

S  
N° d'ordre

50376  
1996  
21  
gen 20106986  
**THESE**

*présentée à*

**L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE**

*Pour obtenir le grade de*

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE**

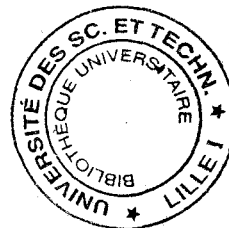
**Spécialité : CHIMIE ORGANIQUE ET MACROMOLECULAIRE**

*Par*

**Sabine BOUTTEMY**

**UTILISATION EN SYNTHÈSE ORGANIQUE  
DE LA SOURCE CHIMIQUE  
D'OXYGÈNE SINGULET  $H_2O_2/MoO_4^{2-}$ .**

***CHOIX D'UN MILIEU RÉACTIONNEL ADAPTE A LA  
PEROXYDATION DES SUBSTRATS ORGANIQUES :  
EAU OU MICROEMULSION.***



*Soutenue le 31 janvier 1996*

*Devant le jury composé de*

<b>Mr</b>	<b>A. LABLACHE-COMBIER</b>	<b>Président</b>
<b>Mme</b>	<b>I. RICO-LATTES</b>	<b>Rapporteurs</b>
<b>Mrs</b>	<b>R. PHAN TAN-LUU</b>	
	<b>J.M. AUBRY</b>	<b>Examineurs</b>
	<b>D. BRAULT</b>	
	<b>H. RAU</b>	

*A mes parents*

*A Isabelle et Franck*

*A ma famille*

*A mes amis*

*A Monsieur Le Professeur A. Lablache-Combiér  
Directeur de l'E.N.S.C.L. de Lille*

*Je vous remercie de l'honneur que vous me faites en assurant la présidence de ce jury de Thèse. Je tiens à vous exprimer ici mes plus sincères remerciements.*

*A Madame le Docteur I. Rico-Lattes  
Directrice de recherches au CNRS*

*Je vous suis très reconnaissante d'avoir eu l'amabilité de juger ce travail. Il m'est agréable de vous exprimer ici ma gratitude et mon profond respect.*

*A Monsieur le Professeur R. Phan Tan-Luu  
de l'Université d'Aix-Marseille*

*Vos précieux conseils sur les plans d'expériences ont contribué à l'élaboration de ce travail. Je vous remercie d'avoir accepté cette invitation et d'avoir bien voulu porter une appréciation sur ce travail. Veuillez trouver ici l'expression de ma sincère gratitude.*

*A Monsieur le Professeur J.M. Aubry  
de l'E.N.S.C.L. de Lille*

*Vous avez su me faire profiter de vos conseils précieux et de votre enthousiasme, qui m'ont permis de mener à terme cette thèse. Votre rigueur scientifique et votre grande compétence reflètent des qualités de chercheur que j'ai su apprécier. Je tiens à vous assurer de ma profonde reconnaissance.*

*A Monsieur le Docteur D. Brault  
Directeur de recherche au CNRS*

*Vous m'avez fait bénéficier de vos connaissances en photolyse éclair lorsque vous m'avez accueilli dans votre laboratoire. Vous me faites aujourd'hui l'honneur de votre présence dans ce jury, je tiens à vous exprimer mes plus sincères remerciements.*

*A Monsieur le Professeur H. Rau  
Directeur de l'Institut de Chimie (RFA)*

*Je suis très honorée que vous ayez bien voulu accepter de participer à ce jury de thèse malgré les charges qu'imposent vos fonctions. Veuillez trouver ici l'expression de ma sincère gratitude pour l'intérêt que vous m'avez manifesté et pour votre accueil très chaleureux dans votre laboratoire.*

*A Madame le Professeur N. Febvay-Garot et à Monsieur le Professeur G. Vermeersch  
de la Faculté de Pharmacie de Lille*

*Vous m'avez accueillie dans votre laboratoire et vous m'avez toujours assuré de votre bienveillance, qu'il me soit permis de vous adresser mes plus profonds remerciements.*

*A Madame le Docteur F. Rietsch-Carissimo*

*Vous m'avez prise en charge quand je suis arrivée au laboratoire et vous m'avez permis de bien démarrer ce travail. Qu'il me soit permis de vous adresser mes plus vifs remerciements pour votre aide généreuse et votre grande disponibilité. Soyez assurée de mon amitié.*

*Aux amis et membres du laboratoire de Physique et Mathématiques de la Faculté de Pharmacie de Lille*

*Je vous remercie pour votre aide et votre sympathie que vous m'avez témoignées. Que vous soyez assurés de mon amitié.*

# SOMMAIRE

<b>ABREVIATIONS UTILISEES</b>	5
<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	8
<b>I- ELABORATION D'UNE MICROEMULSION ADAPTEE AUX SOURCES CHIMIQUES D'OXYGENE SINGULET</b>	18
<b>A- Introduction</b>	18
<b>B- Les microémulsions</b>	21
a- Définition	21
b- diagrammes de phases	23
c- Caractéristiques structurales des microémulsions	24
<i>α- Structure d'une microémulsion</i>	24
<i>β- Répartition des différentes structures</i>	28
<i>γ- Sites de solubilisation</i>	28
<i>δ- Dynamique des composés solubilisés</i>	29
<i>ε- Influence de la force ionique sur la structure d'une solution micellaire</i>	29
<b>C- Elaboration de diagrammes de phases pseudo-ternaires</b>	31
a- Influence du rapport $R = CoTA / TA$	33
b- Influence de l'huile	36
c- Influence de l'électrolyte	41
<b>D- Etude de la quantité d'eau solubilisable dans une microémulsion par un plan d'expériences</b>	49
a- Matrice d'expériences factorielles $2^k$	50
b- Sélection des variables	52
c- Résultats	57
d- Influence de la concentration du citronellol sur la stabilité de la microémulsion $CH_2Cl_2 / BuOH / SDS / Eau + molybdate$	62

<b>E- Optimisation d'une microémulsion CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / BuOH / SDS / Eau avec un simplex</b>	63
a- Critères de sélection des différents constituants	63
b- Stratégie d'optimisation	64
<i>α- Diagramme de phases pseudo-ternaire CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / BuOH / SDS / Eau</i>	64
<i>β- Diagrammes Molybdate / Citronellol</i>	66
<i>γ- Influence de l'eau oxygénée sur la stabilité de la microémulsion</i>	69
c- Progression du simplex à l'aide de la fonction de désirabilité D	75
<i>α- Définition de la fonction Désirabilité</i>	75
<i>β- Choix des profils des désirabilités individuelles, d<sub>i</sub></i>	76
<i>γ- Progression du simplex à l'aide de la fonction de désirabilité globale D</i>	81
 <b>PARTIE EXPERIMENTALE</b>	 85
 <b>II- PEROXYDATION DE COMPOSES ORGANIQUES PAR LA SOURCE CHIMIQUE D'OXYGENE SINGULET H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	 99
<b>A- Introduction</b>	100
a- Description de l'oxygène singulet	100
b- Réactivité	102
c- Obtention de l'oxygène singulet	104
<i>α- Sources photochimiques de l'oxygène singulet</i>	104
<i>β- Sources chimiques de l'oxygène singulet</i>	105
<b>B- Critères de choix du milieu réactionnel</b>	108
a- Hydrosolubilité des substrats envisagés	108
b- Cinétique d'interaction des substrats avec l'oxygène singulet	
<i>α- Mesure de la réactivité globale (k<sub>r</sub> + k<sub>q</sub>) et de la constante de désactivation k<sub>d</sub> par photolyse éclair</i>	113
<i>β- Mesure de la réactivité chimique k<sub>r</sub> par photolyse continue</i>	116
<i>γ- Influence du solvant sur la durée de vie de l'oxygène singulet k<sub>d</sub></i>	118

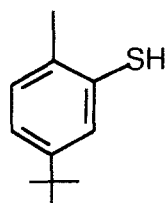
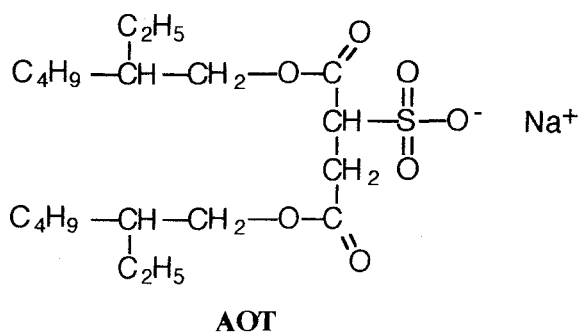
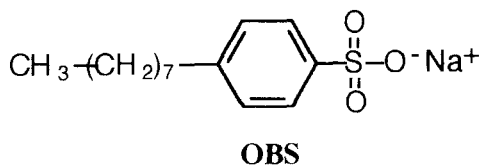
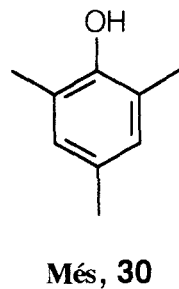
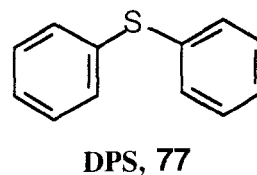
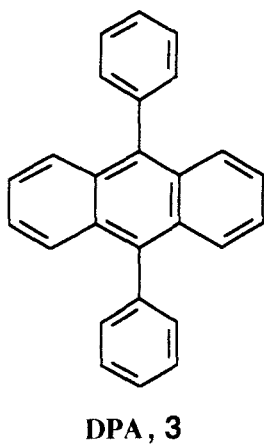
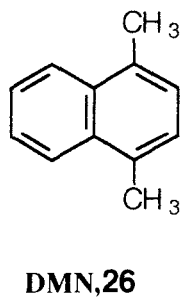
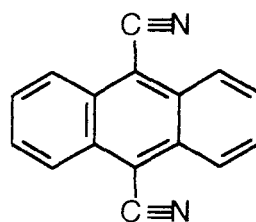
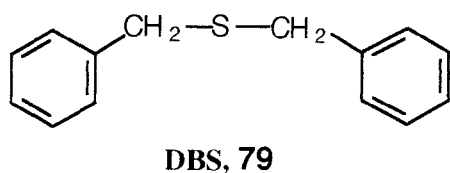
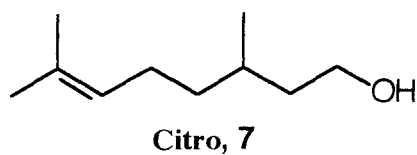
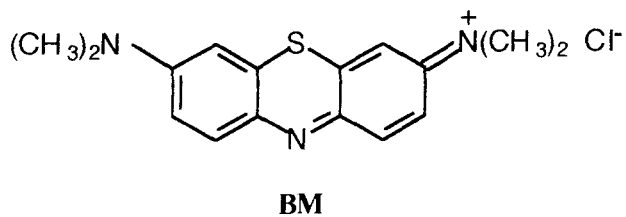
<i>δ- Influence du solvant sur la réactivité globale du substrat avec l'oxygène singulet</i>	126
c- Choix du milieu réactionnel	130
<b>C- Peroxydation de substrats hydrophiles</b>	132
a- 2,4,6-triméthylphénol (mésitol)	132
<i>α- Réactivité vis à vis de l'oxygène singulet</i>	132
<i>β- oxydation du mésitol en microémulsion</i>	135
b- Dérivés de l'acide acrylique	140
<i>α- Réactivité vis à vis de l'oxygène singulet</i>	140
<i>β- Acide tiglique</i>	143
<i>γ- Tiglate d'éthyle</i>	148
<i>δ- Acide méthacrylique</i>	150
<b>D- Peroxydation en microémulsion des substrats hydrophobes peu solubles</b>	150
a- Adamantane adamantylidène	156
b- 2,3,4,5-tétraphénylcyclopentadiènone (tétracyclone)	158
c- 1,3-diphénylisobenzofuranne	159
d- Rubrène	161
e- 9,10- diphénylanthracène	162
f- Thiophénol : 2-méthyl-5-tertiobutylphénol	163
g- Sulfures organiques	166
<i>α- Diphénylsulfure</i>	168
<i>β- dibenzylsulfure (1,1'-[thiobis(méthylène)] bis benzène</i>	169
<b>E- Adaptation de la microémulsion pour les substrats hydrophobes très solubles</b>	170
a- Cinétique de l'oxydation de l' $\alpha$ -terpinène et du citronellol dans les microémulsions à base de dichlorométhane ou de cyclohexane	170
b- Oxydation de l' $\alpha$ -terpinène	174
c- Synthèse de l'oxydation de l'oxyde de rose à l'échelle préparative	175
<i>α- Oxydation du citronellol</i>	179
<i>β- Réduction des hydroperoxydes</i>	179
<i>χ- Cyclisation du diol</i>	180

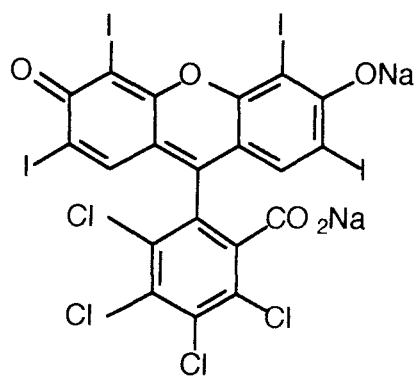
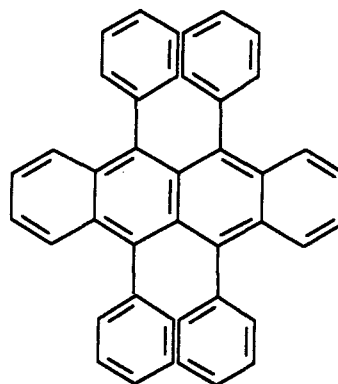
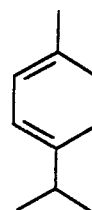
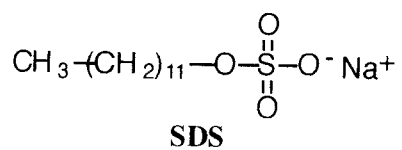
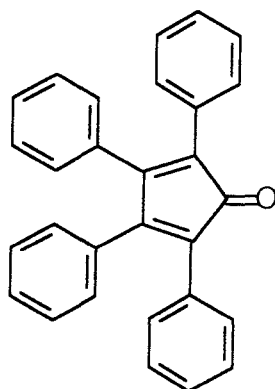
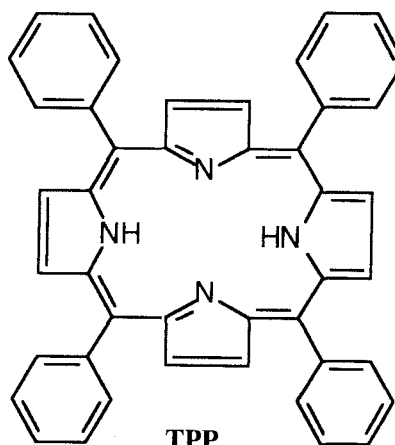
<b>PARTIE EXPERIMENTALE</b>	181
<b>CONCLUSION</b>	220
<b>BIBLIOGRAPHIE</b>	225



**Nom chimique complet des abréviations citées dans la thèse**

N°	Abréviation	Nom chimique
	<b>AOT</b>	bis(2-éthylhexyl) sulfosuccinate de sodium
<b>69</b>	<b>ArSH</b>	2-méthyl-5-tertiobutylthiophénol
	<b>BM</b>	bleu de méthylène
<b>7</b>	<b>Citro</b>	citronellol : 3,7-méthyl-6-octadièn-1-ol
	<b>CoTA</b>	cotensioactif
<b>79</b>	<b>DBS</b>	dibenzylsulfure
<b>33</b>	<b>DCA</b>	9,10-dicyanoanthracène
<b>26</b>	<b>DMN</b>	1,4-diméthylnaphtalène
<b>3</b>	<b>DPA</b>	9,10-diphénylanthracène
<b>59</b>	<b>DPBF</b>	1,3-diphénylisobenzofuranne
<b>77</b>	<b>DPS</b>	diphénylsulfure
<b>30</b>	<b>Més</b>	mésitol : 2,4,6-triméthylphénol
	<b>OBS</b>	p-octylbenzènesulfonate de sodium
	<b>RB</b>	rose bengale
<b>1</b>	<b>Rub</b>	rubrène : 5,6,11,12-tétraphénylnaphtacène
	<b>SDS</b>	dodécylsulfate de sodium
	<b>TA</b>	tensioactif
<b>56</b>	<b>Tcycl</b>	tétracyclone : 2,3,4,5-tétraphénylcyclopentadiènone
<b>5</b>	<b>Terp</b>	$\alpha$ -terpinène : 1-isopropyl-4-méthyl-1,3-cyclohexadiène
	<b>TPP</b>	tétraphénylporphyrine

**ArSH, 69**

**RB****Rub, 1****Terp, 5****Tcycl, 56****TPP**

# INTRODUCTION

## INTRODUCTION

L'existence d'un état singulet de l'oxygène moléculaire n'a été reconnue qu'en 1924. De cette date jusqu'en 1963, les recherches sur cette espèce excitée étaient rares et ne donnaient lieu à la publication que d'un ou deux articles par an. Dans les années 63-64, un nouvel et rapide intérêt pour la chimie de l'oxygène singulet s'est manifesté. En effet, c'est à cette période que trois histoires apparemment indépendantes : i) la photooxydation ii) la spectroscopie de l'oxygène singulet iii) l'oxydation du peroxyde d'hydrogène par les ions hypochlorites, se sont rejointes lorsqu'on s'est aperçu que la même espèce transitoire était impliquée dans ces processus.

Mais quel est le cheminement de cette découverte? Nous allons remonter jusqu'à l'origine de chacune de ces histoires, se déroulant en parallèle et convergeant vers la même conclusion.

### \* *Histoire de l'oxygène singulet*

Sur la base de la théorie de l'orbitale moléculaire développée en 1928, Mulliken et Hückel<sup>1,12</sup> ont postulé indépendamment, en 1930, l'existence de deux états  $^1\Sigma_g^+$  et  $^1\Delta_g$  de la molécule d'oxygène excitée singulet qui sont dérivés de l'état fondamental triplet  $^3\Sigma_g^-$ . Mulliken<sup>1</sup> interpréta la bande atmosphérique rouge du spectre d'absorption solaire comme étant la transition  $^1\Sigma_g^+ \leftarrow ^3\Sigma_g^-$ . Les données expérimentales obtenues par Childs et Mecke<sup>1</sup> en 1931, ont confirmé cette hypothèse et la durée de vie de cet état singulet métastable a été évaluée à 7 s dans le vide. La première mise en évidence de l'existence de l'état singulet  $^1\Delta_g$  a été obtenue par Ellis et Knesen<sup>1</sup> en 1933 lors d'une étude du spectre d'absorption IR de l'oxygène liquide dans lequel la transition  $^1\Delta_g \leftarrow ^3\Sigma_g^-$  se traduisait par l'apparition d'une bande d'absorption importante à 1,261  $\mu\text{m}$ . La durée de vie de cet état singulet métastable, inhabituellement longue, atteint 45 min dans le vide. En 1947, Herzberg et Herzberg<sup>1</sup>, à partir des mesures des bandes (0,0) et (0,1) du système atmosphérique IR à 1,2683  $\mu\text{m}$  et 1,0674  $\mu\text{m}$ , conclurent que la structure des bandes étaient en accord total avec la transition  $^1\Delta_g \leftarrow ^3\Sigma_g^-$ .

### \* *Histoire de la photooxydation*

La réaction de photooxydation fut observée pour la première fois par Fritzsche<sup>3</sup> en 1867. Par exposition aux rayons solaires de solutions saturées d'un composé aromatique polycyclique de formule brute  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ , il se dépose des cristaux presque insolubles dans tous les solvants. En chauffant ces cristaux à température élevée pour les fondre, ils redonnent entièrement le composé de départ. En 1900, Raab<sup>4</sup> découvra que l'action de l'air, de la lumière et d'une molécule organique colorée détruit les cellules vivantes, c'est "l'effet photodynamique". Quelques années plus tard, en 1926, le phénomène constaté par

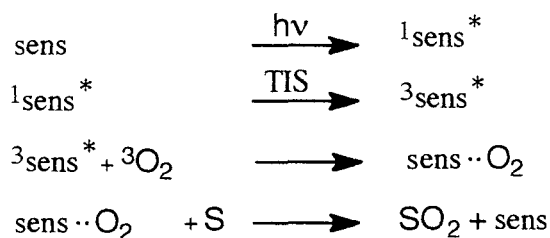


Fritzsche fut observé par Moureu, *Dufraisse* et Dean<sup>5,6</sup> dans le cas du rubrène (1). Ce composé rouge présente la particularité de fixer l'oxygène de l'air pour donner un peroxyde incolore (2) qui redonne par chauffage le rubrène et l'oxygène gazeux. En 1935, Velluz et Etienne<sup>6</sup> reconnurent la même propriété au 9,10-diphénylanthracène (3).

Ces réactions de photooxydation conduisent à la formation d'endoperoxydes : c'est une réaction spécifique car ce type de peroxydes sont difficiles à obtenir par d'autres systèmes oxydants. Elles font intervenir la cycloaddition [4+2] de l'oxygène singulet sur les 1,3-diènes comme l' $\alpha$ -terpinène (5), le rubrène, l'anthracène et ses dérivés<sup>7</sup>(3) ... Une des premières applications fut la synthèse de l'ascaridole (6), découvert par Schenck<sup>8</sup> en 1941, produite à l'échelle industrielle<sup>9</sup> pendant la seconde guerre mondiale comme vermifuge et depuis abandonnée en raison de sa toxicité. En 1943, *Schenck* découvrit un autre type de réaction de l'oxygène singulet, la  $\pi$ -réaction avec les oléfines qui conduit aux hydroperoxydes. L'exemple le plus connu est l'oxydation du citronellol (7), précurseur de l'oxyde de rose<sup>9</sup> (10) synthétisé à l'échelle industrielle ( $\approx 3$  t/an) par Firmenich et Dragoco. La photooxydation fut particulièrement employée par la société Firmenich<sup>10</sup> dans les processus de préparation d'arômes et de parfums tels que l'oxyde de rose, le galbanolène, le damascenone, le parfum musc 2,5-dioxacyclohexadécan-1,6-dione...



Mais quel peut-être le mécanisme de ces photooxydations? Dans les premiers cas cités, cette réaction était autophotosensibilisée mais par la suite, les chercheurs utilisèrent un sensibilisateur. Le premier mécanisme fut proposé par Schönberg<sup>5,11</sup> en 1935 :



Dans ce schéma, le photosensibilisateur à l'état fondamental (sens) est électriquement excité, en présence de lumière, en son état singulet excité ( ${}^1\text{sens}^*$ ). Il

subit un transfert intersystème efficace qui conduit à son état triplet excité ( $^3\text{sens}^*$ ). La réaction du photosensibilisateur ( $^3\text{sens}^*$ ) avec une molécule d'oxygène forme un complexe ( $\text{sens}\cdot\text{O}_2$ ) qui transfère l'oxygène au substrat S pour donner le produit d'oxydation  $\text{SO}_2$ .

En désaccord avec ce mécanisme, Kautsky<sup>5,12</sup> préconisa en 1937 l'intervention d'une espèce excitée : l'oxygène singulet en s'appuyant sur l'expérience suivante : un sensibilisateur de couleur jaune (trypaflavine (**11**)) et un substrat incolore X (leucomalachite (**12**)), qui se transforme, lors de son oxydation, en vert de malachite (**13**) de couleur bleu-vert, sont adsorbés sur des particules de gel de silice. Les particules sont mélangées et irradiées en présence d'oxygène. Les particules de gel de silice auparavant incolores virent au bleu-vert. Les expériences de contrôle ont montré que l'oxygène seul ou l'irradiation en absence d'oxygène ne conduisaient pas à l'oxydation.

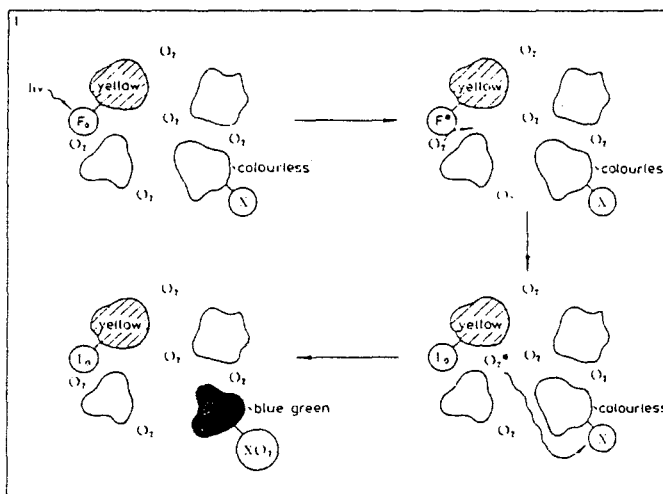
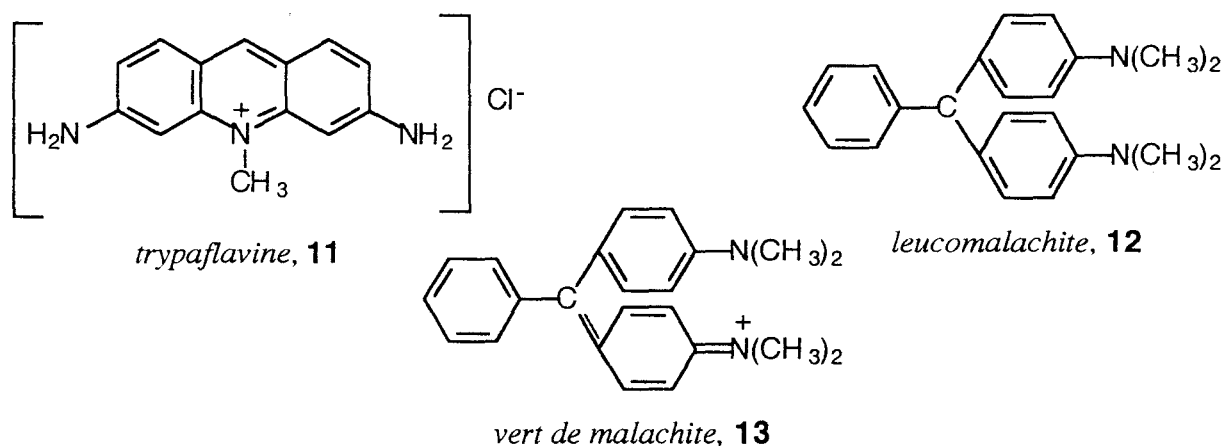


Figure 1 : Mécanisme proposé par Kautsky pour expliquer le processus de photooxydation<sup>12</sup>.



Kautsky, pour expliquer ces résultats, proposa le mécanisme suivant : l'état fondamental  $F_0$  du sensibilisateur est électroniquement excité en  $F^*$ . L'énergie d'excitation de la molécule  $F^*$ , liée au gel de silice, est transférée à une molécule d'oxygène, qui est transformée en une molécule d'oxygène "active"  $\text{O}_2^*$ . La molécule d'oxygène riche en

énergie diffuse jusqu'à atteindre une molécule de substrat X, lié au gel de silice, et l'oxyde en  $XO_2$ .

