, Y. Iida, T. Tuziuti, M. Nakamura and Y. Asakura, *Ultrason. Sonochem.*, 2007, **14**, 699–704.
- 265 R. W. Wood and A. L. Loomis, *Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci.*, 1927, **4**, 417–436.
- 266 W. T. Richards and A. L. Loomis, *J. Am. Chem. Soc.*, 1927, **49**, 3086–3100.
- 267 E. A. Neppiras, *Phys. Rep.*, 1980, **61**, 159–251.
- 268 M. Chanon and J.-L. Luche, in *Synthetic Organic Sonochemistry*, Springer US, Boston, MA, 1998, 377–392.
- 269 J. L. Luche, C. Einhorn, J. Einhorn and J. V. Sinisterra-Gago, *Tetrahedron Lett.*, 1990, **31**, 4125–4128.
- 270 C. Einhorn, J. Einhorn, M. J. Dickens and J. L. Luche, *Tetrahedron Lett.*, 1990, **31**, 4129–4130.
- 271 S. Moon, L. Duchin and J. V. Cooney, *Tetrahedron Lett.*, 1979, **20**, 3917–3920.
-

- 
- 272 T. Ando, S. Sumi, T. Kawate, J. Ichihara and T. Hanafusa, *J Chem Soc Chem Commun*, 1984, 439–440.
- 273 T. Ando and T. Kimura, in *Advances in sonochemistry*, ed. T. J. Mason, Jai Press LTD, Londres, 1991, vol. 2, 211–251.
- 274 T. Ando, *Ultrason. Sonochem.*, 1996, **3**, S223–S227.
- 275 J.-L. Luche, *Synthetic Organic Sonochemistry*, Springer US, Boston, MA, 1998.
- 276 M. Draye and N. Kardos, *Top. Curr. Chem.*, 2016, **374**, 74.
- 277 G. Chatel, *Ultrason. Sonochem.*, 2018, **40**, 117–122.
- 278 B. G. Pollet, Ed., *Power ultrasound in electrochemistry: from versatile laboratory tool to engineering solution*, Wiley, Chichester, 2012.
- 279 G. Cravotto and P. Cintas, *Chem. Eur. J.*, 2007, **13**, 1902–1909.
- 280 M. Draye and J. Bazureau, *Ultrasound and microwaves : recent advances in organic chemistry*, 2012.
- 281 G. Chatel and D. R. MacFarlane, *Chem Soc Rev*, 2014, **43**, 8132–8149.
- 282 B. Kwiatkowska, J. Bennett, J. Akunna, G. M. Walker and D. H. Bremner, *Biotechnol. Adv.*, 2011, **29**, 768–780.
- 283 G. Chatel, S. Valange, R. Behling and J. C. Colmenares, *ChemCatChem*, 2017, **9**, 2615–2621.
- 284 G. Chatel, *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.*, 2019, **15**, 1–6.
- 285 R. Pflieger, T. Chave, G. Vite, L. Jouve and S. I. Nikitenko, *Ultrason. Sonochem.*, 2015, **26**, 169–175.
- 286 T. Chave, N. M. Navarro, P. Pochon, N. Perkas, A. Gedanken and S. I. Nikitenko, *Catal. Today*, 2015, **241**, 55–62.
- 287 N. M. Navarro, T. Chave, P. Pochon, I. Bisel and S. I. Nikitenko, *J. Phys. Chem. B*, 2011, **115**, 2024–2029.
- 288 R. Huang, Z. Fang, X. Yan and W. Cheng, *Chem. Eng. J.*, 2012, **197**, 242–249.
- 289 S. G. Babu, M. Ashokkumar and B. Neppolian, *Top. Curr. Chem.*, 2016, **374**, 75.
- 290 H. C. Yap, Y. L. Pang, S. Lim, A. Z. Abdullah, H. C. Ong and C.-H. Wu, *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 2019, **16**, 601–628.
- 291 P. N. Amaniampong, A. Karam, Q. T. Trinh, K. Xu, H. Hirao, F. Jérôme and G. Chatel, *Sci. Rep.*, 2017, **7**, 40650.
- 292 Y. Zhang, H. Hu, Y. Fang, H. Ai and F. G. Tao, *Chin J Org Chem*, 1996, **16**, 64–67.
-