Mais malgré sa logique implacable, son expérience est rejetée avec véhémence. En effet, Kautsky interpréta son expérience en proposant l'intervention d'oxygène singulet  $^1\Sigma_g^+$ , mais cette hypothèse fut réfutée par Gaffron<sup>12</sup> en 1935 sur la base d'une impossibilité énergétique. Par la suite, Kautsky affina son interprétation en répondant que l'état  $^1\Delta_g$  de l'oxygène singulet était compatible avec toutes les données expérimentales mais sa théorie ne fut jamais prise en considération à cette époque.

#### **\* Oxydation du peroxyde d'hydrogène par les ions hypochlorites**

En 1927, Mallet<sup>2,13</sup> avait observé que l'oxydation du peroxyde d'hydrogène par les ions hypochlorites en milieu basique s'accompagnait d'une chimiluminescence rouge révélant la présence d'une espèce excitée (éq 1).



Cette chimiluminescence avait été décrite dès 1913 par Blanchetierre<sup>2</sup>. En 1938, Groh<sup>13</sup> observa le même phénomène en remplaçant les ions hypochlorites par le brome alcalin. En 1942, Groh et Kirrman<sup>14</sup> effectuèrent une mesure approximative de l'intensité de cette chimiluminescence à 632 nm. Ils firent ressortir la corrélation spectrale existant entre cette émission et les bandes spectrales de l'oxygène atmosphérique. En 1960, Selinger<sup>2,12,15</sup> mélangea dans le noir des solutions d'hypochlorites et de peroxyde d'hydrogène et fut surpris d'observer une chimiluminescence rouge centrée autour de la longueur d'onde maximale d'environ 635 nm mais ne trouva pas d'explication. Entre-temps, Cahill et Taube<sup>2</sup> avaient montré en 1952 que, pendant la réaction d'oxydation du peroxyde d'hydrogène par les ions hypochlorites, la liaison O-O du peroxyde d'hydrogène reste intacte. Par conséquent, en 1962, Stauff et Schmidkuntz<sup>2,15</sup> exprimèrent l'opinion que le complexe Van Der Waals  $O_2-O_2^*$  était responsable de l'émission, interprétée par Ellis et Kneser<sup>1</sup> comme la bande (0,0) du complexe bimoléculaire  $2(^1\Delta_g) \rightarrow 2(^3\Sigma_g^-)$ .

#### **\* Découverte de l'espèce transitoire intervenant au cours de ces différents processus**

La compréhension des mécanismes de la photooxydation et de l'oxydation du peroxyde d'hydrogène par les ions hypochlorites n'est intervenue véritablement que dans les années 1963-1964. En 1963, Khan et Kasha<sup>1,2,14</sup> découvrirent que la chimiluminescence rouge dans la réaction  $ClO^-/H_2O_2$  donne deux bandes principales à 633,4 nm ( $15,788 \text{ cm}^{-1}$ ) et à 703,2 nm ( $14,221 \text{ cm}^{-1}$ ) ainsi que d'autres bandes plus faibles dans le proche infrarouge. La différence entre ces deux bandes d'émission ( $1567 \text{ cm}^{-1}$ ) correspond à l'intervalle séparant deux niveaux vibrationnels de la molécule d'oxygène ( $1556 \text{ cm}^{-1}$ ). De plus, en s'appuyant sur le fait que la liaison O-O du peroxyde d'hydrogène reste intacte dans la molécule d'oxygène engendrée pendant la réaction, Khan et Kasha

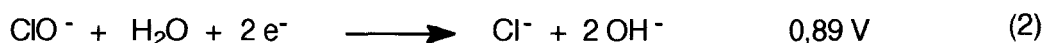


proposèrent la molécule d'oxygène excitée à l'état singulet ( $^1\Delta_g$ ) comme espèce responsable de la chimiluminescence. En 1964, Arnold<sup>1,14</sup> et ses collaborateurs, poursuivant les recherches sur la molécule d'oxygène à l'état gazeux, trouvèrent que les fortes bandes d'émissions à 633,4 et à 703,2 nm observées par Khan et Kasha pour la réaction de chimiluminescence sont présentes, bien que faiblement, dans le spectre de la phase gazeuse. Donc, sur la base des travaux antérieurs, cette chimiluminescence fut définitivement attribuée comme résultant de la transition  $2(^1\Delta_g) \rightarrow 2(^3\Sigma_g^-)$ . De plus, cette même année, une nouvelle impulsion fut donnée à la chimie de l'oxygène singulet lorsque Foote et Wexler<sup>5,11</sup> montrèrent que cette "source chimique d'oxygène singulet" était capable d'oxyder plusieurs composés insaturés en fournissant les mêmes produits que ceux obtenus par photooxydation sensibilisée.

Depuis la découverte de la formation d'oxygène singulet par le système  $\text{ClO}^-/\text{H}_2\text{O}_2$ , un intérêt croissant s'est manifesté dans la recherche d'autres sources chimiques d'oxygène singulet. En effet, cette méthode est plus simple à mettre en oeuvre et meilleur marché que la voie photochimique et peut donc constituer une alternative attrayante pour les applications de l'oxygène singulet en synthèse organique.

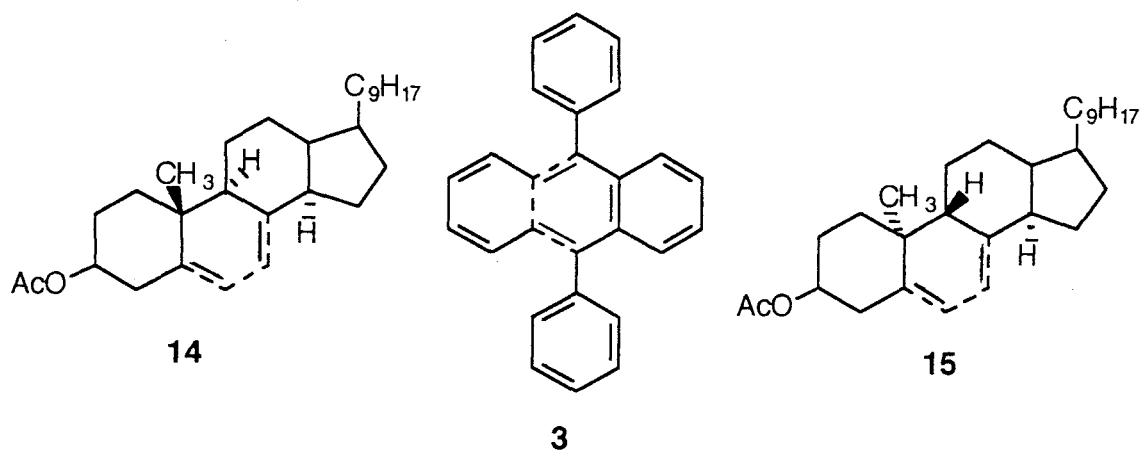
#### \* *Recherche de nouvelles sources chimiques d'oxygène singulet*

La source chimique d'oxygène singulet  $\text{ClO}^-/\text{H}_2\text{O}_2$  est généralement trop agressive pour des applications organiques car, la plupart du temps, l'ion hypochlorite, oxydant très puissant (potentiel "standard" en milieu basique est égal à 0,89 V<sup>16</sup> (éq. 2)), détruit la molécule que l'on désire oxyder.



De plus, la vitesse de cette réaction est très élevée et la majeure partie de l'oxygène singulet formé se rassemble sous forme de bulles et n'est, dès lors, plus disponible pour réagir avec le substrat en solution.

La plupart des réactions alternatives de formation de l'oxygène singulet partent d'un autre dérivé de l'oxygène : le peroxyde d'hydrogène lui-même ou un autre peroxyde minéral. Par exemple, en 1966, McKeown et Waters<sup>17</sup> sont parvenus à oxyder le 9,10-diphénylanthracène (**3**) en endoperoxydes (**4**) à l'aide du système  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{BrO}^-$ . Barton<sup>17</sup> et ses collaborateurs ont effectué l'oxydation, avec le système  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CeO}_2$ , d'un mélange d'acétate d'ergostérol (**14**) et d'acétate de lumistérol (**15**) en leurs endoperoxydes respectifs à 60-70°C.



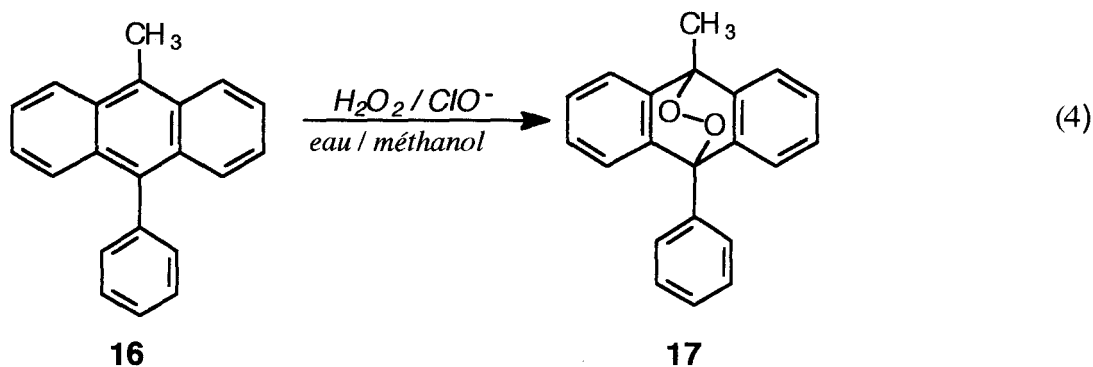
En 1985, Aubry<sup>17-19</sup> a apporté une réponse plus générale à ce problème en faisant réagir les oxydes, hydroxydes ou oxoanions de tous les éléments de la classification périodique (exceptés les gaz rares et les éléments radioactifs) avec le peroxyde d'hydrogène et en repérant ceux qui conduisaient à la formation d'oxygène singlet. Il a pu mettre en évidence une trentaine de nouvelles sources chimiques d'oxygène singlet. Parmi celles-ci, le système le plus efficace fait intervenir la dismutation du peroxyde d'hydrogène par les ions molybdates (éq. 3).



Cette réaction se déroule à température ambiante par un processus catalytique et peut engendrer des flux considérables d'oxygène singlet avec un rendement quantitatif (100%). Par rapport au système  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{ClO}^-$ , cette méthode présente une double amélioration : la réaction est plus "douce", plus lente et lors de l'oxydation de substrats organiques "classiques" (citronellol,  $\alpha$ -terpinène), il n'apparaît qu'un très faible dégagement gazeux. En outre, aucun produit secondaire n'est décelé.

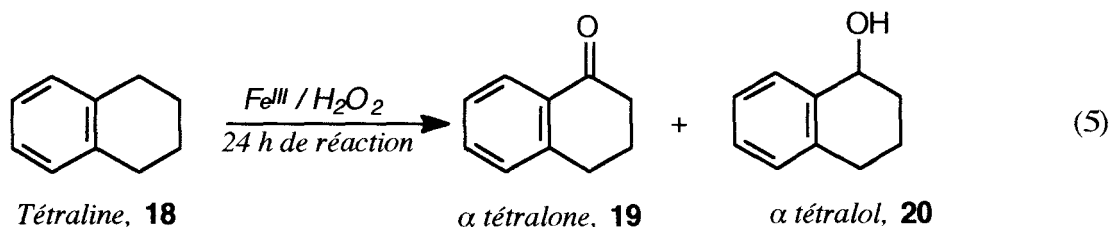
#### \* Recherche du milieu réactionnel adapté à la source chimique d'oxygène singlet

La recherche de nouveaux milieux réactionnels a toujours été une préoccupation majeure des chimistes. Déjà, les alchimistes recherchèrent, en vain, le solvant universel "l'alkahest". Aujourd'hui, les organiciens sont fréquemment confrontés au problème d'avoir à effectuer une réaction chimique entre un substrat hydrophobe et des réactifs minéraux insolubles dans des solvants organiques typiques. La solution traditionnelle, pour pallier ce problème, consiste à recourir à un milieu réactionnel mixte eau/cosolvant miscible qui permet une solubilisation modérée des réactifs. Ainsi, Mc Keown et Waters<sup>21</sup> ont réalisé l'oxydation de certains substrats par le système  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{ClO}^-$  dans un mélange eau/méthanol. Le procédé s'est révélé peu efficace car le plus soluble des composés, le 9-méthyl-10-phénylanthracène (**16**) n'a donné l'endoperoxyde (**17**) qu'avec un rendement de 13% (éq. 4).



Une autre méthode, pour s'affranchir de ce problème de solubilité, est d'utiliser un système eau/solvant non miscible dans lequel l'oxygène singlet, formé dans la phase aqueuse, diffuse dans le solvant organique où il oxyde le substrat. Par exemple, les mêmes auteurs sont parvenus à oxyder le 9,10-diphénylanthracène (**3**) dissous dans le chlorobenzène<sup>11,21</sup> en obtenant l'endopéroxyde (**4**) avec un rendement de 46%.

D'autres milieux réactionnels, plus élaborés, sont également employés pour résoudre ce genre de problème. Ce sont, soit des émulsions, soit des milieux réactionnels formés d'un système biphasique additionné d'un catalyseur de transfert de phase<sup>21,22</sup>. Mais ces différents milieux réactionnels ne conviennent pas dans notre cas car la durée de vie de l'oxygène singlet dans l'eau est égale à 4,4  $\mu\text{s}$ , ce qui ne lui permet de parcourir qu'environ un micron avant désactivation. La majeure partie de l'oxygène singlet, formé chimiquement dans la phase aqueuse, serait donc désactivée avant d'atteindre sa cible organique. En revanche, les microémulsions<sup>23,24</sup>, systèmes macroscopiquement homogènes mais microscopiquement hétérogènes, peuvent apporter une solution originale au problème car la taille des microgouttelettes aqueuses, de l'ordre du centième de micron, est très inférieure au libre parcours moyen de l'oxygène singlet. D'ailleurs, de nombreuses applications en synthèse organique ont déjà été développées dans des microémulsions<sup>25-27</sup> : substitution nucléophile, alkylation, oxydation d'alcool... Un cas particulier, qui se rapproche de notre procédé, est l'oxydation de la tétraline (**18**) par le peroxyde d'hydrogène en présence de sels ferreux et ferriques dissous dans une microémulsion inverse<sup>28</sup> (éq. 5).



Pour illustrer le choix du milieu réactionnel, nous avons étudié l'oxydation du 9,10-diphénylanthracène (**3**) par une quantité donnée d'oxygène singlet engendré chimiquement ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MoO}_4^{2-}$ ). En effectuant cette réaction au sein d'un simple système biphasique Eau/Dichlorométhane fortement agité, le taux de conversion du substrat ne

dépasse pas 1,4 %. Si l'on ajoute du dodécylsulfate de sodium pour obtenir une émulsion, il reste faible (4,3 %). Par contre, si l'on rajoute du butanol pour se placer dans la zone de microémulsion, l'oxydation s'effectue efficacement et 88,7 % du substrat est oxydé.

	biphasique	émulsion	microémulsion
%H <sub>2</sub> O / %SDS / %BuOH / %CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	7,4 / - / - / 92,6	7,4 / 0,15 / - / 92,45	6,35 / 4,76 / 9,52 / 79,37
% endoperoxyde	1,4%	4,3%	88,7%

L'objectif de notre travail de thèse était la mise au point de milieux réactionnels adaptés à la peroxydation de différents substrats organiques par la source chimique d'oxygène singulet H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Nos résultats sont rassemblés dans deux chapitres. Dans le premier, nous nous sommes intéressés à la formulation de la microémulsion et à sa stabilité au cours de la réaction d'oxydation. En effet, si l'on veut utiliser une microémulsion comme milieu réactionnel, elle doit être capable de dissoudre des concentrations élevées de réactifs (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, substrat organique) sans qu'intervienne de démixtion au cours de la réaction. Or chacun des constituants du mélange (7 au total) influence grandement la stabilité de la microémulsion. L'élaboration de diagramme de phases pseudo-ternaires nous a permis de visualiser qualitativement l'influence de chaque constituant sur la stabilité de la microémulsion. En raison des interactions complexes qui lient ces composés, nous ne sommes parvenus à mettre au point une microémulsion adaptée à la synthèse de l'oxyde de rose (**10**) à l'échelle préparative qu'en ayant recours à une méthode d'optimisation séquentielle, le simplex, couplée à une "fonction de désirabilité".

Le deuxième chapitre décrit l'application de la source chimique de l'oxygène singulet (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) à l'oxydation.

Le milieu réactionnel utilisé variait en fonction de l'hydrophilie du substrat : eau ou microémulsion. Le choix de ces substrats organiques s'est effectué de façon à illustrer les principaux types de réactions rencontrés avec l'oxygène singulet (cycloaddition [4+2], ène-réaction, cycloaddition [2+2], oxydation des sulfures, phénols et thiophénols) et à réaliser ces oxydations sur l'éventail le plus large de familles de substrats organiques (terpènes, hydrocarbures aromatiques polycycliques, dérivés acryliques, cyclopentadiènes, furannes, phénols, thiophénols et sulfures). De plus, nous nous sommes intéressés à la cinétique d'oxydation de l'oxygène singulet au sein d'une microémulsion en détaillant les cas du citronellol (**7**) et de l' $\alpha$ -terpinène (**5**).



# PREMIER CHAPITRE

Elaboration d'une  
microémulsion adaptée aux  
sources chimiques d'oxygène  
singulet

## I - ELABORATION D'UNE MICROEMULSION ADAPTEE AUX SOURCES D'OXYGENE SINGULET

### A - Introduction

Les propriétés des microémulsions<sup>29</sup> sont restées longtemps mystérieuses. C'est à Saint-Louis, centre important de l'industrie du cuir au Mississippi, qu'avait été réalisée, en 1928, la première microémulsion. George Rodawald tentait de mettre au point un nouvel apprêt pour le cuir. Un jour, il mélangea de la cire de Carnauba avec de l'eau et en fit une émulsion dont il imprégna un morceau de cuir. Après séchage, l'enduit devint spontanément brillant, sans brosser, contrairement à ce qui se passe avec une émulsion ordinaire. Surpris et intéressé, il en emmena chez lui et en enduisit le linoléum. Il obtint le même résultat qu'avec le cuir.

Homme pratique autant que chimiste innovateur, Rodawald créa une petite compagnie au nom évocateur, la Miracul Wax Company et lança sur le marché la cire pour parquet Dri-Briter. Sa compagnie étant trop petite, il dut vendre la formule de sa microémulsion à une compagnie plus importante qui l'exploita jusqu'en 1939.

Afin de réaliser cette émulsion pas comme les autres, il fondait de la cire de Carnauba ajoutait l'agent émulsifiant, puis progressivement de l'eau bouillante. Il obtenait d'abord une espèce de caramel, puis un gel très visqueux, et enfin un liquide ayant la consistance de l'eau, stable dans le temps, transparent mais légèrement opalescent. Nous verrons plus loin que ces propriétés sont caractéristiques des microémulsions mais aussi que l'ajout d'un agent émulsifiant à de l'eau et de l'huile est une condition nécessaire mais non suffisante car il faut en général ajouter un cotensioactif.

La chance de Rodawald fut que, pour obtenir les caractéristiques qu'il souhaitait, il ajoutait à la cire de Carnauba de l'acide oléique, de la potasse, du borax et de l'eau. La potasse salifiait l'acide oléique, l'agent tensioactif était donc l'oléate de potassium. D'après Prince<sup>30</sup>, le borax, en se décomposant à la température de préparation du mélange, devrait se transformer partiellement en soude et en acide borique. L'acide borique formé déplacerait en partie l'acide oléique de son sel de potassium et cet acide jouerait le rôle de cotensioactif.

Les premiers travaux scientifiques sur cette émulsion particulière ne furent publiés qu'en 1943 par J. Schulman et ses collaborateurs<sup>24,29</sup>. Le terme de " microémulsion " a été proposé en 1959 par Hoar et Schulman<sup>24</sup> pour définir les systèmes *homogènes transparents et peu visqueux*, obtenus en titrant avec des alcools à longue chaîne des émulsions d'huile dans l'eau, stabilisées par une substance tensioactif comme l'oléate de potassium.

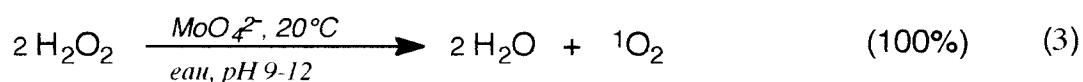
Les travaux de cette équipe furent probablement les seuls jusqu'à ce que les chercheurs des sociétés pétrolières commencent à s'y intéresser pendant les années 60. Les études sur

les microémulsions se sont surtout développées après le premier choc pétrolier en 1974 sous l'impulsion de grandes compagnies pétrolières. Cependant, dès 1962<sup>29</sup>, un brevet, déposé par deux ingénieurs américains, décrivait la récupération du pétrole par un nouveau procédé utilisant une microémulsion.

Entre-temps, Schulman<sup>29</sup> avait proposé dès 1947 une structure possible pour les vésicules sphériques " eau dans l'huile " en les décrivant comme bordées d'un film monomoléculaire formé de molécules d'agent tensioactif et cotensioactif. Il avait également avancé une première théorie, tendant à rendre compte de leur stabilité, et fondée sur une tension interfaciale nulle entre l'eau et l'hydrocarbure séparés par ce film.

Actuellement, les domaines de la chimie s'intéressant aux microémulsions sont de plus en plus nombreux. Leurs propriétés originales sont mises à profit en pharmacie, en cosmétologie<sup>31</sup>, en détergence et comme milieux réactionnels pour des réactions chimiques et biochimiques. Certaines applications ont reçu des développements industriels. Par exemple, en Suède, la société Volvo nettoie les tôles de ses futures voitures avec une microémulsion avant de les peindre. La société Elf-Aquitaine a mis au point un procédé de traitement des marées noires : le développement de bactéries "dévoreuses" d'hydrocarbures est accéléré à l'aide d'un concentré nutritif encapsulé dans les vésicules d'une microémulsion. En biologie<sup>31,32</sup>, des microémulsions contenant des hydrocarbures fluorés sont essayées comme substitut du sang dans des cas de transfusions difficiles. En chimie, les microémulsions sont surtout utilisées comme solvant<sup>25-27,33</sup>.

Depuis 1985, nous disposons d'une source chimique d'oxygène singlet formée par le système peroxyde d'hydrogène / molybdate de sodium<sup>17</sup>. Cet accès, non photochimique, est particulièrement intéressant car la réaction se déroule à température ambiante, par un processus catalytique et avec un rendement quantitatif (éq. 3).



De plus, cette méthode est plus facile à mettre en oeuvre et meilleur marché que la voie photochimique. Elle peut donc constituer une alternative attrayante pour les applications de l'oxygène singlet en synthèse organique. Mais elle présente un inconvénient majeur à surmonter, la réaction ne se déroule efficacement, avec une vitesse élevée, que dans l'eau pure. Ainsi, pour pouvoir oxyder un substrat organique hydrophobe avec ce système, il faut opérer dans un milieu réactionnel réunissant les caractéristiques suivantes : *i) être capable de solubiliser simultanément le substrat et le molybdate de sodium ii) permettre le déroulement de la réaction catalytique iii) permettre la rencontre de l'oxygène singlet avec le substrat.* Nous avons donc eu recours aux **microémulsions** qui autorisent la formation chimique de l'oxygène singlet dans les microgouttelettes aqueuses et sa diffusion, avant sa désactivation, dans la phase organique où se trouve dissous le substrat. La durée de vie de

l'oxygène singulet dans l'eau égale à  $4,4 \mu\text{s}$  (libre parcours moyen  $\approx 1 \mu\text{m}$ ) est suffisante pour permettre sa diffusion hors des microgouttelettes aqueuses ( $\phi \approx 0,01 \mu\text{m}$ ).

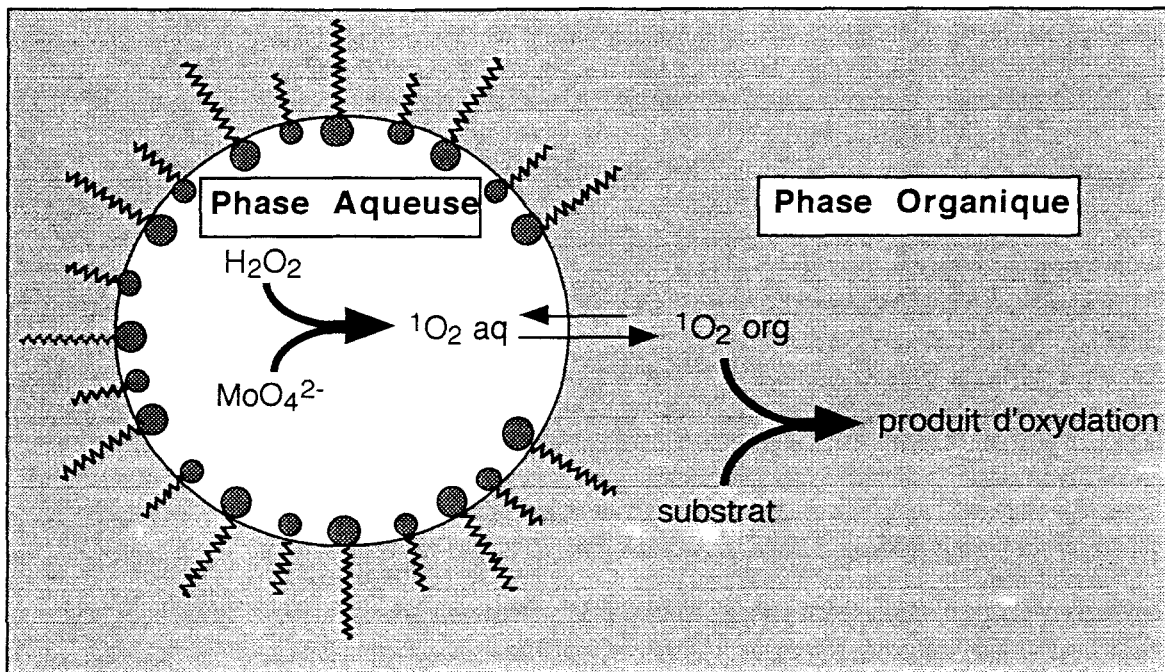


Figure 2 : Formation chimique de l'oxygène singulet par le système  $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{MoO}_4^{2-}$  au sein d'une microémulsion.

Nous avons illustré l'intérêt de ce système catalytique en effectuant la peroxydation préparative du citronellol, précurseur de l'oxyde de rose, et dont sa préparation industrielle fait intervenir une étape de photooxydation *via* l'oxygène singulet<sup>9</sup>. Mais pour réaliser l'oxydation du citronellol à une échelle préparative, nous devons trouver un milieu réactionnel permettant une oxydation "totale" d'une concentration maximale en citronellol, en un temps "raisonnable" sans provoquer la démixtion de la microémulsion.