- 
- 293 R. S. Varma and K. P. Naicker, *Tetrahedron Lett.*, 1998, **39**, 7463–7466.
- 294 N. N. Mahamuni, P. R. Gogate and A. B. Pandit, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2006, **45**, 8829–8836.
- 295 P. K. Khatri, S. L. Jain and B. Sain, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2011, **50**, 701–704.
- 296 F. Napoly, N. Kardos, L. Jean-Gérard, C. Goux-Henry, B. Andrioletti and M. Draye, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2015, **54**, 6046–6051.
- 297 F. Jérôme, G. Chatel and K. De Oliveira Vigier, *Green Chem.*, 2016, **18**, 3903–3913.
- 298 N. N. Mahamuni, P. R. Gogate and A. B. Pandit, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2006, **45**, 98–108.
- 299 G. Chatel, C. Monnier, N. Kardos, C. Voiron, B. Andrioletti and M. Draye, *Appl. Catal. Gen.*, 2014, **478**, 157–164.
- 300 M. S. F. Lie Ken Jie and P. Kalluri, *Lipids*, 1996, **31**, 1299–1301.
- 301 U. Baumer, *Electrochimica Acta*, 2003, **48**, 489–495.
- 302 S. Rup, F. Zimmermann, E. Meux, M. Schneider, M. Sindt and N. Oget, *Ultrason. Sonochem.*, 2009, **16**, 266–272.
- 303 S. Rup, M. Sindt and N. Oget, *Tetrahedron Lett.*, 2010, **51**, 3123–3126.
- 304 S. Rup-Jacques, Thèse, Metz, 2009.
- 305 A. K. Sahu, D. K. Dash, K. Mishra, S. P. Mishra, R. Yadav and P. Kashyap, in *Noble Precious Met. - Prop. Nanoscale Eff. Appl.*, Intechopen, 2018, 377–390.
- 306 G. Tojo and M. Fernández, in *Oxidation of Primary Alcohols to Carboxylic Acids*, Springer New York, New York, NY, 2006, 61–78.
- 307 Z.-P. Lin and L. Wan, *Asian J. Chem.*, 2013, **25**, 6008–6010.
- 308 G. Lesage, I. Quesada Peñate, P. Cognet and M. Poux, *Int. J. Chem. React. Eng.*, DOI:10.1515/1542-6580.2955.
- 309 M. S. F. Lie Ken Jie and C. K. Lam, *Ultrason. Sonochem.*, 1995, **2**, S11–S14.
- 310 V. P. Chavan, A. V. Patwardhan and P. R. Gogate, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, 2012, **54**, 22–28.
- 311 A. P. Chavan and P. R. Gogate, *J. Ind. Eng. Chem.*, 2015, **21**, 842–850.
- 312 M. S. Bhalerao, V. M. Kulkarni and A. V. Patwardhan, *Ultrason. Sonochem.*, 2018, **40**, 912–920.
- 313 H. Jin, H. Zhao, F. Zhao, S. Li, W. Liu, G. Zhou, K. Tao and T. Hou, *Ultrason. Sonochem.*, 2009, **16**, 304–307.
-

- 
- 314 F. Braghiroli, J. Barboza and A. Serra, *Ultrason. Sonochem.*, 2006, **13**, 443–445.
- 315 S. Rayati and E. Bohloulbandi, *Comptes Rendus Chim.*, 2014, **17**, 62–68.
- 316 S. Rayati and Z. Sheybanifard, *J. Porphyr. Phthalocyanines*, 2015, **19**, 622–630.
- 317 H. Salavati, S. Tangestaninejad, M. Moghadam, V. Mirkhani and I. Mohammadpoor-Baltork, *Ultrason. Sonochem.*, 2010, **17**, 453–459.
- 318 U. R. Pillai, E. Sahle-Demessie and R. S. Varma, *Synth. Commun.*, 2003, **33**, 2017–2027.
- 319 U. R. Pillai and E. Sahle-Demessie, *Appl. Catal. Gen.*, 2004, **261**, 69–76.
- 320 M. Wang and V. Rajendran, *Ultrason. Sonochem.*, 2007, **14**, 46–54.
- 321 G. Chatel, C. Goux-Henry, A. Mirabaud, T. Rossi, N. Kardos, B. Andrioletti and M. Draye, *J. Catal.*, 2012, **291**, 127–132.
- 322 G. Chatel, C. Goux-Henry, N. Kardos, J. Suptil, B. Andrioletti and M. Draye, *Ultrason. Sonochem.*, 2012, **19**, 390–394.
- 323 G. Chatel, Thèse, Grenoble, 2012.
- 324 K. Kamata, *Science*, 2003, **300**, 964–966.
- 325 S. Shilcrat, *Org. Process Res. Dev.*, 2011, **15**, 1464–1469.
- 326 J. B. Pedley, *Thermochemical Data and Structures of Organic Compounds*, CRC Press, 1994.
- 327 S. Arrhenius, in *Selected Readings in Chemical Kinetics*, Elsevier, 1967, 31–35.
- 328 P. A. Giguère and I. D. Liu, *Can. J. Chem.*, 1957, **35**, 283–293.
- 329 H. Kijewski and J. Troe, *Int. J. Chem. Kinet.*, 1971, **3**, 223–235.
- 330 K. Sato, M. Aoki, M. Ogawa, T. Hashimoto and R. Noyori, *J. Org. Chem.*, 1996, **61**, 8310–8311.
- 331 K. Sato, M. Aoki, J. Takagi and R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 12386–12387.
- 332 C. Venturello and R. D'Aloisio, *J. Org. Chem.*, 1988, **53**, 1553–1557.
- 333 S. M. Aschmann, J. Arey and R. Atkinson, *J. Phys. Chem. A*, 2012, **116**, 9507–9515.
- 334 P. Dohányosová, S. Sarraute, V. Dohnal, V. Majer and M. C. Gomes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2004, **43**, 2805–2815.
- 335 J. T. Davies, *Gas Liq. Liq. Interfaces Proc. 2nd Int. Congr. Surf. Act.*, 1957, 426–438.
- 336 O. B. Ho, *J. Colloid Interface Sci.*, 1998, **198**, 249–260.
-

- 
- 337 Z. E. Proverbio, S. M. Bardavid, E. L. Arancibia and P. C. Schulz, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, 2003, **214**, 167–171.
- 338 J. Freitag, M. Nüchter and B. Ondruschka, *Green Chem.*, 2003, **5**, 291–295.
- 339 D. Prat, A. Wells, J. Hayler, H. Sneddon, C. R. McElroy, S. Abou-Shehada and P. J. Dunn, *Green Chem.*, 2016, **18**, 288–296.
- 340 F. P. Byrne, S. Jin, G. Paggiola, T. H. M. Petchey, J. H. Clark, T. J. Farmer, A. J. Hunt, C. Robert McElroy and J. Sherwood, *Sustain. Chem. Process.*, 2016, **4**, 7.
- 341 G. B. Payne, P. H. Deming and P. H. Williams, *J. Org. Chem.*, 1961, **26**, 659–663.
- 342 C. Wohlfarth, *Surface Tension of Pure Liquids and Binary Liquid Mixtures: (Supplement to IV/16)*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2008.
- 343 D. R. Lide and Chemical Rubber Company, Eds., *CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data*, CRC Press, Boca Raton, FLa., 90. ed., 2009–2010., 2009.
- 344 J. Ozonek, *Application of Hydrodynamic Cavitation in Environmental Engineering*, CRC Press, 2012.
- 345 IKA Dispersion, <https://www.ika.com/fr/Applications/Dispersion-appl-5.html>, (accessed July 31, 2019).
- 346 K. Van Aken, L. Strekowski and L. Patiny, *Beilstein J. Org. Chem.*, 2006, **2**, DOI:10.1186/1860-5397-2-3.
- 347 T. Cousin, G. Chatel, N. Kardos, B. Andrioletti and M. Draye, *Ultrason. Sonochem.*, 2019, **53**, 120-125.
- 348 L. Fan, Y. Hong, J. Cao and C. Hu, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 56656–56660.
- 349 P. Gallezot, *Catal. Today*, 2007, **121**, 76–91.
- 350 L. Charbonneau, X. Foster, D. Zhao and S. Kaliaguine, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2018, **6**, 5115–5121.
- 351 Z. P. Pai, A. G. Tolstikov, P. V. Berdnikova, G. N. Kustova, T. B. Khlebnikova, N. V. Selivanova, A. B. Shangina and V. G. Kostrovskii, *Russ. Chem. Bull.*, 2005, **54**, 1847–1854.
- 352 A. C. Cope, M. M. Martin and M. A. McKervey, *Q. Rev. Chem. Soc.*, 1966, **20**, 119.
- 353 A. C. Cope, S. W. Fenton and C. F. Spencer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 5884–5888.
- 354 A. C. Cope, A. Fournier and H. E. Simmons, *J. Am. Chem. Soc.*, 1957, **79**, 3905–3909.
- 355 A. C. Cope, T. A. Liss and G. W. Wood, *J. Am. Chem. Soc.*, 1957, **79**, 6287–6292.
- 356 V. Prelog and K. Schenker, *Helv. Chim. Acta*, 1952, **35**, 2044–2053.
-