Par conséquent, en premier lieu, nous avons réalisé des diagrammes de phases pseudo-ternaires pour étudier les influences du rapport  $R = \text{CoTA} / \text{TA}$ , de la nature de l'hydrocarbure et d'ajout d'électrolytes comme le molybdate de sodium ou le chlorure de sodium sur l'étendue du domaine de microémulsion. Cette réalisation des diagrammes de phases pseudo-ternaires ne nous a permis que de visualiser l'influence que d'un paramètre à la fois sur l'étendue du domaine de microémulsion.

En second lieu, pour l'optimisation du milieu réactionnel, nous avons eu recours à l'approche empirique utilisant des plans d'expériences puisque l'approche traditionnelle, consistant à faire varier un paramètre à la fois, s'est révélée inefficace en raison des interactions complexes qui lient les composés de la microémulsion. Les conditions optimales ont été déterminées en recourant à une méthode d'optimisation séquentielle, le simplex, couplée à une " fonction de désirabilité " D.



## B - Les microémulsions

### a- Définition

Les microémulsions ont été définies comme étant un mélange d'hydrocarbure(s), d'eau pure ou salée, d'un agent tensioactif et souvent d'un agent cotensioactif (généralement un alcool). Ce mélange se présente sous la forme d'un liquide homogène, transparent, diffusant plus ou moins la lumière. La caractéristique essentielle est la stabilité indéfinie (stabilité thermodynamique)<sup>23,29</sup> ce qui la différencie des émulsions, systèmes métastables, qui se séparent toujours en deux phases quand on attend suffisamment (stabilité cinétique).

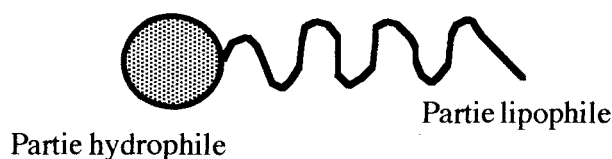
Cette définition a l'avantage de rassembler les propriétés les plus spectaculaires de ces systèmes chimiques particuliers. Elle n'englobe pas les liquides biréfringents qu'on obtient parfois et qui s'apparentent aux cristaux liquides lyotropes obtenus par simple mélange d'eau et de certains savons<sup>29</sup>.

Ainsi, comme nous venons de le voir, l'obtention de ce type de système n'est possible que par l'intermédiaire d'un élément tensioactif, appelé aussi agent de surface, qui abaisse la tension interfaciale entre les deux liquides non miscibles, l'eau et l'hydrocarbure.

### - Tensioactifs

Une substance est appelée tensioactif lorsque, même à faible concentration, elle agit à une interface en abaissant la tension superficielle<sup>24</sup>. L'activité de ces substances est liée à leur structure chimique. Ce sont des molécules formées de deux parties présentant des affinités ( ou des polarités ) opposées<sup>34</sup> :

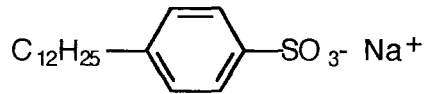
- l'une à caractère hydrophobe ou lipophile, généralement une longue chaîne hydrocarbonée, comportant parfois des motifs internes tels que noyau aromatique, insaturation...
- l'autre à caractère hydrophile : la tête polaire



Le classement des tensioactifs est fondé sur la nature de la partie hydrophile, c'est à dire sur leur caractère ionique. Actuellement, on distingue quatre classes qui sont :

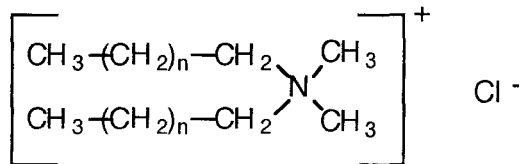
### - anioniques

Ces composés possèdent un ou plusieurs groupes fonctionnels s'ionisant en phase aqueuse pour donner des ions chargés négativement. Par exemple : l'alkylbenzènesulfonate de sodium.



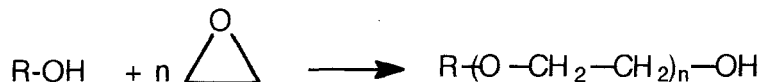
- *cationiques*

Ces molécules possèdent un ou plusieurs groupes fonctionnels s'ionisant en phase aqueuse pour fournir des ions chargés positivement. La majorité de ces molécules sont des composés azotés. Par exemple : le chlorure de dialcoyldiméthylammonium.



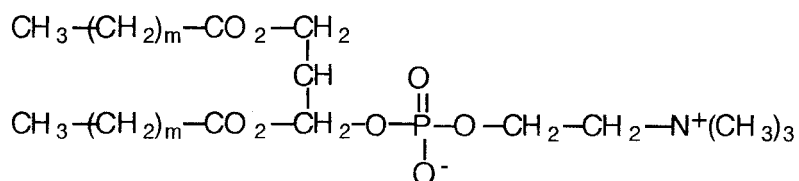
- *non ioniques*

Ces molécules ne donnent aucun ion en solution aqueuse. Leur hydrophilie provient de la présence dans leur molécule de groupement polaire de type éther, alcool, carbonyle ou même amine. Un nombre important de ces tensioactifs sont obtenus par polycondensation de molécules d'oxyde d'éthylène sur un composé lipophile à hydrogène mobile selon la réaction générale :



- *zwitterioniques*

Ces molécules possèdent deux ou plusieurs groupements fonctionnels qui peuvent, selon les conditions du milieu, s'ioniser en solution aqueuse, en conférant au composé le caractère anionique ou cationique. Par exemple : une lécithine.



Le caractère commun à ces molécules est l'amphiphilie : c'est à dire la présence dans la molécule de deux groupements au moins, possédant des caractères de solubilité opposés. Par conséquent, cette structure entraîne une adsorption des tensioactifs orientée de manière préférentielle aux interfaces. Cette adsorption est responsable de la plupart des propriétés tensioactives :

- stabilité des émulsions et des microémulsions (interface liquide-liquide)
- utilisation comme agent mouillant et comme détergents (interface liquide-solide)

- formation de bulles et de mousse.

### - Cotensioactif

Ils permettent de diminuer les forces coulombiennes entre les têtes polaires des tensioactifs chargés et aussi d'améliorer le compactage en évitant les répulsions électrostatiques entre celles-ci.

### b- Diagrammes de phases

Il ne suffit pas de mélanger un tensioactif, un alcool, un hydrocarbure et de l'eau contenant ou non un électrolyte pour obtenir une microémulsion. Le système observé est souvent polyphasique : deux, trois ou quatre phases, parfois toutes liquides<sup>29</sup>. La recherche des domaines d'existence de microémulsion passe donc par l'élaboration de diagrammes de phases.

Ces systèmes polyphasiques<sup>24,32,38</sup> peuvent former plusieurs types d'équilibre : les microémulsions peuvent exister en équilibre avec un excès d'huile, d'eau ou des deux (fig. 3). Décrits par Winsor<sup>29</sup>, ces équilibres sont respectivement qualifiés de type Winsor I, II ou III. Par extension, la région monophasique est souvent appelée Winsor IV.

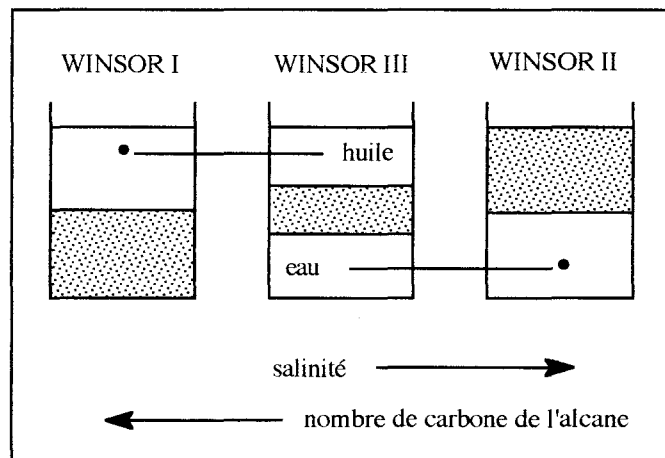


Figure 3 : Systèmes polyphasiques de type Winsor : WINSOR I (H/M); WINSOR II (H/M/E); WINSOR III (M/E)<sup>24</sup>.

Ces systèmes comprenant au moins quatre constituants chimiques, les diagrammes correspondants doivent être représentés dans un espace à trois dimensions à l'aide d'un tétraèdre. Chaque point du tétraèdre représente une composition globale du système. Cependant ces diagrammes de phases tridimensionnels ne sont pas toujours d'un emploi très facile et des diagrammes pseudo-ternaires sont souvent préférés. L'utilisation d'un diagramme pseudo-ternaire implique de grouper les composants et de supposer qu'ils forment un " pseudo-constituant " pur.

Cette représentation pseudo-ternaire<sup>24</sup> (fig. 4) est obtenue en coupant le tétraèdre eau E, tensioactif T, huile H, alcool A par un plan passant par l'arête EH et correspondant à une valeur donnée du rapport cotensioactif / tensioactif. Ce type de représentation est très utilisé car il permet d'illustrer une large gamme d'observations dans le comportement de phases des microémulsions.

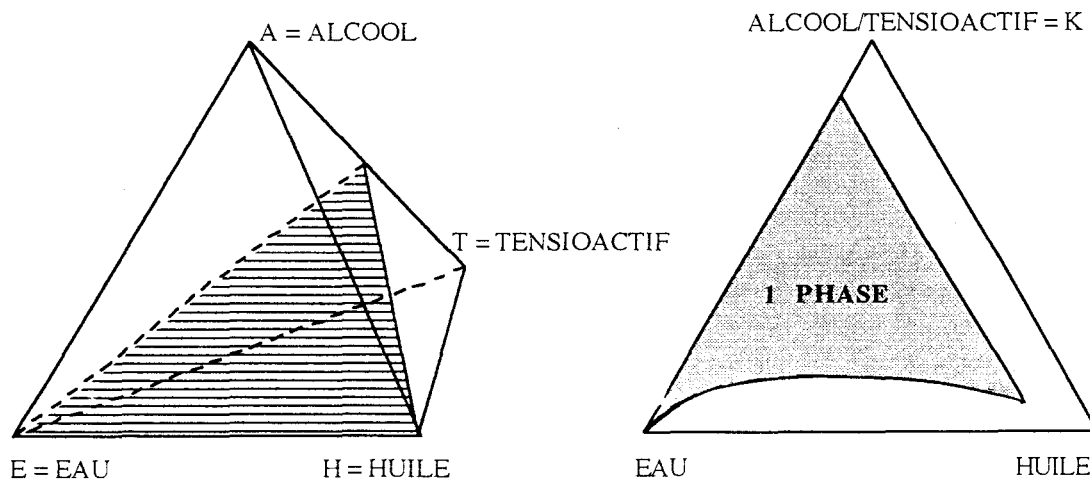


Figure 4 : Diagramme de phase pseudo-ternaire pour un rapport  $T/A = K^{24}$ .

### c- caractéristiques structurales des microémulsions

#### *$\alpha$ - Structure d'une microémulsion*

Au niveau de l'étude de la structure des microémulsions, un grand nombre de techniques ont été mises en oeuvre depuis la diffusion de la lumière en passant par les mesures de conductivité électrique jusqu'à la RMN. Elles ont démontré l'existence de plusieurs types de structures.

#### **Microémulsion eau dans l'huile (E/H : micelles inverses)**

Ces micelles<sup>24,35</sup> sont constituées d'un coeur aqueux entouré d'un film monomoléculaire de molécules de tensioactif et de cotensioactif. Ces micelles sont dispersées dans un milieu continu constitué d'huile et d'alcool. Les rayons des gouttelettes sont généralement de l'ordre de 5 à 10 nm. Ils augmentent avec le rapport eau / tensioactif indépendamment des quantités d'alcool et d'huile. Le film interfacial est, en outre, très largement pénétré par des molécules d'huile.

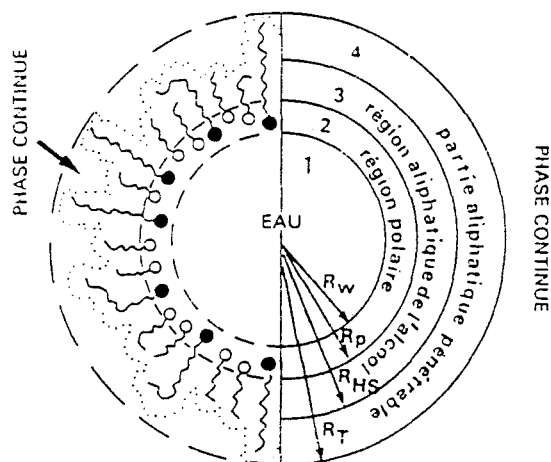


Figure 5 : Représentation schématique d'une micelle E / H<sup>24</sup>.

### Microémulsion huile / eau (H/E : micelles directes)

Ce type de structure<sup>29</sup> fait l'objet de résultats moins nombreux en raison d'une grande polydispersité au niveau de la taille des gouttelettes sphériques. Cependant, il est généralement admis que la taille des micelles directes varie de 10 à 50 nm.

La partie hydrophobe du tensioactif forme le coeur de la micelle. La majeure partie des contre-ions se trouvent dans la couche aqueuse immédiatement en contact avec les têtes polaires du tensioactif (couche de Stern). Tout autour, s'étendant jusqu'à plusieurs centaines d'angström, se trouve une couche plus diffuse contenant le reste des contre-ions (couche de Gouy- Chapman).

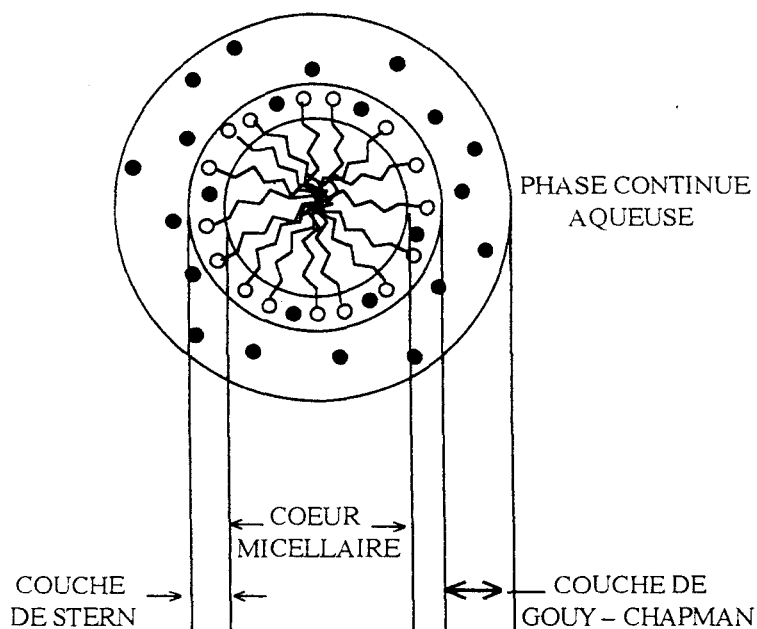


Figure 6 : Représentation schématique d'une micelle H / E<sup>24</sup>.

Quand la concentration en tensioactif augmente, la forme des micelles subit des modifications progressives pour donner, à des concentrations nettement supérieures à la concentration micellaire critique, des structures cylindriques, lamellaires<sup>34</sup>.

### Passage des micelles directes aux micelles inverses

Ce processus a été notamment étudié par rhéologie<sup>36</sup>, conductimétrie électrique, et ce plus particulièrement dans le cas des tensioactifs ioniques. La zone d'inversion<sup>36</sup> de structure serait liée à l'existence de fortes interactions dans le système qui serait constitué d'un empilement compact de gouttelettes huile dans eau et eau dans huile. La conductivité élevée, mesurée dans la zone d'inversion de structure, peut s'expliquer de la façon suivante : la taille des gouttelettes H/E et E/H, qui constituent l'empilement compact, serait suffisante pour assurer une mobilité importante de l'huile et de l'eau donc des ions contenus.

L'importance de la nature de l'alcool<sup>41,43,47</sup> sur la structure de la microémulsion a été mise en évidence. L'augmentation de la longueur de chaîne de l'alcool entraîne une diminution du domaine monophasique.

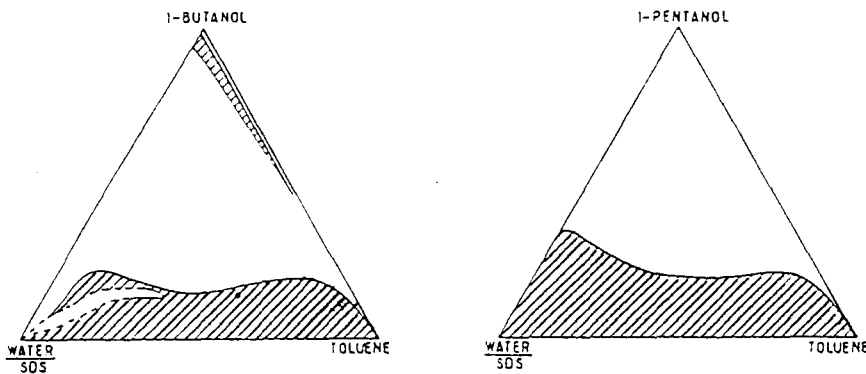


Figure 7 : Effet de la structure de l'alcool sur l'étendue du domaine monophasique pour le mélange quaternaire eau / SDS / alcool / toluène avec le rapport eau / SDS = 2,58<sup>47</sup>.

La comparaison, pour deux alcools (butanol et pentanol), de la conductivité en fonction de la proportion en eau dans une solution à base de toluène, SDS, eau et d'alcool souligne des comportements différents. Dans le cas du pentanol où le film interfacial est rigide, les gouttelettes peuvent être concentrées jusqu'à des fractions volumiques de l'ordre de 0,3 et l'inversion de phase est relativement brusque. Par contre, lorsque le film interfacial est fluide (butanol), la conductivité croît brutalement pour une proportion en eau de 10%. Ce phénomène traduit la percolation qui est une interconnexion entre les gouttelettes sur des distances macroscopiques. La structure de la gouttelette disparaît ensuite progressivement au dessus du seuil de percolation<sup>24</sup>. La zone d'inversion de phase est alors très large : la structure des microémulsions est dite bicontinue.

$\beta$ - Répartition des différentes structures

On peut porter à l'intérieur du domaine monophasique d'un diagramme pseudo-ternaire (pour un rapport CoTA / TA fixé) les différentes zones correspondant aux structures détaillées précédemment<sup>24,32,37</sup> (fig. 8 et 9).

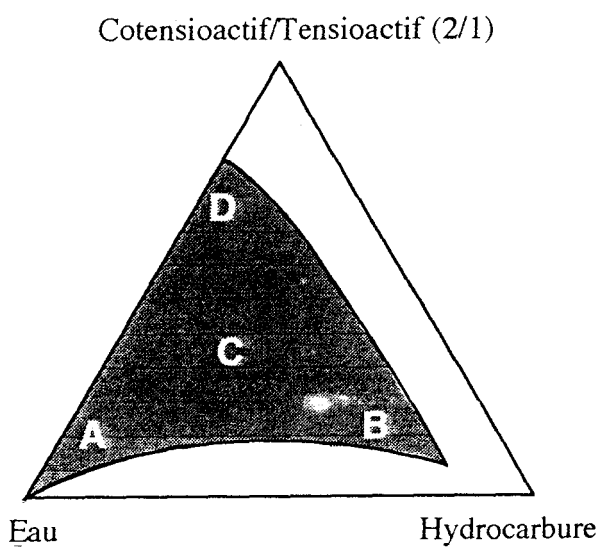


Figure 8 : Le diagramme pseudo-ternaire serait constitué de :

- micelles directes dans la zone riche en eau ( A )
- micelles inverses dans la zone riche en huile ( B )
- une structure bicontinue dans la zone intermédiaire ( C )
- dans la zone D riche en tensioactif, sont envisagées des structures lamellaires.

$\gamma$  – Sites de solubilisation

Les molécules solubilisées dans les micelles directes et les microémulsions H / E peuvent être localisées dans différents sites de solubilisation<sup>39</sup>. On distingue habituellement :

- La couche de Stern, coquille d'épaisseur voisine de 0,5 nm qui renferme beaucoup d'eau, 60 à 80 % des contre-ions et quelques têtes ioniques des tensioactifs.
- La palissade ou couche superficielle qui comprend les têtes ioniques ou polaires du tensioactif, de l'eau d'hydratation et une courte partie des chaînes alkyles. La palissade est le site de solubilisation privilégié de toutes les molécules possédant un caractère amphipatique faible (cas des composés aromatiques et ceux formés d'une chaîne alkyle courte et d'un groupe polaire).
- Le coeur hydrophobe qui est exempt d'eau et qui constitue le site de solubilisation

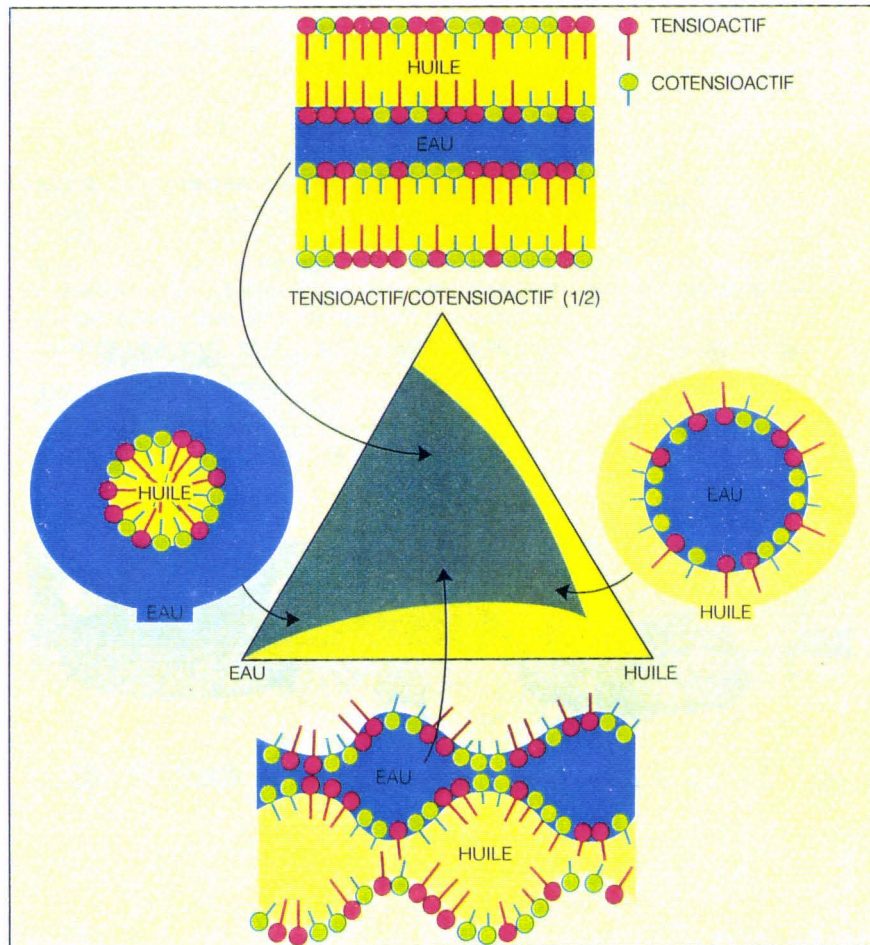


Figure 9 : Les différentes structures rencontrées à l'intérieur du domaine monophasique d'après Lattes et Rico<sup>37</sup>.



Une image similaire peut être donnée pour la solubilisation dans les micelles inverses et microémulsions E / H où les sites possibles de solubilisation sont le coeur aqueux, l'interface et la couche de Stern.

#### *δ- Dynamique des composés solubilisés*

Dans le cas des solutions aqueuses<sup>39</sup>, les contre-ions réactifs se localisent dans la phase aqueuse et la couche de Stern. Ils sont en échange rapide entre ces deux sites : temps caractéristique inférieur à 10 μs pour I<sup>-</sup>.

Les solutés hydrophobes se localisent dans la palissade et / ou le coeur hydrophobe, dans le cas des solutions micellaires aqueuses et des microémulsions H / E, selon leur nature et concentration et la nature du tensioactif. Dans le cas d'une localisation dans ces deux sites micellaires, l'échange du soluté entre les deux sites peut être très rapide (de l'ordre de la nanoseconde).

Par ailleurs, les composés à caractère amphipatique faible qui sont solubilisés préférentiellement dans la palissade y ont une mobilité latérale extrêmement élevée. Etant généralement peu solubles dans l'eau, il en résulte qu'en milieu micellaire de tels composés auront la possibilité de quitter les micelles, de diffuser dans la solution intermicellaire puis de s'associer à d'autres micelles. Ce processus de migration intermicellaire est caractérisé par les deux constantes de vitesse  $K^-$  (sortie de la micelle) et  $K^+$  (association à une micelle)<sup>39</sup>.

Pour les composés comportant une chaîne de longueur croissante,  $K^+$  diminue légèrement par rapport aux composés aromatiques solubilisés dans la palissade ; en effet, ceux-ci doivent pénétrer dans le coeur hydrophobe ce qui ralentit progressivement le processus d'association. Quand à  $K^-$ , sa valeur diminue fortement lorsque la dimension de la partie hydrophobe du soluté augmente.

Dans le cas des systèmes en solvant organique<sup>39</sup>, la dynamique des échanges de composés solubilisés entre le film interfacial et la phase aqueuse dispersée doit être du même type. Néanmoins, l'effet de la longueur de la chaîne alkyle sur  $K^-$  devrait être beaucoup moins marqué qu'en solution aqueuse, l'interaction hydrophobe eau-chaîne alkyle qui détermine cet effet étant pratiquement absente en milieu organique.

#### *ε- influence de la force ionique sur la structure d'une solution micellaire*

Le schéma suivant représente une micelle où figurent les différentes forces et paramètres entrant en jeu dans la conformation micellaire adoptée.