- 
- 357 B. R. Travis, R. S. Narayan and B. Borhan, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 3824–3825.
- 358 A. Lopalco, G. Dalwadi, S. Niu, R. L. Schowen, J. Douglas and V. J. Stella, *J. Pharm. Sci.*, 2016, **105**, 705–713.
- 359 F. A. Tomás-Barberán and M. N. Clifford, *J. Sci. Food Agric.*, 2000, **80**, 1073–1080.
- 360 T. Maki and K. Takeda, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2000, p. a03\_555.
- 361 S. Koda, T. Kimura, T. Kondo and H. Mitome, *Ultrason. Sonochem.*, 2003, **10**, 149–156.
- 362 N. V. Klassen, David. Marchington and H. C. E. McGowan, *Anal. Chem.*, 1994, **66**, 2921–2925.
- 363 12 Principles of Green Engineering, <https://www.acs.org/content/acs/en/greenchemistry/principles/12-design-principles-of-green-engineering.html>, (accessed August 19, 2019).



---

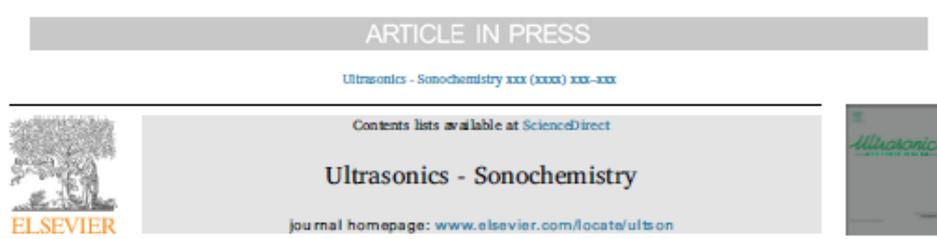
# **PUBLICATIONS ASSOCIÉES**

---



# High frequency ultrasound as a tool for elucidating mechanistic elements of *cis*-cyclooctene with aqueous hydrogen peroxide

*Ultrasonics Sonochemistry* (Facteur d'impact = 7,279, 2018), 2019, publiée.



## High frequency ultrasound as a tool for elucidating mechanistic elements of *cis*-cyclooctene epoxidation with aqueous hydrogen peroxide

Tony Cousin<sup>a,b</sup>, Gregory Chatel<sup>a</sup>, Nathalie Kardos<sup>a</sup>, Bruno Andrioletti<sup>b,\*</sup>, Micheline Draye<sup>b,\*</sup>

<sup>a</sup> Univ. Savoie Mont Blanc – LCMF, F-73000 Chambéry, France

<sup>b</sup> Univ. Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, INSA-Lyon, CPB-Lyon, ICIMS-UMR CNRS 5246, Campus Lyon-Tech in Doss, Bld. Leclerc, 43 Boulevard du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne, France