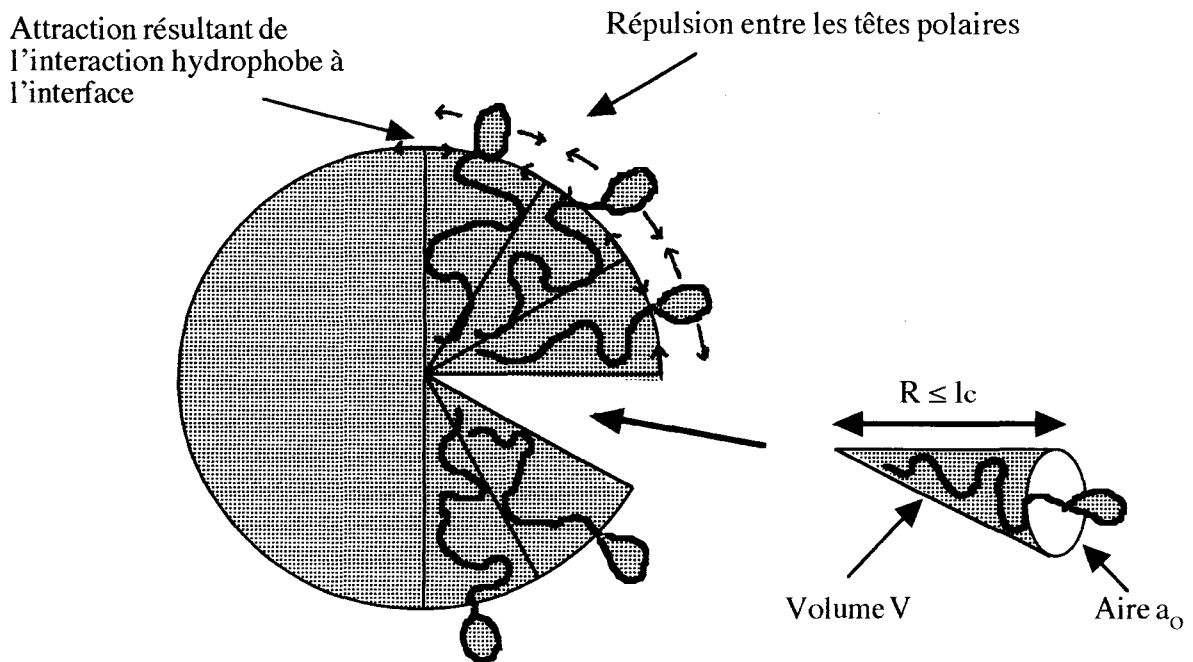


Figure 10 : Forces d'attraction et de répulsion influant sur la conformation micellaire<sup>40</sup>.

La force majeure, qui gouverne l'assemblage des amphiphiles, est l'attraction hydrophobe à l'interface eau-hydrocarbure qui induit les molécules à s'associer et la répulsion hydrophile, ionique, stérique des têtes polaires. Les intérieurs hydrocarbonés dans les micelles sont probablement dans un état fluide. Les forces de répulsion dues aux têtes polaires ainsi que les forces d'attraction résultant de l'interaction hydrophobe à l'interface déterminent la surface optimale  $a_0$  pour laquelle l'énergie libre d'interaction est minimale (fig. 11)<sup>40</sup>. La longueur critique  $l_c$  est un paramètre semi-empirique. Elle peut être considérée du même ordre de grandeur que la longueur moléculaire complètement allongée des chaînes du tensioactif  $l_{max}$ . Pour une chaîne hydrocarbonée saturée de  $n$  atomes de carbone,  $l_c$  est égale ou inférieure à  $l_{max} \approx (0,154 + 0,1265 n)$  nm.

Ainsi, la géométrie dépend de l'aire optimale  $a_0$ , du volume  $V$  de la chaîne hydrocarbonée qui est fluide et incompressible et la longueur effective maximale que la chaîne peut prendre.

En conclusion, la valeur du paramètre d'empilement égal à  $V / a_0 \times l_c$  va déterminer la conformation des chaînes hydrocarbonées. Les amphiphiles peuvent s'assembler sous la forme de micelles sphériques ( $V / a_0 \times l_c < 1/3$ ), de micelles non-sphériques ( $1/3 < V / a_0 \times l_c < 1/2$ ), de vésicules ou doubles couches ( $1/2 < V / a_0 \times l_c < 1$ ), de structures inverses ( $V / a_0 \times l_c > 1$ )<sup>40</sup>. Dans le cas où le paramètre est inférieur à  $1/3$ , nous sommes en présence de composés à chaîne hydrocarbonée avec une surface occupée par la tête polaire importante : cas du dodécylsulfate de sodium en absence d'électrolyte.

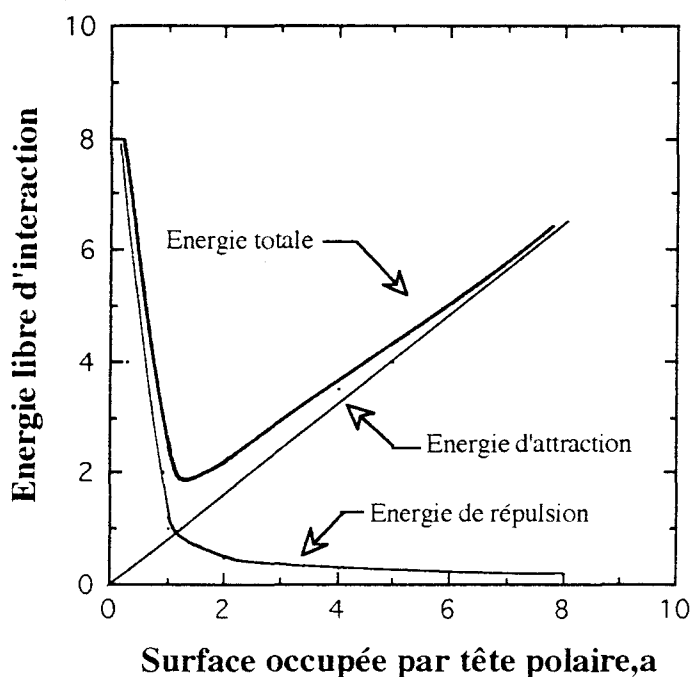


Figure 11 : Graphe représentant l'énergie libre d'interaction en fonction de la surface occupée par tête polaire ; l'énergie totale est la somme de l'énergie d'attraction (variation linéaire avec  $a$ ) et de l'énergie de répulsion (exponentielle décroissante)<sup>40</sup>.

### C- Elaboration de diagrammes de phases pseudo-ternaires

Comme nous avons pu le constater, il ne suffit pas de mélanger un tensioactif, un alcool, un hydrocarbure et de l'eau pour obtenir une microémulsion. Par conséquent, nous sommes intéressés à l'élaboration de diagrammes de phases pseudo-ternaires avec le rapport  $R = CoTA / TA$  fixé pour délimiter les zones d'existence de microémulsion pour les systèmes Dichlorométhane / BuOH / SDS / Eau et Cyclohexane / BuOH / SDS / Eau.

En premier lieu, nous avons essayé de visualiser l'influence du rapport  $R$  et de la nature de l'hydrocarbure sur l'étendue et la forme du domaine de microémulsion.

Pour étudier l'influence de l'adjonction d'électrolyte, pour un même rapport  $R$ , nous augmentons progressivement la proportion d'électrolyte, dans notre cas les ions molybdates, au sein du système. Et pour chaque concentration de molybdate de sodium, sont établis des diagrammes de phases pseudo-ternaires.

En deuxième lieu, pour pouvoir comparer les effets respectifs de deux électrolytes NaCl et  $Na_2MoO_4$  sur le domaine d'existence des microémulsions, nous introduisons toujours la même concentration en ions sodium. L'étude ne s'est portée que sur la partie inférieure du diagramme pseudo-ternaire (c.a.d. pour des rapports s'élevant à 50, 60, 70, 80 et 90% en  $CH_2Cl_2$  / mélange de tensioactifs ou en eau / mélange de tensioactifs) car dans la

perspective d'utilisation de la microémulsion comme milieu réactionnel pour la synthèse organique, seule la zone riche en huile présente un intérêt.

Du point de vue expérimental, le domaine de microémulsion est délimité en opérant des coupes à rapport BuOH / SDS constant et en ajoutant la phase aqueuse petit à petit à un mélange de SDS, de butanol et de dichlorométhane (fig. 12). Le début de la zone de microémulsion est détecté facilement car le mélange opaque et blanchâtre se transforme en un liquide transparent, très mobile et stable indéfiniment. La fin de la zone de microémulsion est considérée comme atteinte lorsque la dernière goutte d'eau ajoutée provoque un trouble persistant suivi d'une démixtion après repos à  $20^{\circ}\text{C} \pm 0,1$  pendant 24h.

Pour l'étude de l'influence de deux électrolytes, pour un rapport BuOH / SDS constant, les différentes zones du diagramme de phases pseudo-ternaires sont délimitées en partant de deux mélanges initiaux auxquels est ajouté le dernier constituant par fraction. La composition des deux mélanges initiaux est la suivante : l'un comprend les tensioactifs et le dichlorométhane; l'autre contient les tensioactifs et la solution aqueuse d'électrolytes.

Les résultats sont représentés sous la forme de diagrammes pseudo-ternaires, en reportant la fraction pondérale de chaque constituant.

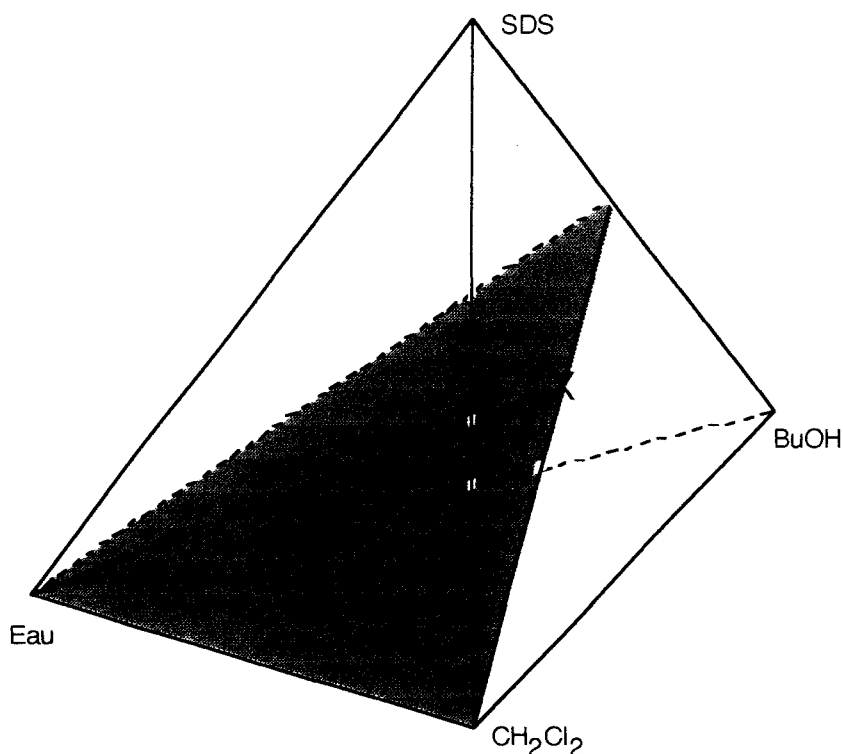


Figure 12 : Coupe du diagramme quaternaire Eau / Dodécylsulfate de sodium / Butanol / Dichlorométhane avec le rapport BuOH / SDS = 0,75 (en grisé). X : point de départ. ● : début du domaine de microémulsion. ○ : fin du domaine de microémulsion.

### a- Influence du rapport $R = CoTA / TA$

La décroissance du rapport  $R$  entraîne une diminution de la zone monophasique dans la région riche en huile, qui s'accroît d'autant plus que le rapport est inférieur à 1 et plus particulièrement pour la zone dite " bicontinue " (fig. 13). Si l'eau contient un électrolyte de concentration 0,4 M, un abaissement du rapport entraîne un élargissement du domaine monophasique dans la région riche en huile mais pour des pourcentages pondéraux en dichlorométhane plus faibles et une diminution importante du domaine dans la zone " bicontinue " et riche en eau (fig. 14).

L'allure du début du domaine de microémulsion met en évidence la nécessité d'un apport suffisant, soit en molybdate de sodium, soit en butanol pour obtenir la désagrégation du dodécylsulfate de sodium.

Les micelles ne sont pas des édifices moléculaires rigides mais des structures dynamiques qui se font et se défont en permanence au cours du temps. L'alcool influe sur la fluidité et la perméabilité de la structure, en conséquence sur la structure de la microémulsion. Le butanol étant soluble dans l'eau, son échange entre le film interfacial, la phase organique (dichlorométhane) et la phase aqueuse est rapide et assure une bonne stabilité de la microémulsion.

Au niveau de l'interface constitué d'un film monomoléculaire de molécules de tensioactif et de cotensioactif, le butanol permet d'éviter les interactions entre les chaînes hydrocarbonées et les têtes polaires du dodécylsulfate de sodium, ce qui va influencer la courbure et la flexibilité de l'interface. La présence de butanol favorise la formation de micelles inverses et facilite la transition entre les micelles inverses et directes (la zone d'inversion est très large). Il se répartit entre la phase aqueuse, la phase organique et le film interfacial de la microémulsion. Lors de la diminution du rapport, la quantité de butanol à l'interface est moins importante, en conséquence la rigidité du film interfacial s'accroît et la zone d'inversion de phases (zone bicontinue) se rétrécit.

La partie hydrophile du dodécylsulfate de sodium étant chargée négativement, le volume occupé par la tête polaire est plus importante que celle occupée par la partie hydrophobe du tensioactif; ce qui favorise la formation de micelles directes. Le molybdate de sodium se rassemble préférentiellement dans la phase aqueuse des micelles et la couche de Stern et il diminue les répulsions électrostatiques entre les têtes polaires du tensioactif. L'ajout de molybdate de sodium provoque donc une réorganisation structurale en favorisant la formation de micelles inverses et, permettant l'insertion et la dissolution de molécules de dodécylsulfate de sodium<sup>40</sup>. Le film interfacial est plus rigide en présence de molybdate de sodium en raison d'un resserrement maximal des têtes polaires du tensioactif. La vitesse d'échange du butanol entre le film interfacial, la phase aqueuse et la phase organique est ralentie.

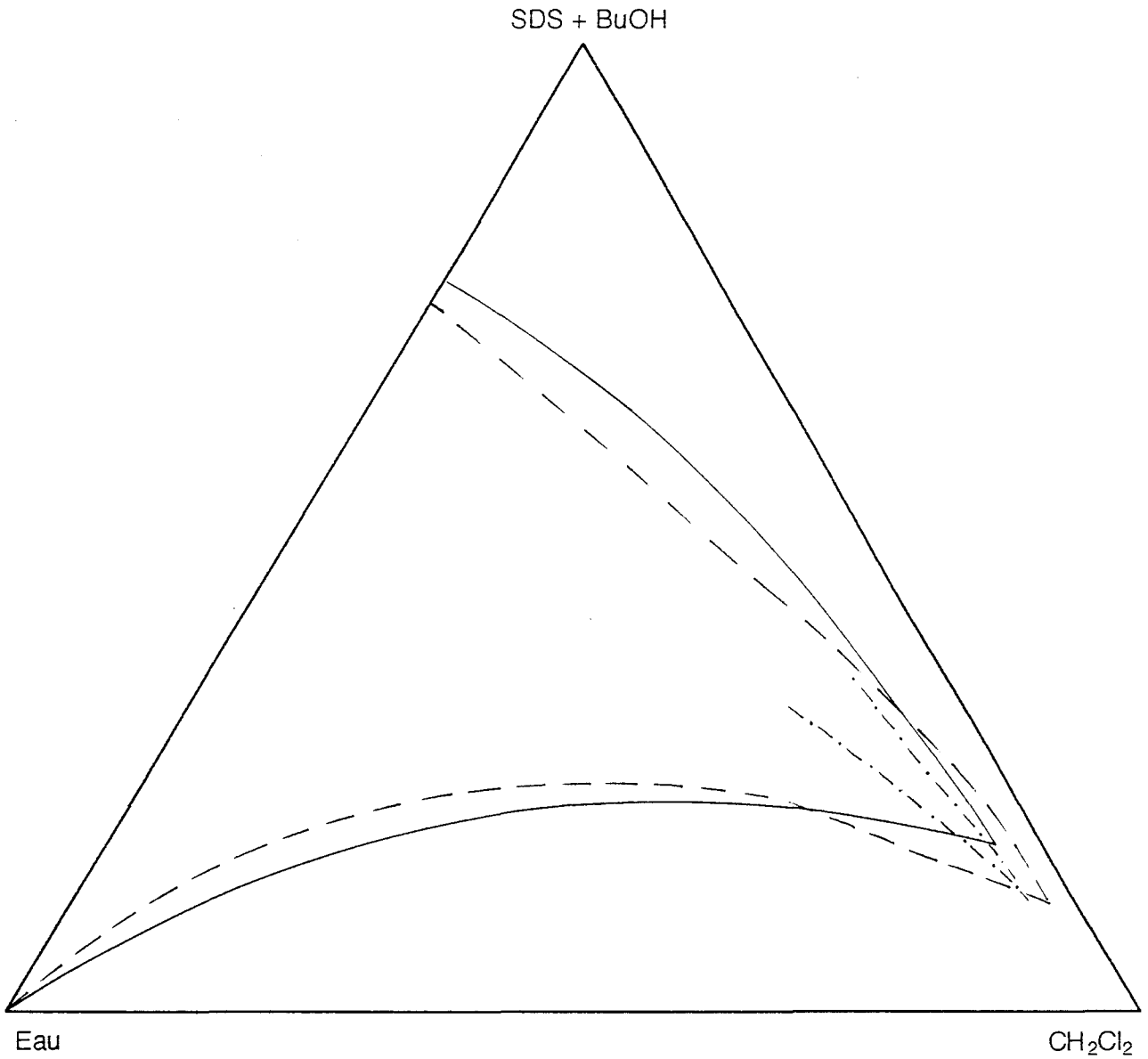


Figure 13 : Domaine de microémulsion pour le mélange quaternaire Eau / Dodécylsulfate de sodium / Butanol / Dichlorométhane pour différents rapports  $R = \text{BuOH} / \text{SDS}$ .  
---  $R = 2$ . —  $R = 1$ . - · -  $R = 0,75$ .

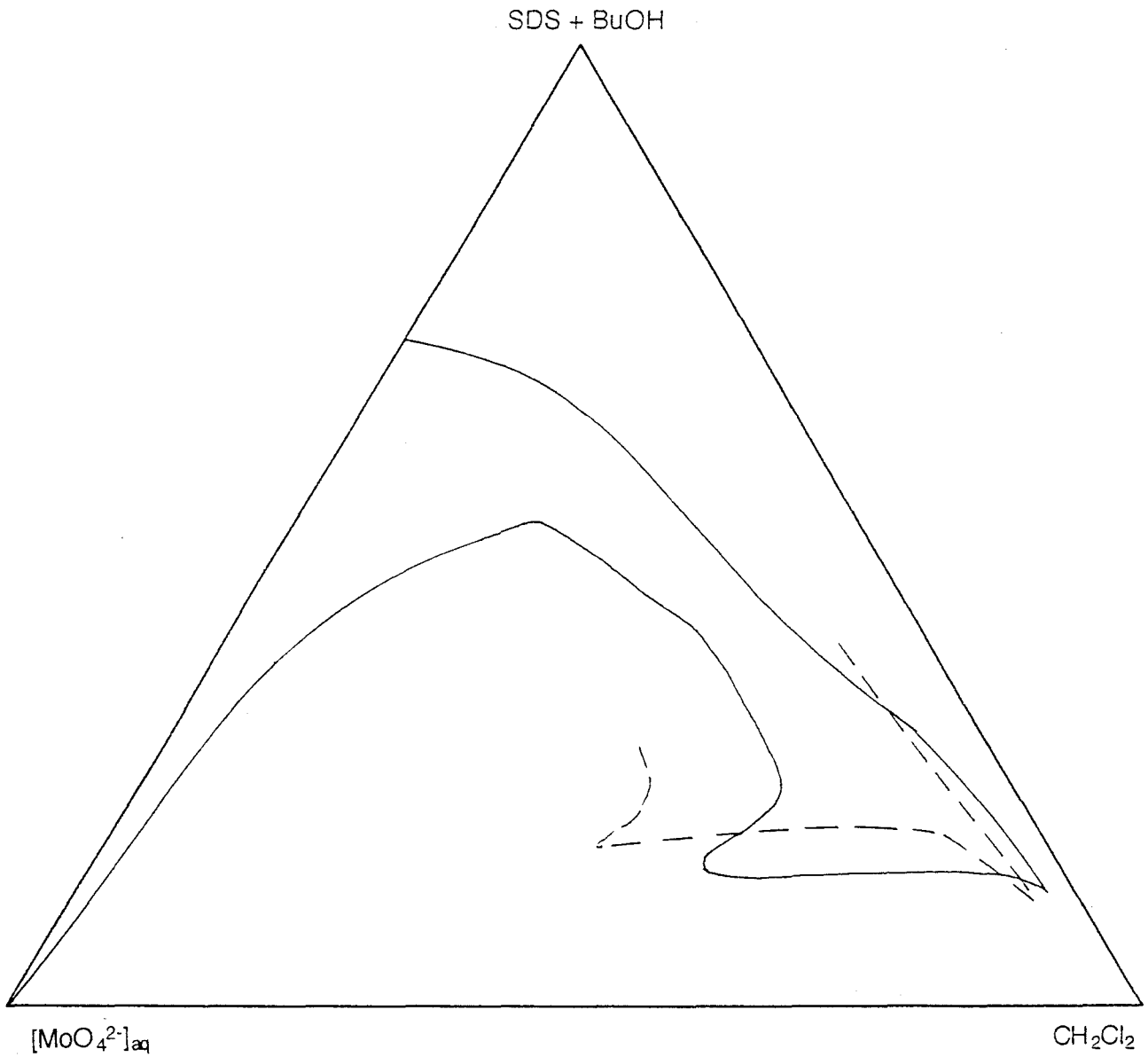


Figure 14 : Domaine de microémulsion pour le mélange quaternaire  $[\text{MoO}_4^{2-}]_{\text{aq}}$  (0,4 M) / Dodécylsulfate de sodium / Butanol / Dichlorométhane pour différents rapports  $R = \text{BuOH} / \text{SDS}$ . —  $R = 1$ . - -  $R = 0,75$ .

## b- Influence de l'huile

Lorsque nous comparons les microémulsions sans électrolytes à base de dichlorométhane ou à base de cyclohexane, peu de différences sont observables pour le rapport  $R = 0,75$  dans la région riche en huile tandis que pour le rapport  $R = 1$ , le domaine monophasique dans la zone " bicontinue " se restreint avec le cyclohexane (fig. 15 et 16). En présence d'électrolyte ( $0,8 M_{aq}$  de molybdate de sodium), l'étendue du domaine de microémulsion est plus large dans la région riche en huile pour le cyclohexane et ceci quel que soit le rapport  $R$  (fig. 17 et 18). La nature de l'huile exerce donc bien une influence sur le domaine d'existence des microémulsions, en particulier sur la structuration des micelles<sup>41</sup>.

Selon la représentation schématique d'une micelle inverse (fig. 5), la couche aliphatique externe formée par l'extrémité des chaînes de tensioactif est pénétrée par la phase continue (ici le dichlorométhane ou le cyclohexane). La partie interne, limitée par l'extrémité des chaînes de l'alcool, est un coeur impénétrable pour le recouvrement des micelles. Cette région peut être considérée comme une sphère dure définie par le rayon  $R_{HS}$ . La largeur limite de la micelle, définie par le rayon  $R_T$ , est déterminée par la position de la fin des chaînes de tensioactifs dans leur conformation allongée. En conséquence, la croissance de la taille des micelles, durant le processus de solubilisation de l'eau, est limitée soit par la courbure spontanée  $R_O$  de l'interface et/ou par l'interaction attractive entre les micelles de la microémulsion<sup>42-44</sup>. Le volume moléculaire de l'huile<sup>42</sup> ( $V_m$  (cm<sup>3</sup>/g) est égal à 109 pour le cyclohexane et à 55,4 pour le dichlorométhane) présente une influence sur le rayon de courbure spontané ainsi que sur le rayon critique de démixtion (fig. 19). Dans notre cas, le volume maximum d'eau solubilisable est le résultat d'un compromis entre les deux effets opposés sur la courbure de l'interface et l'interaction attractive entre les micelles (rayon critique de démixtion  $R_C$ ).

D'après les figures 15 et 16, le meilleur compromis est obtenu pour le système quaternaire Dichlorométhane / Butanol / SDS / Eau. Si nous avons utilisé un autre alcool, le résultat serait probablement différent.

En présence d'électrolytes, la solubilisation de l'eau est uniquement limitée par la courbure spontanée de l'interface. En effet, nous sommes en présence d'une interface rigide en raison d'un resserrement maximal des têtes polaires du tensioactif donc l'effet d'interaction entre les micelles peut être négligé comparé à l'effet de courbure. D'après la figure 19, l'augmentation du volume moléculaire de l'huile induit une augmentation du rayon de courbure spontané  $R_O$ . En conséquence, en présence de molybdate de sodium, le volume d'eau incorporable devrait être plus conséquent pour le système quaternaire  $[MoO_4^{2-}]_{aq}$  / SDS / BuOH / Cyclohexane. Effectivement, l'étendue du domaine de microémulsion de microémulsion, pour la région riche en huile, est plus importante pour le système quaternaire à base de cyclohexane (fig. 17 et 18).



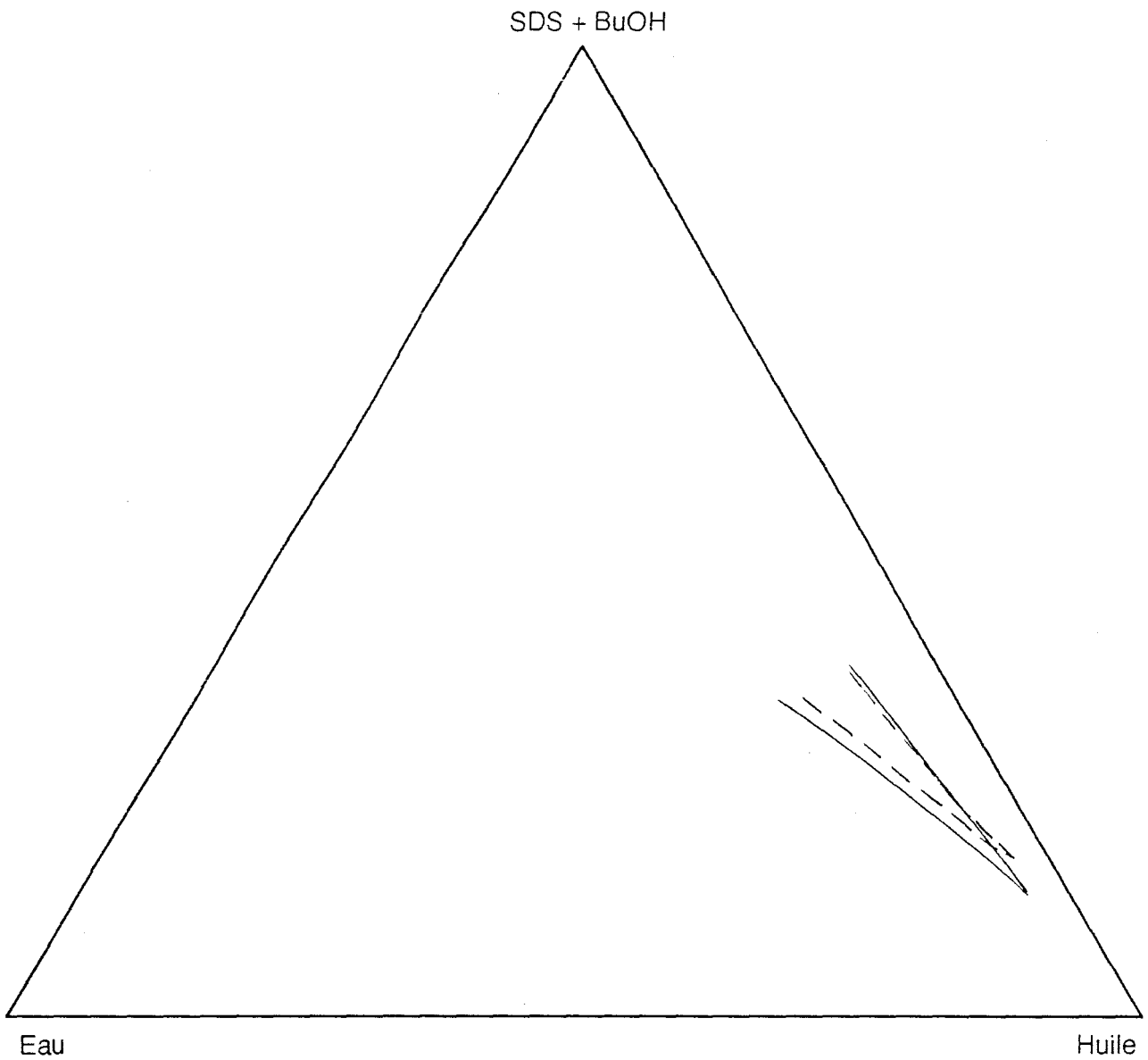


Figure 15 : Domaine de microémulsion pour le mélange quaternaire Eau / Dodécylsulfate de sodium / Butanol / Huile pour le rapport  $R = \text{BuOH} / \text{SDS} = 0,75$ .  
— dichlorométhane. - - cyclohexane.