### ARTICLE INFO

**Keywords:**  
Epoxidation  
*Cis*-cyclooctene  
Tungsten-based catalyst  
Hydrogen peroxide  
Ultrasound

### ABSTRACT

The use of high frequency ultrasound (800 MHz) highlights the non-radical character of the *cis*-cyclooctene epoxidation mediated by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>. Combination of moderate mixing brought by the ultrasonic irradiation with precise thermoregulation of the double jacketed sono reactor demonstrates the potential of this technique for studying and optimizing all the reaction parameters. The results not only reveal that the optimized ultrasonic conditions lead to excellent epoxidation outcomes with 96% yield and 98% selectivity but also to higher selectivities toward the epoxidation product compared with all test conditions.

### 1. Introduction

Epoxides are important oxygenated intermediates leading to a large variety of daily products including epoxy resins, surfactants, cross-linked polymers, plasticizers, paints or surface coating agents [1]. However, the synthesis of epoxides usually involves non-environmentally-friendly oxidants such as iodosylbenzene, chlorate and perchlorate salts, amine and pyridine-*N*-oxides, peracids and peroxides [1–3]. Despite their high oxidizing potential these species are converted into undesirable by-products such as halogenated salts, amines, pyridines, acids or alcohols and that must be treated.

For this reason, the development of clean and efficient processes for the manufacture of epoxides is a great challenge. Over the past few decades, hydrogen peroxide has witnessed a growing interest for oxidation reactions thanks to its low environmental impact. Indeed, it is non-toxic and only releases water as theoretical by-product [4]. In addition, with a production of 4.5 metric tons/year, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> is a readily available and cheap oxidant [4–6]. After molecular oxygen, it is thereby more accessible than other oxidizing compounds and displays high oxygen content [2].

Epoxidation reactions with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> are also discussed intensively in the literature. More specifically, the use of transition metal based catalysts under solvent-free conditions have received much attention to develop eco-friendly epoxidations [2]. Among them, tungsten-based catalysts have been studied recently thanks to their high oxidizing potential, non-toxicity and low cost [7–9].

Study of their activity is often assessed with the epoxidation of *cis*-cyclooctene as a model compound. High affinity of its double-bond towards electrophilic oxidants makes it a substrate of interest [3,10]. As an illustration, with the W-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> based oxidizing systems, *cis*-cyclooctene is commonly epoxidized 2 to 5 times faster than other olefins with conversions and yields above 90% [3,11,12]. Nevertheless, in spite of the well documented literature dealing with this reaction, higher reaction kinetics observed with this model compound did not allow any in-detail description on the reaction parameters on the outcome of the reaction. Besides, no clear explanation on the contribution of HO<sup>•</sup> that is commonly produced from H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> has been proposed to date to complete the proposed mechanisms.

Ultrasound-assisted syntheses have received a growing attention over the past few decades thanks to the multiple effects brought by ultrasonic waves to the media [13]. Indeed, ultrasonic effects are the consequence of cavitation phenomenon occurring through nucleation, growth and brutal collapse of micrometric bubbles in elastic media leading to modifications of different nature. When imploding, these bubbles create local zones where intense temperatures (up to 5000 K) and very high pressures (up to 1000 atm) are reached, leading to both important physical and chemical effects. At low frequencies, physical effects resulting from violent microjets and shearing forces are preferentially observed while chemical effects coming from solvent sonolysis and radical formation prevail under high frequency ultrasound [14,15].

Recent studies reported the multiple benefits brought by low

\* Corresponding authors.

E-mail addresses: bruno.andrioletti@univ-lyon1.fr (B. Andrioletti), micheline.draye@univ-smb.fr (M. Draye).

<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.12.038>

Received 9 October 2018; Received in revised form 4 December 2018; Accepted 27 December 2018  
1350-4177/© 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

Please cite this article as: Cousin, T., *Ultrasonics - Sonochemistry*, <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.12.038>

# Recent trends in the development of sustainable catalytic systems for the oxidative cleavage of cycloalkenes by hydrogen peroxide

Catalysis Science & Technology (Facteur d'impact = 5,276, 2018), 2019, publiée.