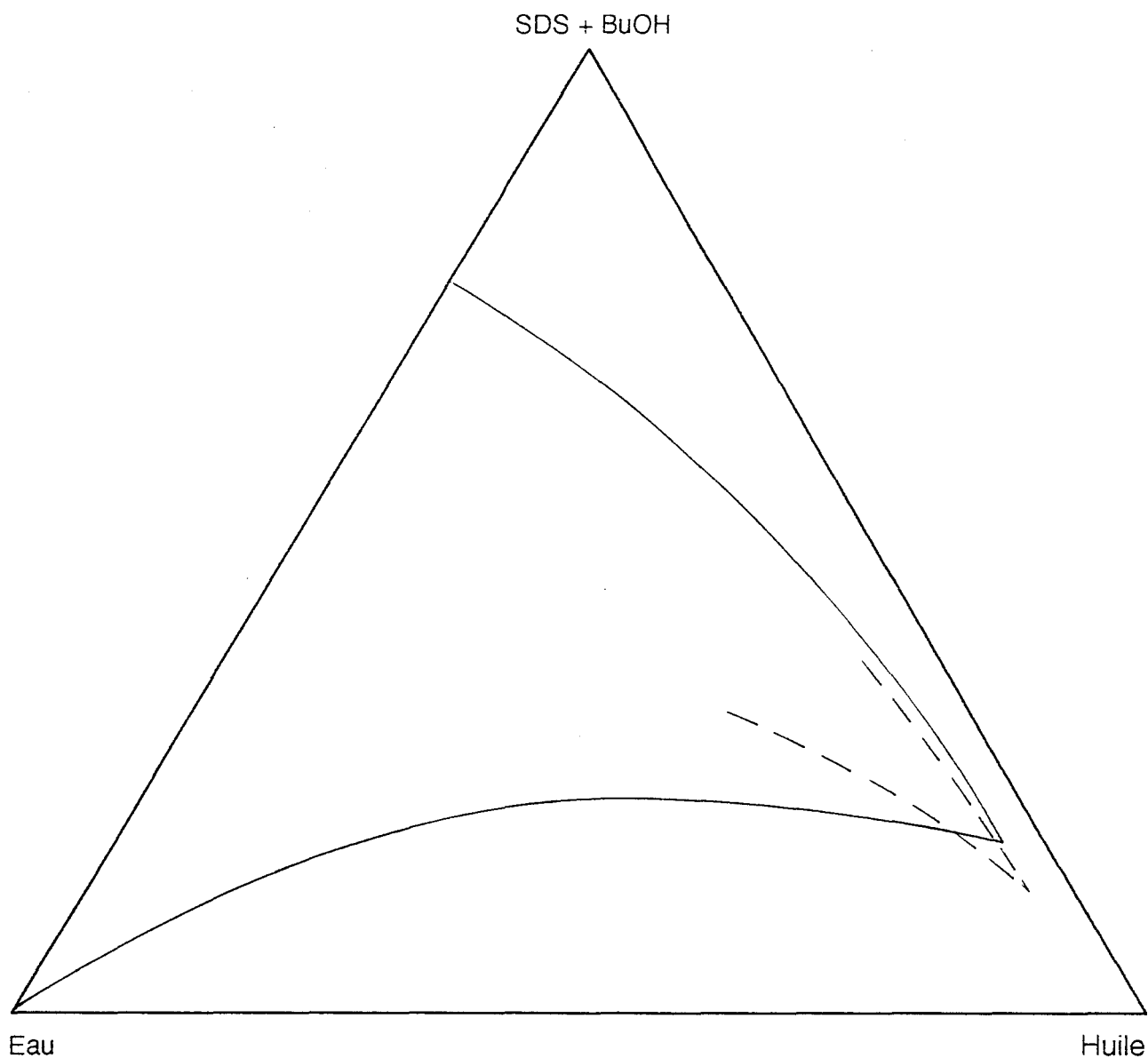


Figure 16 : Domaine de microémulsion pour le mélange quaternaire Eau / Dodécylsulfate de sodium / Butanol / Huile pour le rapport  $R = \text{BuOH} / \text{SDS} = 1$ .  
— dichlorométhane. — — cyclohexane.

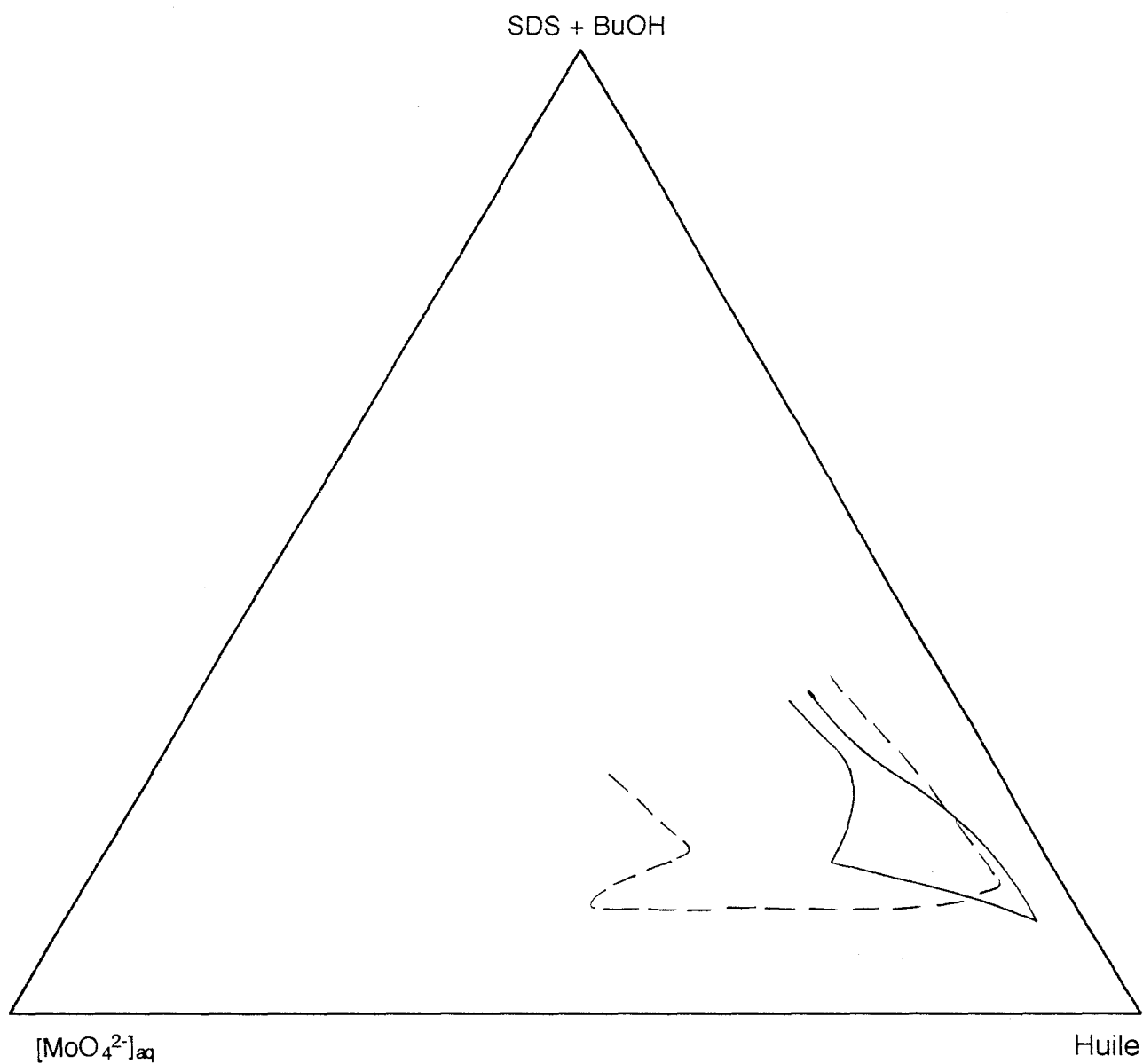


Figure 17 : Domaine de microémulsion pour le mélange quaternaire  $[\text{MoO}_4^{2-}]_{\text{aq}}$  (0,8 M) / Dodécylsulfate de sodium / Butanol / Huile pour le rapport  $R = \text{BuOH} / \text{SDS} = 0,75$ . — dichlorométhane. -- cyclohexane.

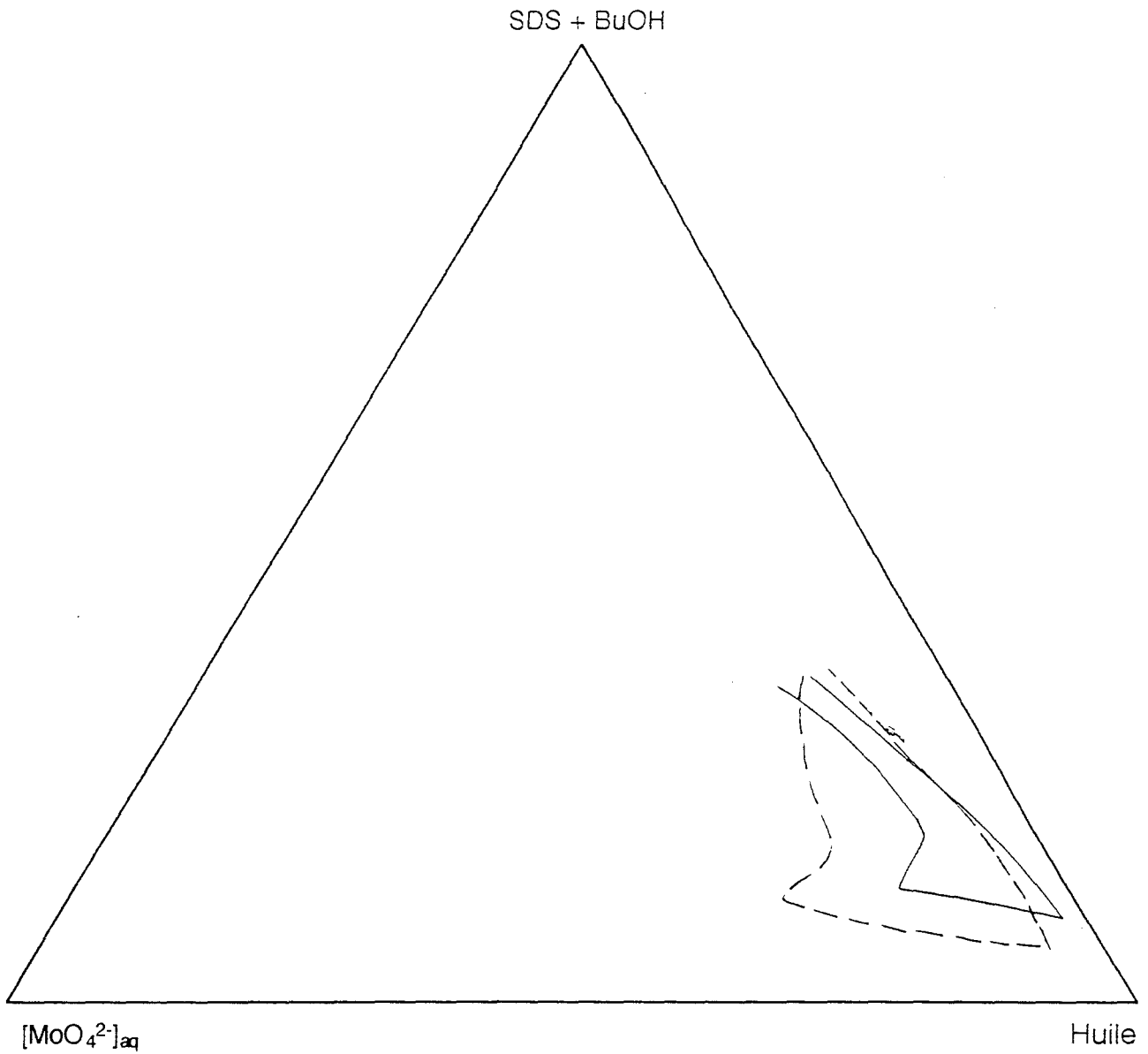


Figure 18 : Domaine de microémulsion pour le mélange quaternaire  $[\text{MoO}_4^{2-}]_{\text{aq}}$  (0,8 M) / Dodécylsulfate de sodium / Butanol / Huile pour le rapport  $R = \text{BuOH} / \text{SDS} = 1$ . — dichlorométhane. - - cyclohexane.

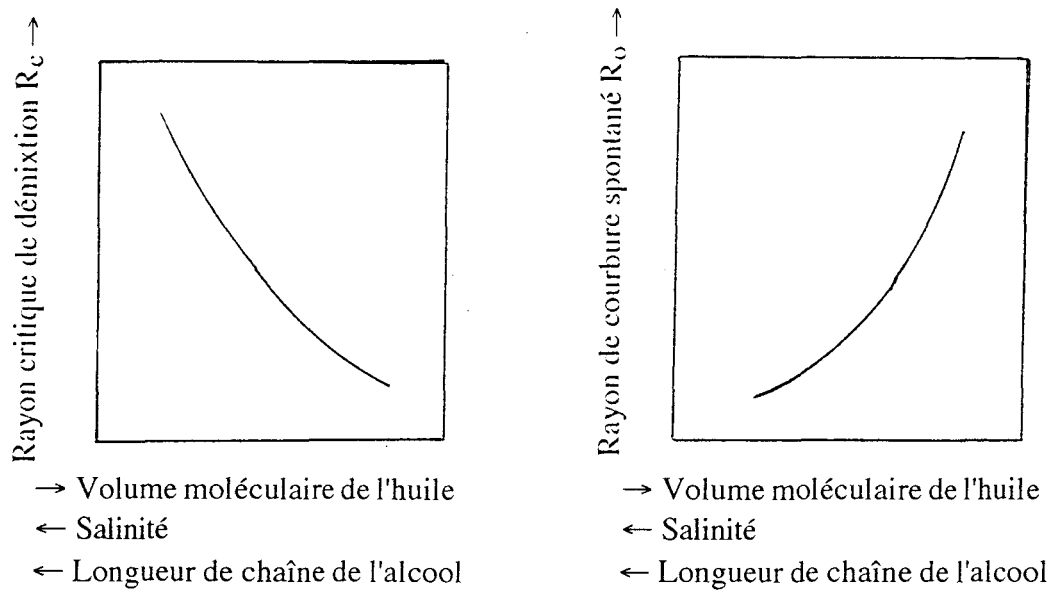


Figure 19 : Illustration schématique de l'effet de la variation du volume moléculaire de l'huile, de la salinité et de la longueur de chaîne de l'alcool sur le rayon de courbe spontané  $R_o$  et sur le rayon critique de démixtion  $R_c$ <sup>42</sup>.

### c- Influence de l'électrolyte

Au fur et à mesure de l'augmentation de la concentration en électrolyte, le domaine monophasique diminue continuellement dans la région riche en eau et dans la région dite "bicontinue" jusqu'à ne plus laisser subsister qu'un domaine très restreint dans la région riche en huile (fig. 20 et 21).

Les domaines monophasiques obtenus en fonction de la concentration en molybdate sont en concordance avec ceux obtenus pour le système Eau + NaCl / BuOH / SDS / Toluène. L'allure globale des domaines monophasiques est semblable. Nous pouvons émettre l'hypothèse que le molybdate de sodium jouerait le même rôle que le chlorure de sodium sur la structuration des micelles<sup>24</sup> (fig. 25).

Une explication possible de ce phénomène est l'influence de la force ionique sur la structure d'une solution micellaire. En effet, la partie hydrophile du SDS est chargée négativement, la tête polaire est plus volumineuse que la partie hydrophobe du tensioactif, ce qui favorise la formation de micelles directes pas exactement sphériques car la valeur du paramètre d'empilement du SDS est environ égal à 0,37. Les ions  $\text{Na}^+$  provenant de l'électrolyte, vont écranter les charges négatives et diminuer les charges électrostatiques. En conséquence, la surface occupée par chaque tête polaire va décroître. Selon la théorie du paramètre d'empilement<sup>40</sup> qui assimile les molécules de tensioactifs à des formes géométriques simples, la molécule de SDS passerait donc d'une forme de cône dans l'eau pure à une forme de cône tronqué inversé en présence d'électrolyte concentré.

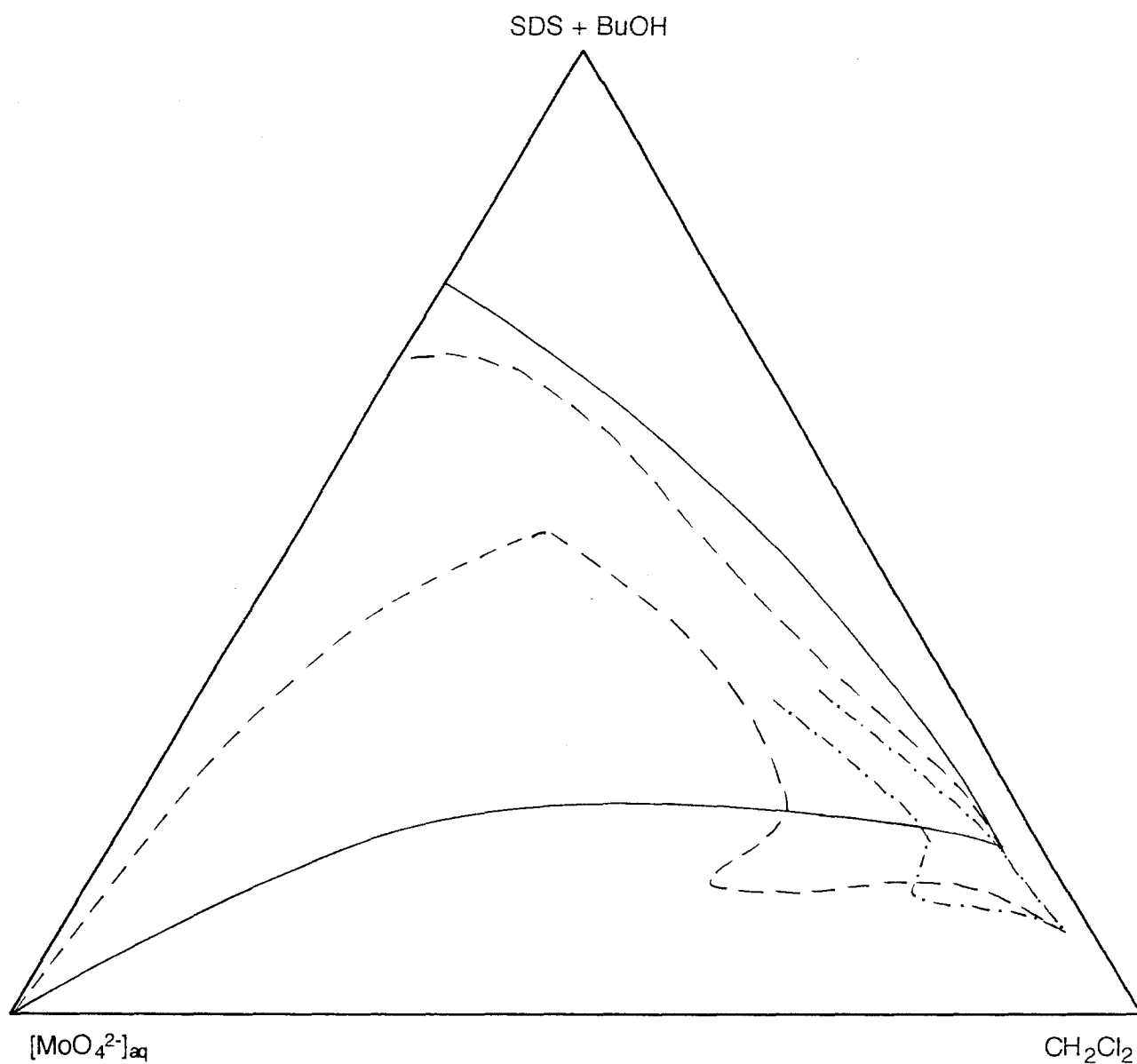


Figure 20 : Domaine de microémulsion pour le mélange quaternaire Eau / Dodécylsulfate de sodium / Butanol / Dichlorométhane pour le rapport  $R = \text{BuOH} / \text{SDS} = 1$ .  
 —  $[\text{MoO}_4^{2-}]_{\text{aq}} = 0 \text{ M}$ . --  $[\text{MoO}_4^{2-}]_{\text{aq}} = 0,4 \text{ M}$ . - · -  $[\text{MoO}_4^{2-}]_{\text{aq}} = 0,8 \text{ M}$ .

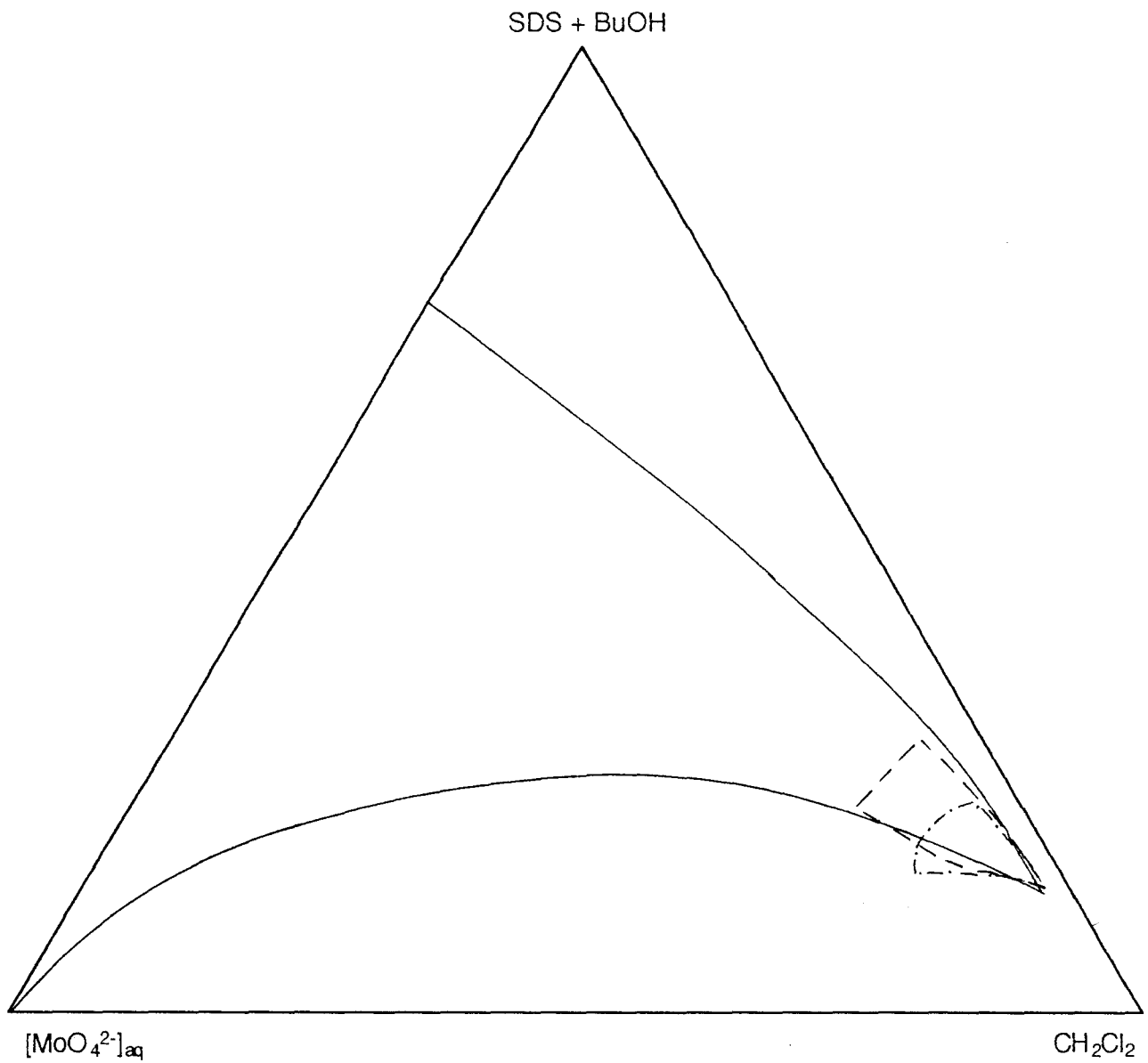


Figure 21 : Domaine de microémulsion pour le mélange quaternaire Eau / Dodécylsulfate de sodium / Butanol / Dichlorométhane pour le rapport  $R = \text{BuOH} / \text{SDS} = 2$ .  
 —  $[\text{MoO}_4^{2-}]_{\text{aq}} = 0 \text{ M}$ . — —  $[\text{MoO}_4^{2-}]_{\text{aq}} = 0,1 \text{ M}$ . - · -  $[\text{MoO}_4^{2-}]_{\text{aq}} = 0,2 \text{ M}$ .