Catalysis  
Science &  
Technology



MINI REVIEW

View Article Online  
View Journal

Check for updates

Cite this: DOI: 10.1039/C9CY01269A

## Recent trends in the development of sustainable catalytic systems for the oxidative cleavage of cycloalkenes by hydrogen peroxide

Tony Cousin,<sup>a,b</sup> Gregory Chatel,<sup>a</sup> Nathalie Kardos,<sup>a</sup>  
Bruno Andrioletti<sup>a,b</sup> and Micheline Draye<sup>a\*</sup>

Dicarboxylic acids constitute one of the most important oxygenated intermediates in the chemical industry providing a wide range of daily products: fibers, pharmaceuticals, cosmetics, lubricants, pesticides and plasticizers. A major part of their large-scale production relies on the oxidative cleavage processes of unsaturated acids and cyclic olefins but suffers from severe drawbacks such as the use of harmful compounds, the need of specific set-ups to produce oxidants, expensive catalysts and energy-consuming conditions. In the context of the development of sustainable oxidation reactions, hydrogen peroxide has attracted growing interest thanks to its multiple benefits to replace conventional oxidants: low toxicity, no need of energetic conditions to perform catalytic oxidation and generation of benign H<sub>2</sub>O as a by-product. The present review aims at bringing a critical view on the development of catalytic systems for the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-mediated oxidative cleavage of cycloalkenes toward green chemistry criteria. Different transition metal-based catalysts investigated for the reaction will be discussed with a special emphasis on tungsten. Next, the performance of different heterogeneous and homogeneous W-based systems on the oxidative cleavage of various cycloolefins will be presented. More specifically, their relevance towards sustainable oxidation will be assessed by studying key reaction features: solvent, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> amount, reaction time and catalyst synthesis, recoverability and activity. The main challenges regarding the oxidative cleavage of medium-sized cycloalkenes with W-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> systems will also be exposed. Finally, the potential of ultrasound as an unconventional activation method will be pointed out to overcome the limits encountered with the conventional thermal heating leading to even more environmentally-friendly cycloalkene oxidative cleavage.

Received 26th June 2019,  
Accepted 20th August 2019

DOI: 10.1039/C9CY01269A

isc.1/catalysis

### 1. Introduction

Oxidation reactions are known to be some of the most important processes in the chemical industry.<sup>1–4</sup> Their ability to convert carbon compounds into functionalized molecules enables the production of a wide variety of everyday life compounds. Among the products obtained through oxidation processes, dicarboxylic acids have attracted great interest for the production of value-added polymers. They represent important feedstock in the manufacture of polyesters and polyamides and find applications in various fields: fibers, lubricants, pharmaceuticals, pesticides, cosmetics and plasticizers.<sup>5,6</sup> The main processes developed for the manufacture of dicarboxylic acids lie in oxidative cleavage.<sup>5,6</sup> This reaction, which is based on the cleavage of a carbon-carbon double

bond using an oxidant, leads to various oxygenated compounds according to the functional groups borne by the



Tony Cousin

Tony Cousin received his BSc and MSc degrees from the University Savoie Mont Blanc (Chambéry, France) in 2013 and 2016, respectively. He is currently completing his PhD degree from the University Grenoble Alpes under the supervision of Prof. M. Draye (Chambéry, France) and Prof. B. Andrioletti (Lyon, France). In his research project, Tony studies the development of eco-compatible conditions for the oxidation of olefins under ultrasound. More specifically, his research studies focus on the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-mediated epoxidation and oxidative cleavage of alkenes under solvent-free conditions by means of homogeneous tungsten-based catalysts.

<sup>a</sup>LCME, Univ. Savoie Mont Blanc, 73000 Chambéry, France.

Email: micheline.draye@univ-smb.fr

<sup>b</sup>Univ Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, INSA-Lyon, CPE-Lyon, ICRMS-DMR CNRS 5246, Campus LyonTech la Doua, Bld. Ledoux, 43 Boulevard du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne, France.  
Email: bruno.andrioletti@univ-lyon1.fr



## Ultrasons de puissance pour le développement d'une approche éco-compatible et l'étude des mécanismes d'oxydation d'oléfines

### Résumé :

Dans le contexte actuel du développement durable, les industries chimiques doivent mettre au point des voies de synthèse de composés chimiques plus sûres pour l'Homme et l'environnement tout en restant économiquement compétitives. Les procédés d'oxydation représentent aujourd'hui un enjeu majeur pour la production d'intermédiaires clés, tels que les époxydes et les diacides carboxyliques, utilisés dans de nombreux domaines. Néanmoins, ces procédés sont très surveillés en raison de l'utilisation de réactifs toxiques et de conditions réactionnelles énergivores et dangereuses qui impactent fortement l'environnement.

Ce travail de thèse a pour objectif de développer des voies éco-compatibles d'oxydation d'oléfines pour la production d'époxydes et de diacides carboxyliques en présence d'ultrasons de puissance comme technique non conventionnelle d'activation. Un système oxydant faiblement toxique à base d'eau oxygénée, d'un catalyseur au tungstène et d'un catalyseur par transfert de phase a été sélectionné pour synthétiser ces composés en l'absence de solvant organique. L'utilisation d'ultrasons en présence de ce système oxydant a permis d'effectuer l'époxydation et la coupure oxydante d'alcènes dans des conditions moins énergivores qu'en conditions de chauffage et d'agitation classiques.

L'époxydation d'oléfines, étudiée sous ultrasons de hautes fréquences sur le *cis*-cyclooctène utilisé comme composé modèle, a permis de révéler des informations mécanistiques non disponibles en conditions silencieuses et d'optimiser chacun des paramètres réactionnels pour mener aux meilleurs rendements et sélectivités.

La synthèse de diacides carboxyliques par coupure oxydante de cyclooléfines, menée sous ultrasons de basses fréquences, a permis d'étudier le potentiel des ultrasons pour améliorer les résultats de la littérature et de mener la réaction dans des temps plus courts. Les études complémentaires en conditions ultrasonores et silencieuses ont conduit à la proposition d'un mécanisme complet de formation des produits et sous-produits de réaction.

**Mots-clés :** ultrasons, époxydation, coupure oxydante, peroxyde d'hydrogène, catalyseur au tungstène, chimie verte.

## Power ultrasound for the development of an eco-compatible approach and the study of mechanisms of olefin oxidation

### Abstract:

In the current context of sustainable development, the chemical industries have to develop safer synthetic routes to key intermediates for humans and the environment while remaining still economically competitive. Oxidation processes are of prime importance for the production of key intermediates, such as epoxides and dicarboxylic acids, used in many sectors. Nevertheless, these processes are closely examined due to the use of toxic compounds and energy consuming and dangerous conditions that highly impacts the environment.

This thesis work thus aims at developing eco-compatible olefin oxidation pathways for the production of epoxides and dicarboxylic acids by using power ultrasound as a non-conventional technique. A low-toxic oxidizing system based on hydrogen peroxide, a tungsten-based catalyst and a phase transfer catalyst has been selected to synthesize these compounds under organic solvent-free conditions. The use of ultrasound with this oxidizing system allowed to perform alkene epoxidation and oxidative cleavage without solvent and under less energy consuming conditions than under classic heating and stirring conditions.

Olefin epoxidation, studied under high frequency ultrasound in the presence of *cis*-cyclooctene as a model compound, allowed to evidence mechanistic information that were not accessible under silent conditions and to optimize each reaction parameter to lead to the best yields and selectivities.

Dicarboxylic acid synthesis through cycloolefin oxidative cleavage, undertaken under low frequency ultrasound, allowed to study the potential of ultrasound to improve the results of the literature and to lead the reaction in shorter times. Complementary studies under ultrasonic and silent conditions lead to a complete mechanistic proposition for the formation of reaction products and by-products.

**Keywords:** ultrasound, epoxidation, oxidative cleavage, hydrogen peroxide, tungsten-based catalyst, green chemistry.