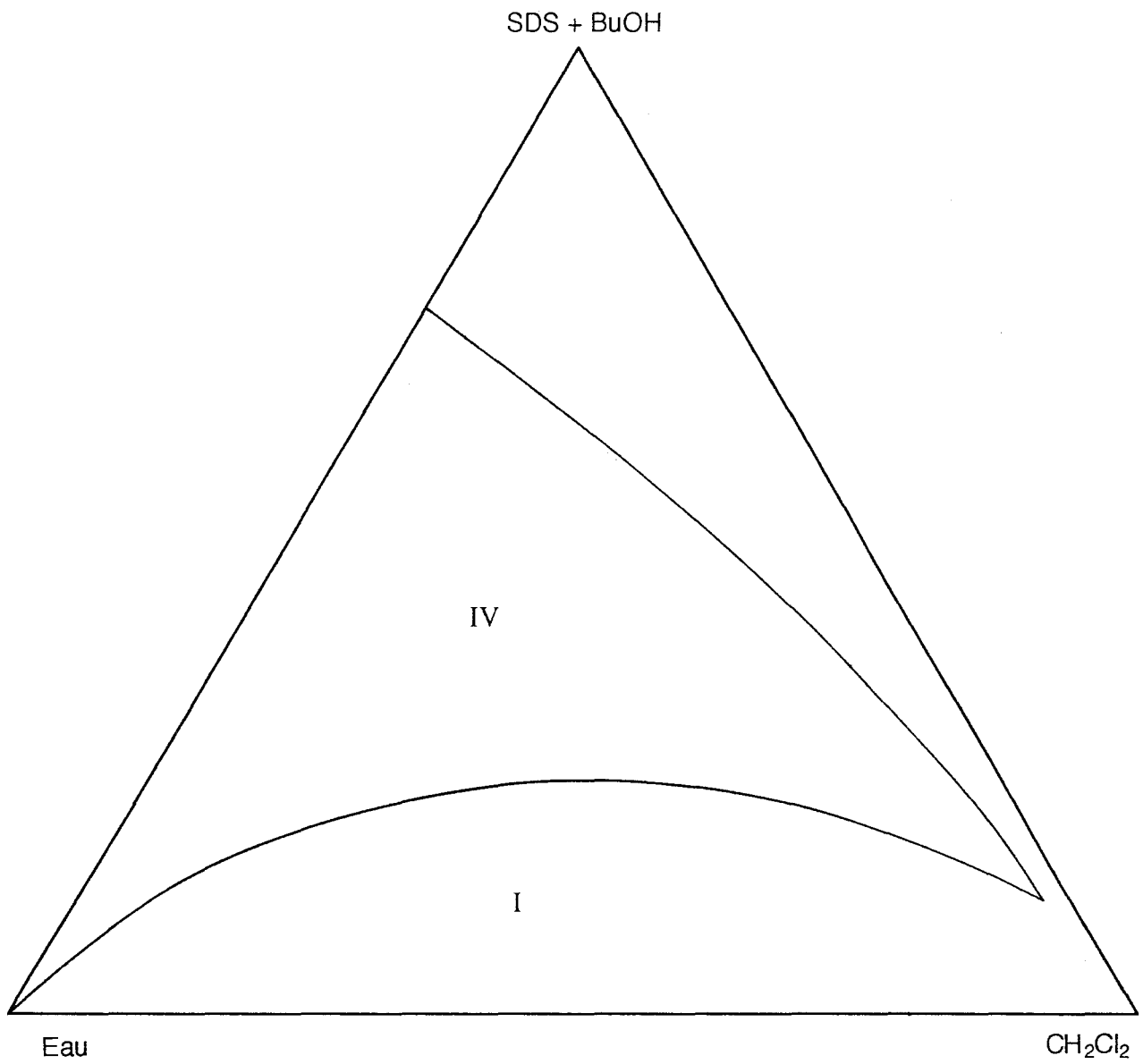


Figure 22: Domaine de microémulsion pour le mélange quaternaire Eau / Dodécylsulfate de sodium / Butanol / Dichlorométhane pour le rapport  $R = \text{BuOH} / \text{SDS} = 2$ .



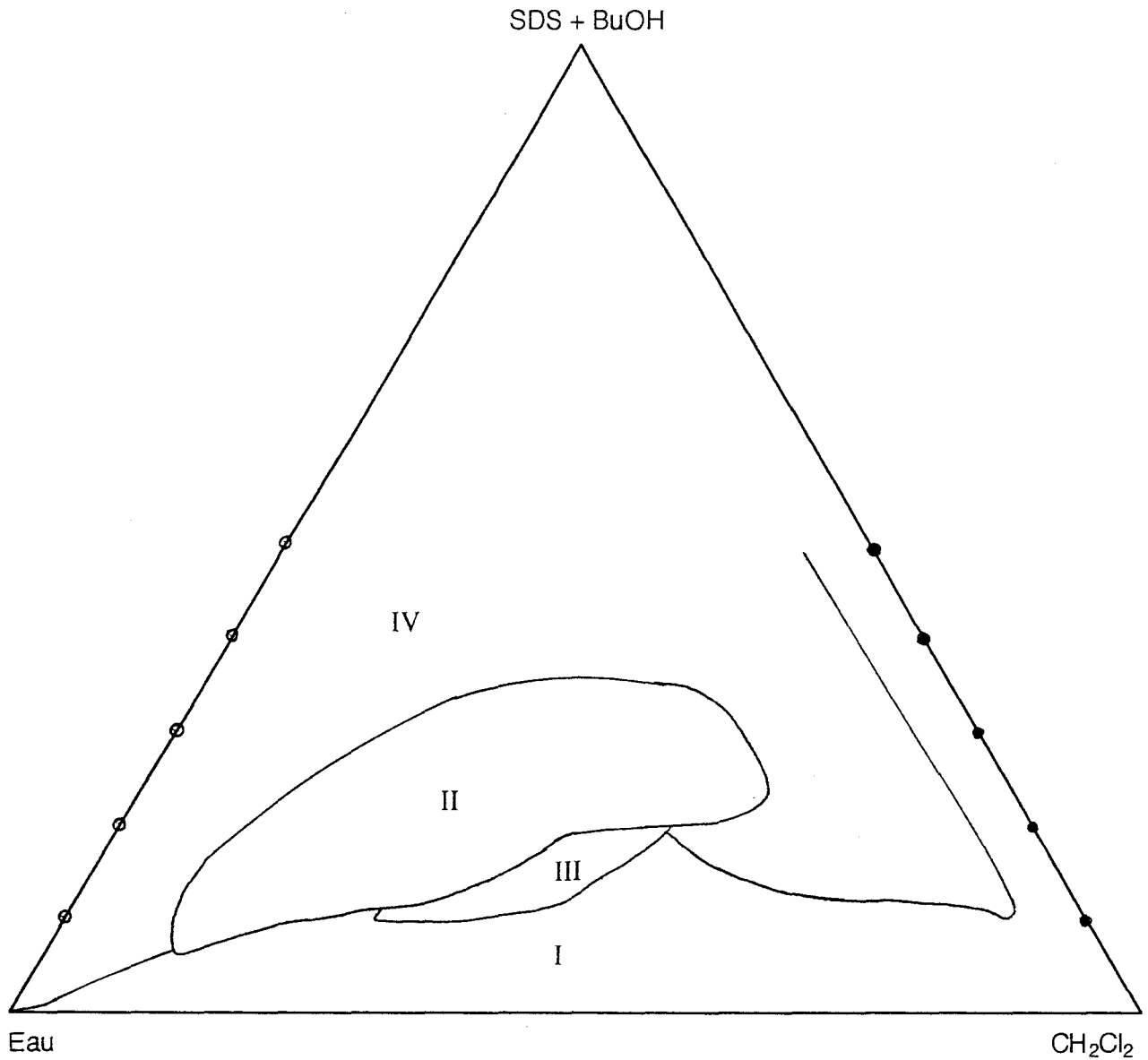


Figure 23 : Domaine de microémulsion pour le mélange quaternaire Eau + 2% NaCl (0,34 M) / Dodécylsulfate de sodium / Butanol / Dichlorométhane pour le rapport  $R = \text{BuOH} / \text{SDS} = 2$ . O : mélange initial homogène. ● : mélange initiale hétérogène.

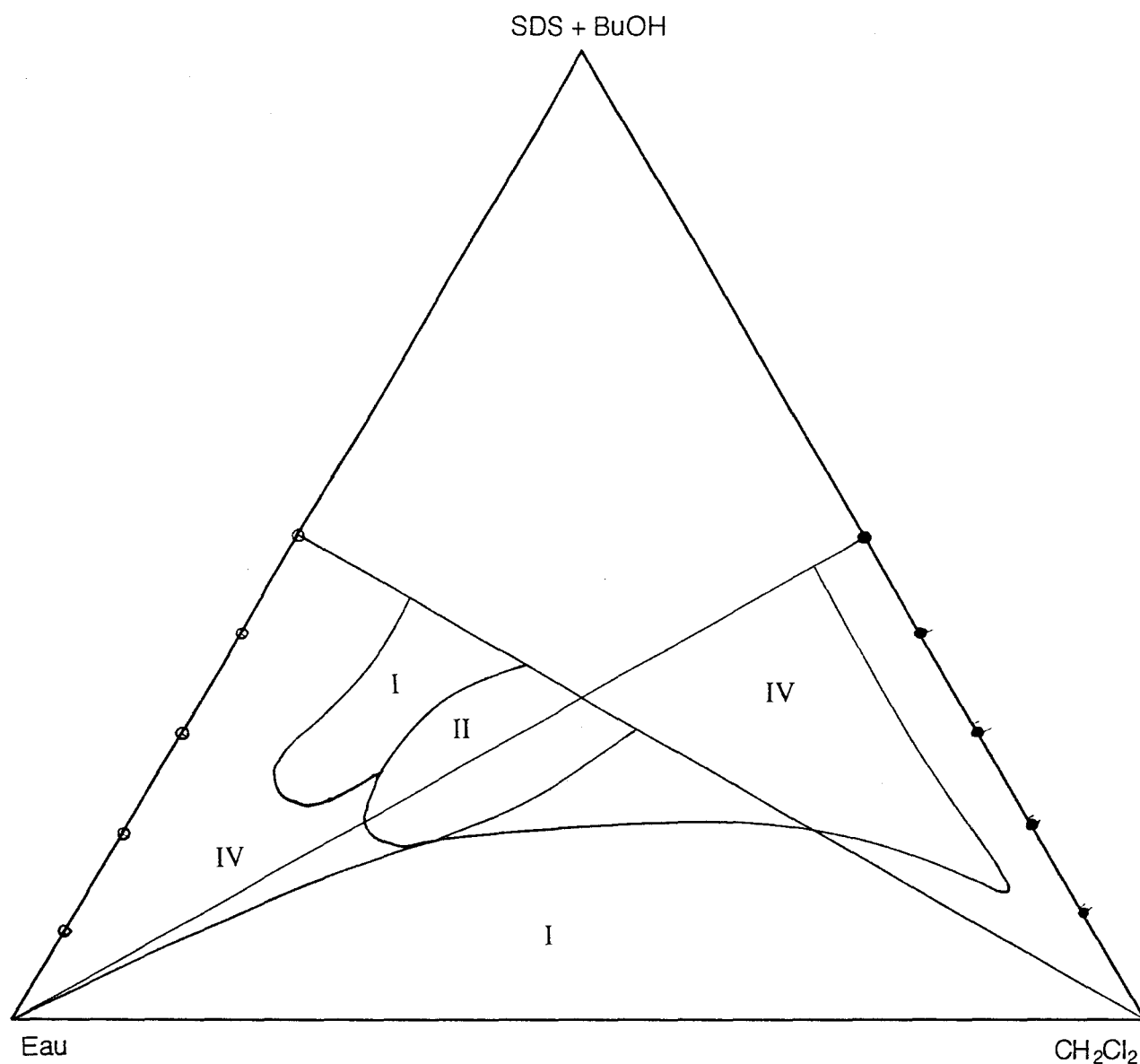
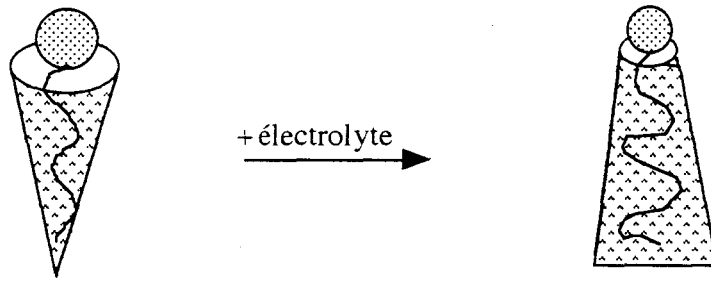


Figure 24 : Domaine de microémulsion pour le mélange quaternaire Eau + 2%  $\text{MoO}_4^{2-}$  (0,17 M) / Dodécylsulfate de sodium / Butanol / Dichlorométhane pour le rapport  $R = \text{BuOH} / \text{SDS} = 2$ . ○ : mélange initial homogène. ● : mélange initial hétérogène.



Cette transformation provoque une inversion de la courbure spontanée des agrégats de tensioactifs et favorise la formation de micelles inverses au lieu de micelles directes (fig. 26).

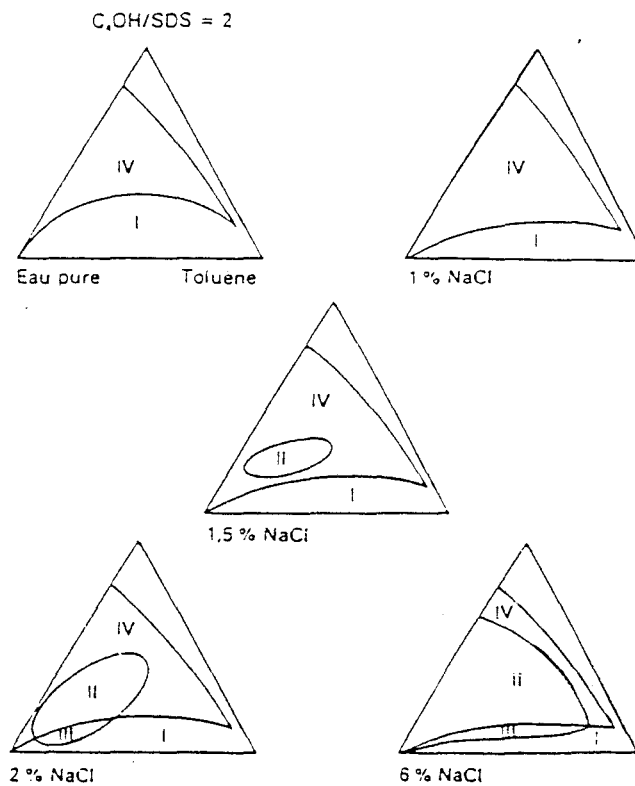


Figure 25 : Système Eau / Toluène / SDS / BuOH à différentes salinités  $R = 2^{24}$ .

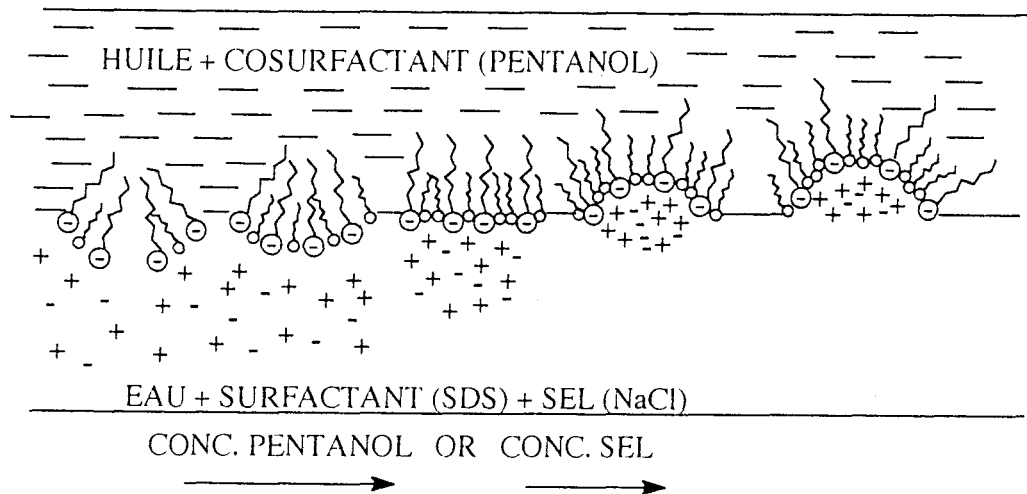


Figure 26 : Evolution de la courbure de l'interface huile-eau sous l'influence de l'augmentation de la concentration en cotensioactif et/ou en sel<sup>23</sup>.

Si ce phénomène intervenait seul, l'ajout d'électrolyte conduirait à l'apparition d'un domaine de type Winsor II : microémulsion en équilibre avec un excès d'eau. C'est effectivement ce qu'on observe, cependant la description est grossière car l'inversion ne se fait probablement pas de façon totale et, de plus, l'influence d'un électrolyte sur l'organisation de la phase bicontinue est mal connue.

D'autre part, l'observation de l'inégale répartition du chlorure de sodium entre la microémulsion et la phase aqueuse en excès a conduit certains chimistes à avancer des hypothèses quant aux équilibres qui s'établissent entre les phases. En effet, il a été observé que la concentration en chlorure de sodium est significativement plus élevée dans la phase aqueuse en excès que dans l'eau dispersée au sein de la microémulsion ou que dans la phase aqueuse initiale<sup>46</sup>.

Ces observations sont liées à un phénomène d'expulsion de chlorure de sodium dans la phase externe, habituellement expliqué sur la base de l'adsorption de NaCl au niveau de la double couche électrique à l'interface formée par les têtes chargées des tensioactifs ce qui engendre la redistribution des ions présents à la périphérie des gouttes<sup>46</sup>. Les co-ions, qui subissent l'influence répulsive de la charge négative en surface, sont expulsés hors du volume des gouttelettes pour rejoindre la phase aqueuse en excès. Afin de conserver la neutralité de la phase aqueuse externe, le co-ion est accompagné d'un équivalent du contre-ion. Il en résulte donc une augmentation de la concentration saline dans la phase en excès.

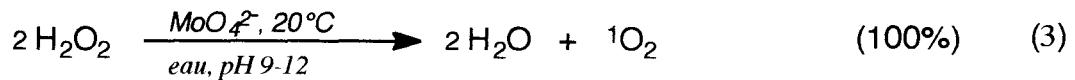
La comparaison des effets de l'addition des deux électrolytes NaCl et Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> font apparaître des différences notables au niveau de l'évolution des différentes phases du système. Ainsi l'introduction de concentrations égales en ions Na<sup>+</sup> conduit à des diagrammes de phases différents. Si le chlorure de sodium est l'électrolyte ajouté (0,34

$M_{aq}$ ), il apparaît de nouvelles zones de type Winsor II et III au détriment du domaine de microémulsion<sup>46</sup>. Par ailleurs, il se produit une diminution de la zone inférieure relative au Winsor I (fig. 22 et 23). L'addition de molybdate de sodium ( $0,17 M_{aq}$ ) au système va également entraîner des changements notables dans la réapparition des types de Winsor (fig. 24). De même qu'avec le chlorure de sodium, une restriction du domaine monophasique est effectif mais la diminution du domaine de type Winsor I est moins significative. De plus, nous n'observons pas la présence de type de Winsor III mais l'agencement des différents types de Winsor est plus complexe (pour certaines zones, les manipulations sont assez délicates et difficilement reproductibles). Par contre, nous constatons la présence assez surprenante d'un domaine de type Winsor I (rejet d'huile) dans la région riche en eau (difficilement explicable). Il semblerait donc que la nature du co-ion a également un effet non négligeable sur la structure des microémulsions. Parmi les publications que nous avons compulsées, aucune étude n'a été réalisée sur l'influence du co-ion de l'électrolyte lors de son expulsion dans la phase aqueuse en excès. Seuls Tondre et Derouiche<sup>49</sup> ont abordé ce problème lors de l'étude du mécanisme du transfert de soluté au travers d'interfaces E/H dans les microémulsions. Dans le cas d'une microémulsion constituée de AOT / n-décane / eau ( $0,25 M KBr$ ) en équilibre avec une phase aqueuse externe, ils en ont conclu que le transport des ions  $Ni^{2+}$  est indépendant de l'anion associé et que c'est un transfert interfacial "direct".

La construction des diagrammes de phases pseudo-ternaires ne nous a permis de visualiser l'influence que d'un facteur à la fois sur l'étendue du domaine de microémulsion. Or, tous ces facteurs sont en interaction et les prévisions qualitatives valables pour un seul facteur ne le sont plus lorsque plusieurs facteurs sont modifiés simultanément. L'approche empirique utilisant des plans d'expériences va nous permettre de prendre en compte les interactions existantes entre les différents facteurs et faciliter la mise au point d'une microémulsion adaptée à notre problème.

#### **D- Etude de la quantité d'eau solubilisable dans une microémulsion par un plan d'expériences**

Les chimistes sont souvent confrontés au problème de l'optimisation d'une réaction soumise à l'influence de plusieurs facteurs. Dans notre cas, l'oxydation de différents substrats organiques par le système catalytique  $H_2O_2 / MoO_4^{2-}$  (éq. 3) ne peut se dérouler qu'en microémulsion.



Or sept composés entrent dans la composition de ce milieu réactionnel : le solvant organique, le tensioactif, le cotensioactif, l'eau, le substrat, le catalyseur (molybdate) et le peroxyde d'hydrogène. De plus, chacun des constituants présente une influence sur la stabilité de la microémulsion et sont interdépendants comme nous avons pu le constater auparavant. Par conséquent, l'approche traditionnelle, qui consiste à évaluer de façon méthodique l'influence de chaque facteur pris isolément, les autres étant maintenus constants, est inadaptée dans notre cas. De plus, une telle façon de procéder présente plusieurs inconvénients :

- le nombre d'expériences nécessaires pour rendre compte de tous les effets est en général très élevé.
- les effets sont évalués qualitativement.
- les interactions éventuelles entre variables ne sont pas prises en compte.
- l'identification des conditions optimales est aléatoire car nous ne disposons pas d'informations suffisantes pour faire varier simultanément tous les facteurs dans un sens favorable à notre objectif.

En revanche, la "Méthodologie expérimentale de la recherche" permet de lever les difficultés citées précédemment en fournissant une *information quantitative* sur l'influence de chaque facteur à partir d'un *minimum d'expériences* réalisées en faisant varier de façon raisonnée tous les facteurs à la fois.

Nous avons donc eu recours à une telle approche pour examiner l'influence des principaux facteurs sur la quantité d'eau oxygénée susceptible d'être incorporée dans une microémulsion<sup>50-52</sup>.

#### a- Matrices d'expériences factorielles $2^k$ <sup>53-54</sup>

L'outil mathématique le plus simple utilisé dans la méthodologie expérimentale de la recherche est la matrice d'expériences factorielle complète à deux niveaux  $2^k$ . Ces matrices permettent d'évaluer l'influence sur une réaction de plusieurs variables (appelées "facteurs") en interaction. Elles sont adaptées aux problèmes qui dépendent de  $k$  facteurs, chacun d'entre eux pouvant prendre deux niveaux (inférieur et supérieur) différents. Ces facteurs sont qualifiés de "quantitatifs" lorsqu'ils sont continus (température), ou de "qualitatifs" s'ils sont discontinus (nature d'un catalyseur).

La matrice d'expériences factorielle complète  $2^k$  est constituée de toutes les combinaisons possibles des deux niveaux de chaque facteur. Le nombre  $N$  de combinaisons distinctes est donc :  $N = 2^k$ . Les résultats de ces  $2^k$  expériences permettent de calculer  $2^k$

coefficients  $\beta_j$ , appelés "effets", d'un modèle mathématique empirique. Ce modèle est censé représenter les variations d'une grandeur  $\eta$ , appelée "réponse" en fonction des variables  $X_i$ , à l'intérieur du domaine expérimental. Dans le cas d'un plan factoriel  $2^k$ , le modèle postulé s'écrit sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} \eta = & \beta_0 \\ & + \beta_1 X_1 & + \beta_i X_i & + \dots \\ & + \beta_{12} X_1 X_2 & + \beta_{ij} X_i X_j & + \dots \\ & + \beta_{123} X_1 X_2 X_3 & + \beta_{ijk} X_i X_j X_k & + \dots \\ & + \dots \\ & + \beta_{12 \dots k} X_1 X_2 \dots X_k \end{aligned}$$

Pour assurer l'homogénéité de la formule, les facteurs  $X_i$  sont normalisés en leur attribuant la valeur -1 lorsque  $X_i$  occupe le niveau inférieur du domaine expérimental et +1 lorsqu'il occupe le niveau supérieur. En conséquence, l'unité des effets  $b$  est la même que celle de la réponse  $\eta$ . Les  $2^k$  effets  $\beta_j$  peuvent s'interpréter physiquement de la façon suivante :

- \*  $\beta_0$  est la réponse théorique du centre du domaine expérimental (lorsque tous les  $X_i$  sont nuls )
- \*  $\beta_i$  est "l'effet principal" de la variable  $X_i$  , il exprime son influence sur  $Y$  lorsqu'il n'y a pas d'interaction avec un autre facteur
- \*  $\beta_{ij}$  est "l'effet d'interaction du premier ordre" entre les variables  $X_i$  et  $X_j$  . C'est un terme correctif de l'effet principal
- \*  $\beta_{ijk}$  est "l'effet d'interaction du deuxième ordre" entre les variables  $X_i$ ,  $X_j$  et  $X_k$  . C'est un terme correctif des termes  $\beta_{ij}$ .

Les effets  $\beta_{ijk}$  et les effets d'ordre plus élevé sont des termes correctifs qui dans la plupart des cas sont négligeables. Il est donc inutile de chercher à les calculer sachant qu'a priori, ils auront une valeur proche de 0. En conséquence, s'il n'y a pas de raison particulière de conserver des effets d'interactions d'ordre élevé, on préférera simplifier le modèle mathématique en supprimant certains termes. Il y aura ainsi moins d'effets  $\beta_j$  à calculer et donc moins d'expériences à réaliser.

## MATRICES D'EXPERIENCES FRACTIONNAIRES FACTORIELLES

L'une des façons utilisées pour simplifier le modèle mathématique précédent consiste à sélectionner judicieusement certaines des  $2^k$  expériences. Par exemple, si l'on fait l'hypothèse que l'effet  $\beta_{123}$  est négligeable, nous pourrions accepter un modèle dans lequel un effet significatif tel que  $\beta_5$  sera associé ( le terme consacré est "aliasé") avec  $\beta_{123}$ .

Ceci pourra se faire si, parmi les  $2^k$  expériences de la matrice d'expériences factorielle complète, nous sélectionnons celles pour lesquelles les éléments de la colonne  $X_5$  sont égaux

au produit des éléments correspondants des colonnes  $X_1$   $X_2$   $X_3$ . Pour ce sous-ensemble d'expériences, on aura donc toujours  $X_5 = X_1 X_2 X_3$  et le modèle mathématique postulé se simplifiera en  $\eta = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \dots + (\beta_5 + \beta_{123}) X_5 + \dots$ . L'exploitation mathématique des résultats expérimentaux ne permettra donc le calcul que de la somme  $\beta_5 + \beta_{123}$  que l'on assimilera à  $\beta_5$  d'après nos hypothèses de départ mais aussi  $\beta_1 + \beta_{235}$ ...

La théorie des matrices d'expériences factorielles fractionnaires recourt à ce type de démarche pour réduire le nombre d'expériences à réaliser. Ses aspects mathématiques ne seront pas rappelés ici et nous nous bornerons à en exposer son application au cas pratique que nous avons traité. En revanche, nous détaillerons le travail de réflexion qui précède et suit la matrice d'expériences à savoir :

- \* *le choix des facteurs susceptibles d'influencer la longueur du domaine*
- \* *la définition du domaine expérimental (niveau -1 et +1 pour chaque facteur)*
- \* *l'interprétation chimique des valeurs des effets.*

Ces aspects constituent la partie importante du travail alors que les différentes matrices d'expériences ne sont que des outils mathématiques à la disposition du chimiste.

#### b- Sélection des facteurs

Notre souhait est d'être capable *d'oxyder complètement* une concentration donnée du substrat *sans provoquer de démixtion* au cours de la réaction. Le facteur limitant est la quantité d'eau admissible sans provoquer la démixtion de la microémulsion, ce qui se traduit par la longueur du domaine de microémulsion qui est la réponse mesurée. En effet, l'ajout du peroxyde d'hydrogène au milieu réactionnel pour former l'oxygène singulet se traduit par un apport important d'eau qui provient de sa dismutation par les ions molybdates (éq. 3) et de l'eau de dilution du peroxyde d'hydrogène utilisé. La connaissance du volume d'eau incorporable (le calcul sera détaillé ultérieurement), permet de calculer la concentration maximale de substrat pouvant être oxydé.

Après une recherche bibliographique et d'après les tendances observées lors de l'élaboration des diagrammes de phases pseudo-ternaires, dix facteurs, susceptibles d'influencer la longueur du domaine, ont été répertoriés (tableau 1).

Bien que l'effet de la température ne soit mentionné dans aucune publication, nous avons souhaité retenir ce facteur ( $U_1$ ). En effet, la température, à laquelle se déroule la réaction, influence beaucoup la cinétique de réaction d'oxydation (ceci sera développé ultérieurement). Nous avons choisi de réaliser les expériences à 20 ou à 30°C.

Dans la plupart des publications, le rapport Cotensioactif / Tensioactif ( $U_2$ ) est fixé très souvent à deux. Or, lors de l'élaboration de diagrammes de phases pseudo-ternaires, nous avons observé que la diminution du rapport pouvait parfois induire une augmentation du



domaine monophasique. Par conséquent, pour cette méthodologie expérimentale, nous avons choisi délibérément deux valeurs entourant cette valeur pour savoir s'il est préférable de diminuer ou d'augmenter la valeur du rapport pour entraîner une extension du domaine de microémulsion.

facteurs	unité	niveau -1	niveau +1
$U_1 = \text{température}$	°C	20	30
$U_2 = \text{CoTA} / \text{TA}$	mol / mol	1,75	2,25
$U_3 = \text{citronellol}$	mol / kg	0	0,5
$U_4 = \text{solvt} / (\text{solvt} + \text{TA} + \text{CoTA})$	%	80	85
$U_5 = \text{nature alcool}$		butanol	pentanol
$U_6 = \text{TA}$		SDS	p-OBS
$U_7 = \text{solvant organique}$		$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$
$U_8 = [\text{Molybdate}]_{\text{aq}}$	mol / kg	0,15	0,25
$U_9 = [\text{NaCl}]_{\text{aq}}$	mol / kg	0	0,1
$U_{10} = [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{aq}}$	mol / kg	0	0,4

Tableau 1 : Facteurs répertoriés pour la méthodologie expérimentale et le domaine expérimental pour chaque facteur. \* p-OBS = para-octylbenzène sulfonate de sodium

Le substrat choisi pour cette étude est le citronellol, précurseur de l'oxyde de rose<sup>57-60</sup> dont la préparation industrielle fait intervenir de l'oxygène singulet photogénéré (fig. 27).

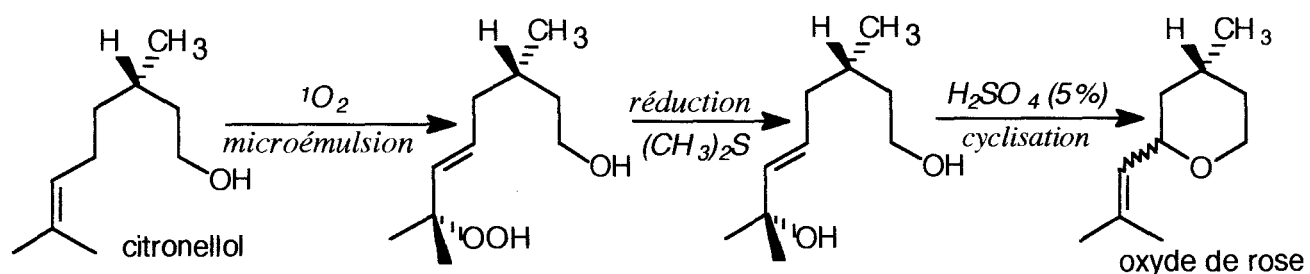


Figure 27 : Synthèse de l'oxyde de rose par oxydation du citronellol avec de l'oxygène singulet.

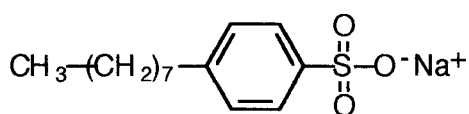
Le facteur "concentration en substrat" ( $U_3$ ) (ici le citronellol) est maintenu car il semble intéressant de pouvoir identifier le rôle exact du substrat. Joue-t-il le même rôle que le cotensioactif et influence-t-il notablement la stabilité de la microémulsion?

Pour le rapport solvant / (solvant + tensioactif + cotensioactif) ( $U_4$ ), nous nous sommes placés à des rapports élevés en solvant. En effet, si l'on souhaite minimiser le prix de revient du milieu réactionnel et faciliter la récupération du produit d'oxydation, il est préférable de recourir à des microémulsions aussi pauvres que possibles en tensioactif, en cotensioactif et en eau. De plus, travailler avec un rapport élevé en solvant organique, permet aussi de dissoudre des concentrations plus élevées en substrat<sup>56</sup> puisque nous sommes en présence de micelles inverses. Par ailleurs, la durée de vie de l'oxygène singulet est de 4,4  $\mu$ s dans l'eau et son libre parcours moyen ne dépasse pas un micron. Or la taille des micelles inverses est comprise entre 10 et 50 nm, donc l'oxygène singulet formé dans la phase aqueuse a le temps de diffuser hors des microgouttelettes et de passer dans la phase organique sans être désactivé (fig. 2).

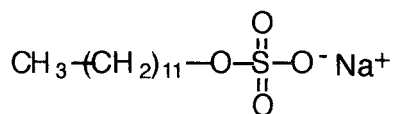
Le butanol ( $U_5$ ) peut-être remplacé par un alcool gras (chaîne longue) ou éthoxylé mais sa séparation du produit d'oxydation serait difficile. En effet, lors du procédé de récupération du produit d'oxydation, le butanol est éliminé à l'évaporateur rotatif. Le cotensioactif le plus couramment utilisé après le 1-butanol, c'est le 1-pentanol. Mais après un essai préliminaire avec ce cotensioactif, aucun domaine de microémulsion ne fut décelé. Seul le 1-propanol, qui conduit néanmoins à un domaine de microémulsion plus réduit que celui du butanol, paraît convenir.

La nature du tensioactif ( $U_6$ ) et du solvant organique ( $U_7$ ) n'a pas non plus été prise en considération. La structure des deux solvants organiques sélectionnés étant très proche, nous avons émis l'hypothèse que leur influence, sur la stabilité de la microémulsion, devait être sensiblement identique.

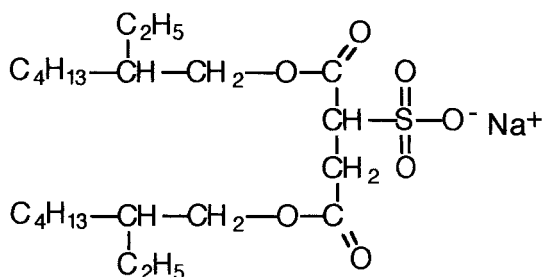
Après le dodécylsulfate de sodium, les tensioactifs les plus fréquemment utilisés dans les microémulsions sont le bis (2-éthylhexyl) sulfosuccinate de sodium (AOT,  $C_{20}H_{37}NaO_7S$ ), le p-octylbenzène sulfonate de sodium (OBS,  $C_{14}H_{21}SO_3Na$ ).



p-octyl benzène sulfonate de sodium



dodécyl sulfate de sodium



bis (2-éthylhexyl) sulfosuccinate de sodium

Dans notre cas, ces trois tensioactifs conviennent. En effet, la séparation du produit d'oxydation du tensioactif est basée sur la différence de solubilité de ces deux composés. Si le TA est non ionique, nous serions dans l'incapacité de le séparer du substrat par simple extraction avec un solvant organique. Le bis (2-éthylhexyl) sulfosuccinate et le p-octylbenzène sulfonate sont des tensioactifs appropriés mais étant donné leur coût élevé et leur structure assez proche du dodécylsulfate de sodium, ce facteur fut retiré de la sélection.

L'influence de la concentration en molybdate de sodium ( $U_8$ ) et en chlorure de sodium ( $U_9$ ), a été décrite lors de l'élaboration des diagrammes de phases. Par conséquent, nous n'avons pas retenu ce paramètre au niveau de cette étude préliminaire.

Le facteur "eau oxygénée" ( $U_{10}$ ) n'a pas été retenu. En fait, son effet sera déduit de celui de l'eau ajoutée au milieu réactionnel lors de la détermination du domaine de microémulsion.

Cinq facteurs sont finalement sélectionnés (tableau 2).

facteurs	unité	niveau -1	niveau +1
$U_1 =$ température	°C	20	30
$U_2 =$ CoTA/TA	mol / mol	1,75	2,25
$U_3 =$ citronello	mol / kg	0	0,1
$U_4 =$ solvt / (solvt + TA + CoTA)	%	80	85
$U_5 =$ nature alcool		1-butanol	1-propanol

Tableau 2 : Paramètres retenus dans le plan d'expériences construit pour étudier les variations du domaine de microémulsion.

Si nous voulions évaluer alors précisément l'influence de ces cinq facteurs et de toutes leurs interactions à l'aide d'une matrice d'expériences factorielle complète  $2^5$ , il faudrait réaliser  $2^5 = 32$  expériences. Ce nombre est trop élevé, nous avons donc préféré aliaser des interactions d'ordres élevés, supposées négligeables, avec des facteurs dont l'effet est supposé important.

Dans un premier temps, nous avons cherché à minimiser le nombre d'expériences en postulant un modèle mathématique simple ne tenant compte que des interactions du premier ordre :

$$\eta = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_4 X_4 + \beta_5 X_5 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{14} X_1 X_4 + \beta_{15} X_1 X_5 + \beta_{23} X_2 X_3 + \beta_{24} X_2 X_4 + \beta_{25} X_2 X_5 + \beta_{34} X_3 X_4 + \beta_{35} X_3 X_5 + \beta_{45} X_4 X_5.$$

Cela signifie que les autres effets tels que  $\beta_{ijk}$  se trouvent confondus (aliasés) avec les coefficients  $\beta_i$  et  $\beta_{ij}$  et risquent ainsi de les entacher d'une erreur. Cependant, si les valeurs des effets calculés à l'issue de la première matrice d'expériences étaient apparues ambiguës ou difficiles à expliquer, il eût été possible de réaliser une deuxième série d'expériences capables de lever les ambiguïtés.

Cette propriété de "séquentialité" des matrices d'expériences factorielles fractionnaires permet de n'effectuer que le nombre d'expériences strictement nécessaires en fonction de la complexité du problème posé et de la précision des informations recherchées.

Selon le modèle postulé, il reste 16 effets à estimer ( $\beta_0$ , 5  $\beta_i$ , 10  $\beta_{ij}$ ) et donc au minimum  $16 = 2^{5-1}$  expériences indépendantes à exécuter. Les expériences qui conduisent à l'estimation la plus précise des effets sont identifiées par la théorie des matrices d'expériences fractionnaires<sup>61</sup>. Le générateur est  $I \equiv 12345$ . Les seize expériences résultant de cette démarche sont représentées sous forme d'une "matrice d'expériences" dans laquelle chaque ligne correspond à une expérience donnée et chaque colonne aux valeurs normalisées des différents facteurs (tableau 3).

La traduction en clair des informations contenues dans cette matrice permet de construire le "plan d'expérimentation" utilisable par l'expérimentateur (tableau 4). Les "réponses" mesurées concernent les quantités d'eau (en ml pour 100 g de mélange) ajoutées aux mélanges pour obtenir des microémulsions (début de la limite du domaine) et pour les déstabiliser (présence d'un trouble persistant qui traduit la fin de la limite du domaine). La deuxième colonne "réponse" est la longueur du domaine, c'est à dire la quantité d'eau maximale susceptible d'être introduite dans la microémulsion. Elle est égale à la différence entre la fin et le début du domaine. Ce sont les deux réponses mesurées pour chaque expérience dont certaines ont été réalisées deux fois.

N° d'ex- périences	X <sub>0</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>	X <sub>1</sub> X <sub>4</sub>	X <sub>1</sub> X <sub>5</sub>	X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	X <sub>2</sub> X <sub>4</sub>	X <sub>2</sub> X <sub>5</sub>	X <sub>3</sub> X <sub>4</sub>	X <sub>3</sub> X <sub>5</sub>	X <sub>4</sub> X <sub>5</sub>
1	+	-	-	-	-	+	+	+	+	-	+	+	-	+	-	-
2	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+
3	+	-	+	-	-	-	-	+	+	+	-	-	-	+	+	+
4	+	+	+	-	-	+	+	-	-	+	-	-	+	+	-	-
5	+	-	-	+	-	-	+	-	+	+	-	+	+	-	-	+
6	+	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	-	+	-
7	+	-	+	+	-	+	-	-	+	-	+	-	+	-	+	-
8	+	+	+	+	-	-	+	+	-	-	+	-	-	-	-	+
9	+	-	-	-	+	-	+	+	-	+	+	-	+	-	+	-
10	+	+	-	-	+	+	-	-	+	+	+	-	-	-	-	+
11	+	-	+	-	+	+	-	+	-	-	-	+	+	-	-	+
12	+	+	+	-	+	-	+	-	+	-	-	+	-	-	+	-
13	+	-	-	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	+	+	+
14	+	+	-	+	+	-	-	+	+	-	-	-	+	+	-	-
15	+	-	+	+	+	-	-	-	-	+	+	+	-	+	-	-
16	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

Matrice d'expériences  $2^{5-1}$

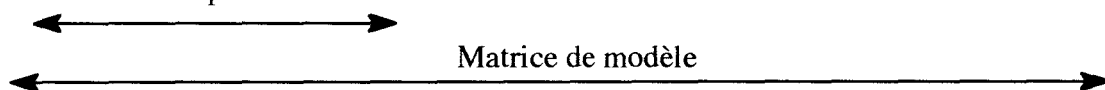


Tableau 3 : Matrice d'expériences fractionnaires factorielles  $2^{5-1}$  obtenue avec le générateur  $I \equiv 12345$  et matrice du modèle associée.

### c- Résultats

Un résultat important apparaît déjà à la simple lecture de ce tableau : l'expérience N°6 autorise l'introduction d'une quantité très élevée d'eau (21 ml pour 100 g de mélange) sans provoquer sa déstabilisation. Cette valeur correspond à 11,67 M d'eau par kg de microémulsion et permet donc d'ajouter 3,97 mol/kg d'eau oxygénée à 50% en vue de l'oxydation d'un substrat organique.

Il est possible d'exploiter plus finement l'ensemble des résultats obtenus en appliquant à chacune des expériences le modèle mathématique postulé.

Ainsi pour l'expérience n°1:

$$y_1 = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_4 X_4 + \beta_5 X_5 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{14} X_1 X_4 + \beta_{15} X_1 X_5 + \beta_{23} X_2 X_3 + \beta_{24} X_2 X_4 + \beta_{25} X_2 X_5 + \beta_{34} X_3 X_4 + \beta_{35} X_3 X_5 + \beta_{45} X_4 X_5$$

N° expériences	température ( °C )	nature de CoTA	masse de CoTA(g)	masse de SDS(g)	masse de citro(g)	masse de solvt(g)	limites du domaine (ml)	longueur du domaine(ml)
1	20	BuOH	12,730	7,273	0	80	2,4 - 20	17,6
2	30	PrOH	12,730	7,273	0	80	4-19,5 / 3-18,5	15,5
3	20	PrOH	13,846	6,1538	0	80	0	0
4	30	BuOH	13,846	6,1538	0	80	5 - 6,5	1,5
5	20	PrOH	12,730	7,273	1,5627	80	3 - 19,5	16,5
6	30	BuOH	12,730	7,273	1,5627	80	2,5 - 23,5	21
7	20	BuOH	13,846	6,1538	1,5627	80	2,5 - 10	7,5
8	30	PrOH	13,846	6,1538	1,5627	85	4 - 6,5	2,5
9	20	PrOH	9,5455	5,4545	0	85	3,5 - 10	6,5
10	30	BuOH	9,5455	5,4545	0	85	2-9 / 2,5-11	8,3
11	20	BuOH	10,3846	4,6154	0	85	2,9 - 11	8,1
12	30	PrOH	10,3846	4,6154	0	85	2,9 - 10,5	7,6
13	20	BuOH	9,5455	5,4545	1,5627	85	2,0 - 11,0	9,0
14	30	PrOH	9,5455	5,4545	1,5627	85	1,8 - 11,5	9,7
15	20	PrOH	10,3846	4,6154	1,5627	85	1,8 - 11	9,2
16	30	BuOH	10,3846	4,6154	1,5627	85	1,3 - 13	11,7
0	25	BuOH+PrOH	11,670	5,833	0,7815	82,5	2-14,5 / 2-15	12,7

Tableau 4 : Plan d'expérimentation 2<sup>5-1</sup> et résultats expérimentaux pour les deux réponses mesurées.

Soit en remplaçant les  $X_i$  par leurs valeurs (première ligne du tableau 3) et  $y_1$  par la longueur du domaine de microémulsion :

$$17,6 = \beta_0 - \beta_1 - \beta_2 - \beta_3 - \beta_4 + \beta_5 + \beta_{12} + \beta_{13} + \beta_{14} - \beta_{15} + \beta_{23} + \beta_{24} - \beta_{25} + \beta_{34} - \beta_{35} - \beta_{45}$$

Des égalités similaires peuvent être décrites pour les 15 autres expériences et constituent un système de 16 équations à 16 inconnues qu'il est plus facile de représenter sous forme matricielle.

$$[Y] = [X] [B]$$

avec  $[Y]$  = vecteur colonne des réponses (ici la longueur du domaine)

$[X]$  = Matrice du modèle

$[B]$  = Vecteur estimation des effets

Ce système est résolu aisément car  $[X]$  est une matrice d'Hadamard<sup>61,62</sup> possédant la propriété suivante :

$$[X^{-1}] = 1/16 [X]^t$$

Il suffit donc de transposer  $[X]$  pour calculer la matrice inverse.

Le calcul des estimations des effets  $\beta$  peut être effectué à la main, mais nous avons préféré recourir au logiciel Nemrod. Les valeurs de  $\beta$  obtenues à partir des longueurs du domaine sont reportées dans le tableau 5 et placées sur un axe permettant de mettre en évidence les valeurs (positives ou négatives) élevées ou négligeables (proche de zéro).

Effets	$\beta_0$	$\beta_1$	$\beta_2$	$\beta_3$	$\beta_4$	$\beta_5$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{14}$
Estimation	9,5	0,2	-3,5	1,4	-0,7	1,1	-0,4	0,1	0,3
	$\beta_{15}$	$\beta_{23}$	$\beta_{24}$	$\beta_{25}$	$\beta_{34}$	$\beta_{35}$	$\beta_{45}$		
	-0,2	0,3	3,9	0,1	-0,2	0,3	-0,6		

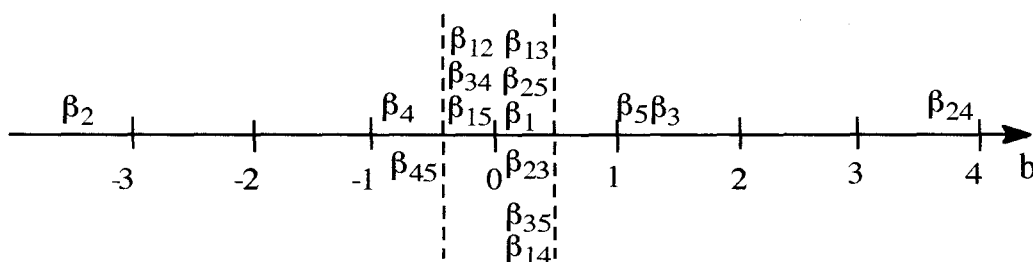


Tableau 5 : Valeurs des effets estimés à partir des résultats expérimentaux sur la longueur du domaine de microémulsion.

Sous réserve de la validité du modèle postulé, les conclusions suivantes peuvent être avancées quant à l'influence des 5 facteurs sur la longueur du domaine de microémulsion :

\* La valeur prédite au centre du domaine ( $\beta_0 = 9,5$  ml) est significativement plus faible que la valeur expérimentale (12,7 ml). Ce n'est pas surprenant puisque la nature de l'alcool est une variable qualitative. En pratique, ce résultat suggère qu'il peut y avoir intérêt à recourir à un mélange d'alcool plutôt qu'à un seul d'entre eux.

\*  $\beta_{24}$  très positif

Le terme d'interaction entre  $U_2$  et  $U_4$  étant très élevé ( $\beta_{24} = 3,9$ ), ces deux facteurs doivent être interprétés simultanément en projetant l'ensemble des résultats expérimentaux dans le plan  $U_2U_4$  (fig. 28).

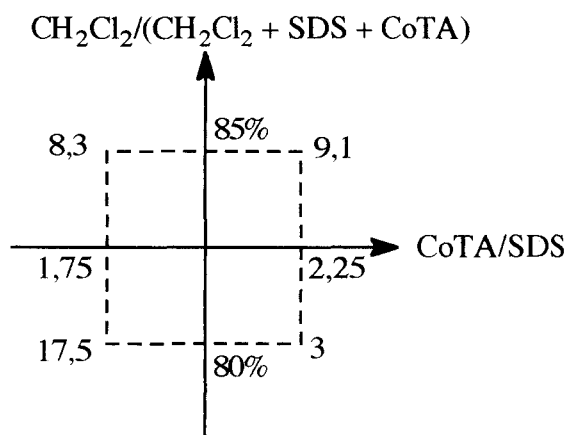


Figure 28 : Valeur des longueurs du domaine de microémulsion aux extrémités du domaine expérimental défini pour les facteurs  $U_2 = CoTA/TA$  et  $U_4 = Solvt / (TA + CoTA)$ .

Les résultats sont clairs si l'on se place du point de vue de l'organicien qui recherche la microémulsion susceptible de dissoudre le maximum d'eau. Lorsqu'il y a peu de tensioactif et de cotensioactif ( $CH_2Cl_2 / (CH_2Cl_2 + SDS + CoTA) = 85\%$ ), la quantité d'eau ajoutée est moyenne (9 ml / 100g de microémulsion) et très peu dépendante du rapport alcool / SDS. En revanche, lorsqu'une quantité plus élevée de tensioactif et de cotensioactif est utilisée ( $CH_2Cl_2 / (CH_2Cl_2 + SDS + CoTA) = 80\%$ ), le rapport alcool / SDS doit être choisi avec soin car il modifie considérablement la quantité d'eau solubilisable. En particulier, si ce rapport est maintenu à sa valeur base (1,75), la quantité d'eau pouvant être ajoutée est beaucoup plus élevée que pour n'importe quelle autre condition. Du reste, nous vérifions directement sur le tableau 4 que les expériences pour lesquelles  $U_2$  et  $U_4$  sont simultanément au niveau inférieur (expériences N° 1, 2, 5 et 6) présentent des "longueurs du domaine" sensiblement plus grandes que les autres.

L'interprétation physico-chimique des résultats est moins évidente car si l'on sait où se localisent le tensioactif et le cotensioactif, il n'existe pas de modèle explicatif permettant de prédire le rapport  $CoTA / TA$  idéal pour une microémulsion donnée. Les matrices d'expériences factorielles constituent donc une stratégie efficace pour mettre rapidement en évidence une composition intéressante qui pourra être optimisée lors d'une deuxième étape.



\*  $\beta_3$  légèrement positif

La présence de citronellol 0,1 mol/kg accroît la longueur du domaine de microémulsion d'environ 3 ml. En fait, le citronellol joue aussi le rôle de cotensioactif : il s'insère entre les chaînes aliphatiques et les têtes polaires du tensioactif.

\*  $\beta_5$  légèrement positif,  $\beta_4$  et  $\beta_{45}$  légèrement négatifs

Le terme d'interaction entre  $U_4$  et  $U_5$  étant légèrement négatif ( $\beta_{45} = - 0,6$ ), les effets des facteurs  $U_4$  et  $U_5$  doivent être interprétés simultanément en projetant l'ensemble des résultats expérimentaux dans le plan  $U_4U_5$  (fig. 29).

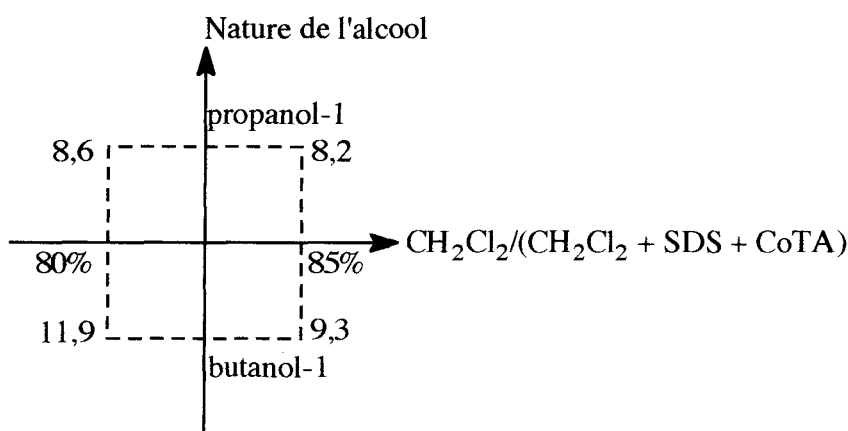


Figure 29: Valeur des longueurs du domaine de microémulsion aux extrémités du domaine expérimental défini pour les facteurs  $U_5 =$  Nature de l'alcool et  $U_4 =$  Solvt / (TA + CoTA).

Du point de vue de l'organicien qui recherche la microémulsion susceptible de dissoudre le maximum d'eau, l'alcool employé sera le 1-butanol. Lors de l'emploi du 1-propanol, la quantité d'eau moyenne ajoutée est de 8,5 ml / 100 g de microémulsion et elle est de 10,5 ml lors de l'utilisation du 1-butanol. Par ailleurs, lors de l'utilisation du 1-butanol, le rapport  $CH_2Cl_2 / (CH_2Cl_2 + SDS + CoTA)$  doit être choisi avec soin car il modifie, de façon non négligeable, la quantité d'eau solubilisable. D'ailleurs, en tenant compte des observations précédentes, les expériences pour lesquelles  $U_4$  et  $U_5$  sont simultanément au niveau inférieur ainsi que  $U_2$  (CoTA / SDS) (expériences 1 et 6) présentent des "longueurs de domaine" sensiblement plus grandes que les autres.

L'interprétation physico-chimique de ces résultats est moins évidente. Le cotensioactif se localise à l'interface entre les molécules de tensioactif pour diminuer les répulsions électrostatiques entre les têtes polaires et entre les chaînes hydrocarbonées du tensioactif. Or, la présence d'alcool à longues chaînes hydrocarbonées (l'hexanol) au sein des micelles entraîne un abaissement de tension plus importante entre les têtes polaires du tensioactif, d'où une diminution du rayon de courbure spontané. Pour les alcools à chaîne hydrocarbonée courte (butanol), la diminution de tension est plus conséquente entre les

chaînes hydrocarbonées du tensioactif<sup>43</sup>. La différence de longueurs de chaînes entre les deux alcools (1-butanol et 1-propanol) est trop faible pour observer une différence notable au niveau du rayon de courbure spontané donc du volume d'eau solubilisable au sein de la microémulsion. Dans notre cas, il dépend seulement de la courbure spontanée. En effet, la croissance de la taille des micelles, durant le processus de solubilisation, est limitée soit par la courbure spontanée et/ou par l'interaction attractive entre les micelles de la microémulsions. Dans ce cas présent, nous sommes en présence d'une interface rigide car la présence de molybdate de sodium en microémulsion E/H rigidifie la couche interfaciale en raison d'un resserrement maximal des têtes polaires du tensioactif. Le degré d'interpénétration des micelles est réduit durant la collision, donc l'effet d'interaction attractive entre les micelles peut être négligé.

L'analyse des résultats obtenus à l'issu de ce plan d'expérimentation montre que la meilleure expérience serait :

$$\text{CoTA} / \text{TA} = 1,75 \quad T = 30 \text{ }^\circ\text{C} \quad \% \text{ solvt} = 80 \% \quad \text{citronellol} = 0,1 \text{ M} \quad \text{CoTA} = \text{BuOH}$$

En fait cette expérience a déjà été réalisée : c'est l'expérience 6 pour laquelle nous avons effectivement obtenu le meilleur domaine de microémulsion.

Pour améliorer le domaine de microémulsion, il faut diminuer simultanément les rapports CoTA / TA et Sol / TA ou diminuer le rapport CoTA / TA en introduisant une concentration définie au préalable de citronellol. Ni la température, ni la nature de l'alcool ne paraissent avoir de rôle déterminant sur la stabilité de la microémulsion.

#### d- Influence de la concentration de citronellol sur la stabilité de la microémulsion CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / BuOH / SDS / Eau + molybdate.

Le plan d'expérimentation a mis en évidence que la présence de citronellol 0,1 mol/kg allongeait le domaine de microémulsion. Cependant, si nous augmentons progressivement la concentration en citronellol en maintenant constants les autres paramètres (exp. 6), nous observons une diminution progressive du domaine de microémulsion. En réalité, une faible partie du citronellol va se situer au niveau de l'interface entre les molécules de tensioactifs. Sa chaîne hydrocarbonée, étant plus longue que celle du butanol, entraîne une diminution plus importante au niveau des tensions entre les têtes polaires du tensioactif, ce qui induit une diminution du rayon de courbure spontané  $R_0$  de l'interface (fig. 19). Par conséquent, au fur et à mesure de l'augmentation de la concentration en citronellol, le rayon de courbure spontané diminue; on atteindra plus rapidement puis dépassera le rayon de courbure spontané en ajoutant de l'eau à cette microémulsion en provoquant la démixtion : l'eau en excès sera expulsée à l'extérieur de la microémulsion afin de diminuer l'énergie de courbure.

Notre objectif est de pouvoir réaliser l'oxydation du citronellol à l'échelle préparative. Ce plan d'expérimentation nous a permis de dégager les tendances susceptibles d'augmenter le domaine de microémulsion. Mais la détermination de la composition optimale de la microémulsion reste difficile en raison du grand nombre de facteurs (7 au total) et des effets d'interaction qui les lient. Par conséquent, nous avons préféré partir de la "meilleure" composition actuelle de microémulsion pour tenter d'apporter une réponse à ce problème et avons eu recours à une méthode d'optimisation point par point, le Simplex<sup>64-67</sup>, qui permet de faire varier plusieurs facteurs à la fois. De plus, comme notre problème nécessite l'optimisation de plusieurs critères contradictoires, nous avons mis en oeuvre la notion de Désirabilité<sup>68</sup> qui permet l'identification du meilleur compromis en tenant compte de chacun de nos désirs.

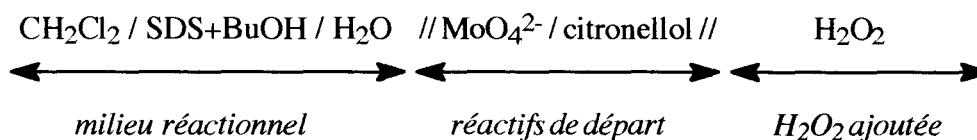
### **E- Optimisation d'une microémulsion CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / BuOH / SDS / Eau avec un simplex**

#### **a- Critères de sélection des différents constituants**

Si l'on cherche à oxyder le citronellol à une échelle préparative par le système catalytique H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, il est souhaitable d'opérer dans une microémulsion permettant une oxydation complète du substrat en un temps acceptable et sans qu'intervienne de démixtion du milieu réactionnel pendant la réaction. Or, sept composés entrent dans la composition de nos microémulsions : le solvant organique, le tensioactif, le cotensioactif, l'eau, le substrat (citronellol), le catalyseur (molybdate) et le peroxyde d'hydrogène. Le choix de la nature du solvant organique, du tensioactif et du cotensioactif et du pourcentage de chaque constituant est effectué de façon à obtenir un certain nombre de "propriétés d'usages" pour la microémulsion utilisée i) stabilité au stockage et lors de la réaction ii) aptitude à dissoudre des concentrations élevées de substrat, de molybdate de sodium et de peroxyde d'hydrogène iii) récupération "aisée" du produit d'oxydation, du catalyseur et du tensioactif après réaction. Notre choix s'est porté sur le dichlorométhane CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, comme solvant organique en raison de ses propriétés solubilisantes et de la facilité avec laquelle il peut être éliminé par évaporation; le dodécylsulfate de sodium SDS comme tensioactif, facilement séparable du produit d'oxydation en raison de son caractère ionique et le butanol comme cotensioactif car son évaporation est assez facile sous vide de trompe à eau (Eb<sub>11</sub>= 15°C).

## b- Stratégie d'optimisation

Au moment de l'oxydation du citronellol par le système catalytique  $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{MoO}_4^{2-}$ , sept composés sont présents dans la microémulsion :



Quatre d'entre eux, le dichlorométhane, le dodécylsulfate de sodium (SDS), le butanol (BuOH) et l'eau constituent le milieu réactionnel proprement dit, indépendamment de la réaction particulière qui y est effectuée. Le deuxième groupe de composés comprend le substrat à oxyder (citronellol) et le catalyseur (molybdate de sodium) qui sont dissous dans le milieu réactionnel au début de la réaction. Le dernier constituant de la microémulsion est l'eau oxygénée. Ce réactif doit être considéré à part car il est ajouté graduellement au cours de la réaction. Il libère l'espèce oxydante active  $^1\text{O}_2$ , mais également une quantité importante d'eau issue de sa dismutation (éq. 3) et de l'eau de dilution contenue dans l'eau oxygénée à 50% commerciale.

*α -Diagramme de phases pseudo-ternaire  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 / \text{BuOH} + \text{SDS} / \text{Eau}$*

Dans un premier temps, nous avons considéré la microémulsion la plus simple possible ne contenant que les quatre premiers composés à l'exclusion des réactifs. Nous avons donc construit des diagrammes de phases pseudo-ternaires  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 / \text{BuOH} + \text{SDS} / \text{Eau}$  à différents rapports BuOH / SDS fixés de façon à localiser la zone de microémulsion à proximité du sommet du tétraèdre correspondant au  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  pur. En effet, si l'on souhaite minimiser le prix de revient du milieu réactionnel et faciliter la récupération du produit d'oxydation, il est préférable de recourir à des microémulsions aussi pauvres que possible en tensioactif SDS, en cotensioactif BuOH et en eau. Plusieurs coupes réalisées avec des rapports BuOH / SDS égaux à 0,5 - 0,75 - 1 et 2 ont été étudiées. Nous n'avons pas essayé de réaliser le diagramme de phases pour des rapports supérieurs à 2 au vu des résultats obtenus par le plan d'expérimentation. Quelques essais préliminaires ont montré que la coupe correspondant au rapport 0,75 semblait la plus prometteuse pour effectuer l'oxydation d'une concentration élevée en citronellol. Par conséquent, l'essentiel de notre étude a été réalisée en nous plaçant dans le diagramme de phases pseudo-ternaire  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 / \text{BuOH} + \text{SDS} / \text{Eau}$  correspondant au rapport BuOH / SDS égal à 0,75.

L'approche traditionnelle, qui consiste à faire varier un facteur à la fois, est inadaptée dans notre cas car tous les facteurs (7 au total) présentent une influence sur la stabilité de la microémulsion et sont interdépendants. De plus, leurs influences cumulées ne sont pas du tout égales à la somme des influences de chaque constituant pris isolément. Nous avons

donc mis en place une stratégie expérimentale basée sur la recherche de la composition optimale à l'aide d'un simplexe.

La méthode du simplexe<sup>64-67</sup> permet la localisation de la zone optimale en peu de temps et en peu de manipulation. Pour trouver l'optimum d'un processus dépendant de deux variables  $X_1$  et  $X_2$ , il faut réaliser 3 expériences situées aux sommets d'un triangle équilatéral dans le plan  $X_1, X_2$ . Les conditions expérimentales de la quatrième expérience à réaliser sont obtenues en comparant les réponses  $y_1, y_2$  et  $y_3$  des trois premiers points. On remplace le point pour lequel la réponse est la plus mauvaise (par exemple le point 1) par son symétrique par rapport à l'isobarycentre des deux autres points (points 2 et 3). On progresse ensuite en appliquant la même règle dans le domaine expérimental vers l'optimum (fig. 30). Si après deux réflexions successives, on retrouve le simplexe précédent, il faut prendre le symétrique par rapport au deuxième plus mauvais point (point 3). Cependant, il existe deux possibilités qui doivent être départagées d'après le critère suivant :

Si  $y_7 > y_5 \Rightarrow$  On prend le symétrique du point 3 par rapport aux points 6 et 7.

Si  $y_5 > y_7 \Rightarrow$  On prend le symétrique du point 3 par rapport aux points 6 et 5.

Si on tourne autour du même point (ici le point 3), cela signifie que l'on se situe à proximité d'un maximum. Cependant il est prudent de refaire cette expérience pour vérifier qu'il n'y a pas d'erreur. Si le maximum est confirmé, il est possible de préciser plus finement sa position en adoptant la même démarche avec un simplexe ayant un pas deux fois plus petit (point 10). Cette réduction de la taille du simplexe peut être poursuivie jusqu'à ce que la zone où se situe le maximum soit déterminée de façon satisfaisante.

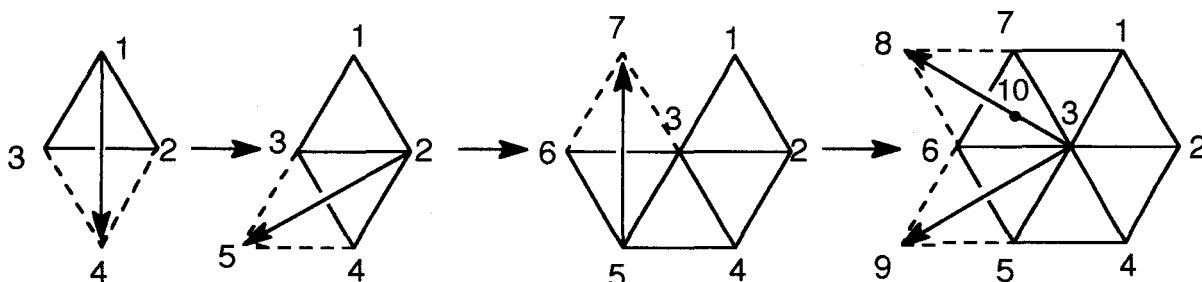


Figure 30 : Représentation schématique des règles d'évolution du simplexe.

Nous avons donc cherché à repérer la zone optimale de composition en nous déplaçant dans ce diagramme pseudo-ternaire à l'aide d'un simplexe<sup>64-67</sup> régulier à deux dimensions. Le principe de cette méthode consiste à préparer les trois milieux réactionnels associés aux sommets du premier triangle équilatéral (points 1, 2, 3 de la figure 31) et à repérer la composition considérée comme la moins bonne au regard des objectifs visés. Une fois ce "plus mauvais point" identifié (ici le point 1), on le supprime et le remplace par son symétrique par rapport au centre de gravité des deux autres. On obtient alors le nouveau simplexe 2, 3, 4 auquel on applique la même règle et ainsi de suite jusqu'au moment où le

simplex tourne autour du meilleur point (tableau 6). Dans notre cas, la notion de "plus mauvais point" est difficile à définir simplement et elle sera détaillée ultérieurement.

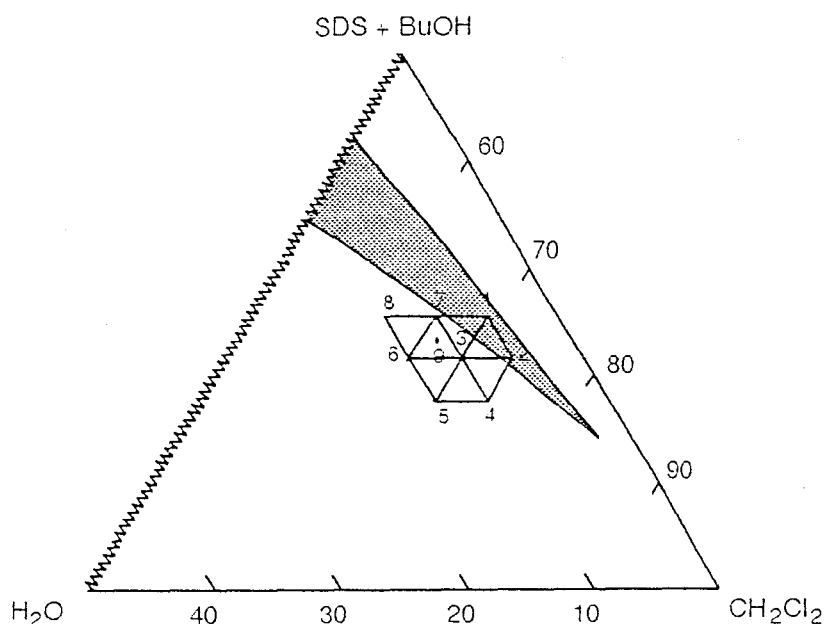


Figure 31 : Domaine de microémulsion (en grisé) pour le mélange Eau / dodécylsulfate de sodium / Butanol / Dichlorométhane présentant un rapport BuOH / SDS = 0,75. Les numéros correspondent aux différentes compositions utilisées pour le simplex (tableau 6).

#### $\beta$ - Diagrammes Molybdate / Citronellol

Dans un deuxième temps, pour tenir compte de l'effet du molybdate et du citronellol sur la stabilité de la microémulsion, nous avons construit un diagramme complet Molybdate / Citronellol pour chaque point du simplex reporté dans le tableau 6. La méthode utilisée consiste à préparer une série de microémulsions ayant les compositions indiquées dans tableau 6 et dans lesquelles une concentration en molybdate de sodium variant entre 0 et 0,1M est introduite dans la phase aqueuse. Ensuite, du citronellol pur était ajouté graduellement de façon à repérer la concentration maximale (et éventuellement minimale) de citronellol pouvant être introduit avant démixtion. A titre d'exemple, nous avons représenté sur la figure 32, le diagramme molybdate / citronellol correspondant au point 3. Il est intéressant de remarquer qu'en l'absence de molybdate et de citronellol (origine du diagramme), il n'existe pas de microémulsion pour cette composition. Ceci explique pourquoi les points du simplex successifs peuvent sortir du domaine de microémulsion représenté en grisé sur la figure 31. Cette approche permet de détecter des nouvelles zones d'existence de la microémulsion qui n'avaient pas été suspectées lors de l'élaboration du diagramme de phases pseudo-ternaire.

N°	% CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	% SDS	% BuOH	% Eau	R = BuOH / SDS
1	68,9	14,7	11,0	5,4	0,75
2	73,0	12,3	9,3	5,4	0,75
3	68,9	12,3	9,3	9,5	0,75
4	73,0	10,0	7,5	9,5	0,75
5	68,9	10,0	7,5	13,5	0,75
6	64,8	12,3	9,3	13,6	0,75
7	64,8	14,7	11,0	9,5	0,75
8	60,7	14,7	11,0	13,6	0,75
9	66,2	13,1	9,8	10,9	0,75
10	66,2	11,4	11,5	10,9	1,00
11	66,2	15,3	7,6	10,9	0,50

Tableau 6 : Composition des microémulsions étudiées pour l'optimisation à l'aide du simplex

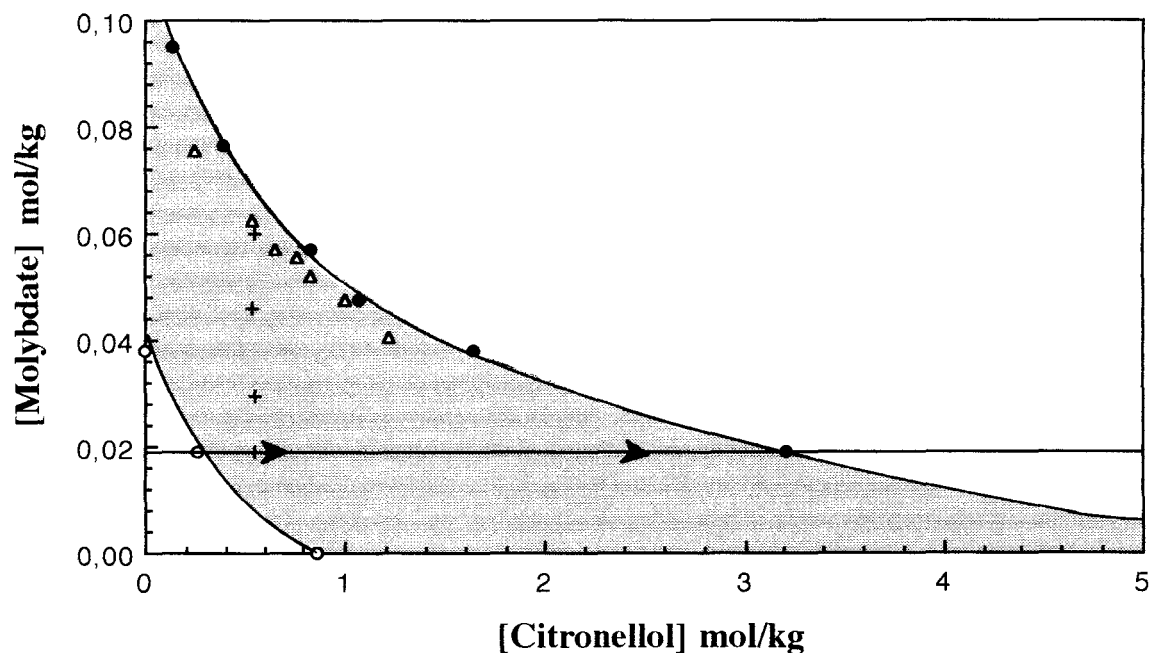
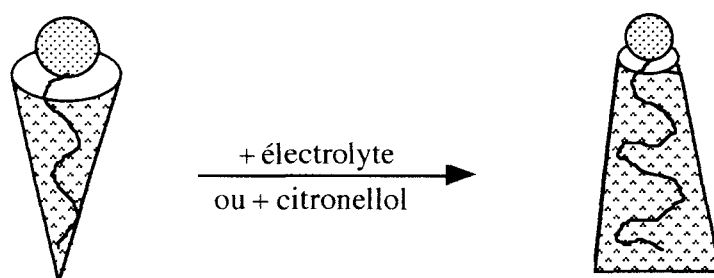


Figure 32 : Diagramme [molybdate] = f [citronello] correspondant au point 3 du simplex. Le domaine de microémulsion est en gris. La ligne fléchée horizontale schématise le protocole expérimental utilisé. O : Début du domaine de microémulsion. ● : Fin du domaine de microémulsion (démixtion).

Il est intéressant de constater que la diminution du rapport BuOH / SDS nécessite un apport plus important en molybdate et en citronellol pour obtenir une microémulsion (fig. 33). Par exemple, pour une concentration en molybdate de sodium égale à 0,02 mol/kg, un apport de 0,1 mol/kg de citronellol pour le rapport 1 (point 10) est nécessaire pour obtenir une microémulsion tandis qu'il est de 0,65 mol/kg pour le rapport 0,75 (point 9) et de 1,37 mol/kg pour le rapport 0,5 (point 11). La même observation reste applicable pour la limite de démixtion du domaine de microémulsion (fig. 34). Si l'on maintient la concentration en molybdate de sodium constante (0,06 mol/kg), l'ajout de 0,29 mol/kg de citronellol pour le rapport 1 (point 10) entraîne la démixtion de la microémulsion tandis qu'il faut 0,97 mol/kg de citronellol pour le rapport 0,75 (point 9) et 1,58 mol/kg de citronellol pour le rapport 0,5 (point 11) pour obtenir le même effet. De la même façon, si la concentration en citronellol est constante (1 mol/kg), l'introduction d'une concentration 0,0835 mol/kg de molybdate de sodium pour le rapport 0,5 (point 11) provoque la démixtion de la microémulsion tandis qu'elle est de 0,0585 mol/kg pour le rapport 0,75 (point 9) et de 0,0367 mol/kg pour le rapport 1 (point 10).

D'après Israelachvili<sup>40</sup>, les forces majeures qui gouvernent l'assemblage des amphiphiles est l'attraction hydrophobe à l'interface eau-hydrocarbure qui induit les molécules à s'associer et la répulsion hydrophile, ionique, stérique des têtes polaires (cf fig. 10). La valeur du paramètre d'empilement égal à  $V / a_0 \times l_c$  va déterminer la conformation des chaînes hydrocarbonées de tensioactif (cf B  $\epsilon$ ). Or les molécules de dodécylsulfate de sodium s'agencent sous la forme de micelles directes car la valeur du paramètre d'empilement est égal à environ 0,37. Selon la théorie du paramètre d'empilement qui assimile la molécule de tensioactif à des formes géométriques simples, la molécule de SDS doit donc passer d'une forme de cône dans l'eau pure à une forme de cône tronqué inversé pour permettre la formation de micelles inverses.



L'introduction du citronellol, s'insérant entre les molécules de tensioactif, entraîne une diminution prédominante des tensions entre les têtes polaires<sup>42</sup>. De même, les ions sodiums, provenant du molybdate de sodium, vont comprimer la double couche électronique environnant les têtes anioniques du SDS et par la même, diminuer la surface occupée par chaque tête. Le citronellol et le molybdate vont conjointement associer leur action pour



favoriser la formation de micelles inverses. En absence de molybdate de sodium, seul le citronellol, par son action, va permettre la formation de micelles inverses. La quantité de citronellol indispensable, pour la formation de microémulsion E/H, augmente au fur et à mesure de la diminution du rapport R. En effet, pour le rapport 1 (point 10), 0,51 mol/kg de citronellol sont introduits au sein du mélange avant d'obtenir une microémulsion; par ailleurs, il faut ajouter 1,96 mol/kg de citronellol pour le rapport 0,5 (point 11) et 1,74 mol/kg de citronellol pour le rapport 0,75 (point 9) de citronellol. Cette observation peut être aussi appliquée en absence de citronellol. D'ailleurs, 0,079 mol/kg de molybdate de sodium sont indispensables pour obtenir une microémulsion avec le rapport 0,75 alors qu'il faut 0,032 mol/kg avec le rapport 1. De plus, lorsque l'on diminue le rapport  $R = \text{BuOH} / \text{SDS}$ , la proportion du nombre de moles d'eau ( $n_{\text{eau}}$ ), ainsi que celle de butanol, par rapport au nombre de moles de SDS ( $n_{\text{SDS}}$ ) est moins importante. Le rapport  $n_{\text{eau}}/n_{\text{SDS}}$  étant proportionnel au rayon des micelles<sup>42,69</sup>, la diminution du rapport R entraîne une décroissance de la taille des micelles d'où la nécessité d'introduire des quantités plus élevées en citronellol et en molybdate de sodium pour permettre la formation de micelles inverses.

#### *γ – Influence de l'eau oxygénée sur la stabilité de la microémulsion*

Dans un troisième temps, nous avons pris en compte l'eau oxygénée introduite au cours de la réaction. Elle influence, de deux façons la stabilité de la microémulsion. En premier lieu, elle se traduit par un apport important d'eau qui provient de la dismutation du peroxyde d'hydrogène (éq. 3) et de l'eau de dilution de l'eau oxygénée. Ainsi, l'introduction d'un gramme d'eau oxygénée à 50% au milieu réactionnel occasionne un apport de 0,5 g d'eau de dilution et de 0,26 g d'eau de dismutation. En deuxième lieu, l'oxydation induite par l'eau oxygénée convertit peu à peu le citronellol de départ en un mélange d'hydroperoxydes **1** et **2**. Or, ces composés présentent probablement des comportements très différents de ceux du citronellol au niveau des phénomènes de micellisation. Il peut donc intervenir une modification significative de la zone d'existence de la microémulsion. En toute rigueur, il aurait donc fallu construire des diagrammes Molybdate / Hydroperoxydes analogues aux diagrammes Molybdate / Citronellol de la figure 32 et se situer dans les parties grisées communes aux deux diagrammes. Cependant, tous nos essais ont montré que, lorsqu'une microémulsion était stable en présence d'une quantité donnée de citronellol, elle l'était également en présence d'une quantité équivalente d'hydroperoxydes. En conséquence de quoi, nous n'avons pas cherché à approfondir l'influence de cette modification chimique du substrat.

En revanche, la connaissance de la quantité maximale d'eau oxygénée et donc d'eau susceptible d'être incorporée sans démixtion est essentielle pour estimer la concentration maximale de citronellol susceptible d'être oxydé complètement. Lorsqu'on prépare une série de microémulsions situées sur une ligne verticale d'un diagramme Molybdate / Citronellol

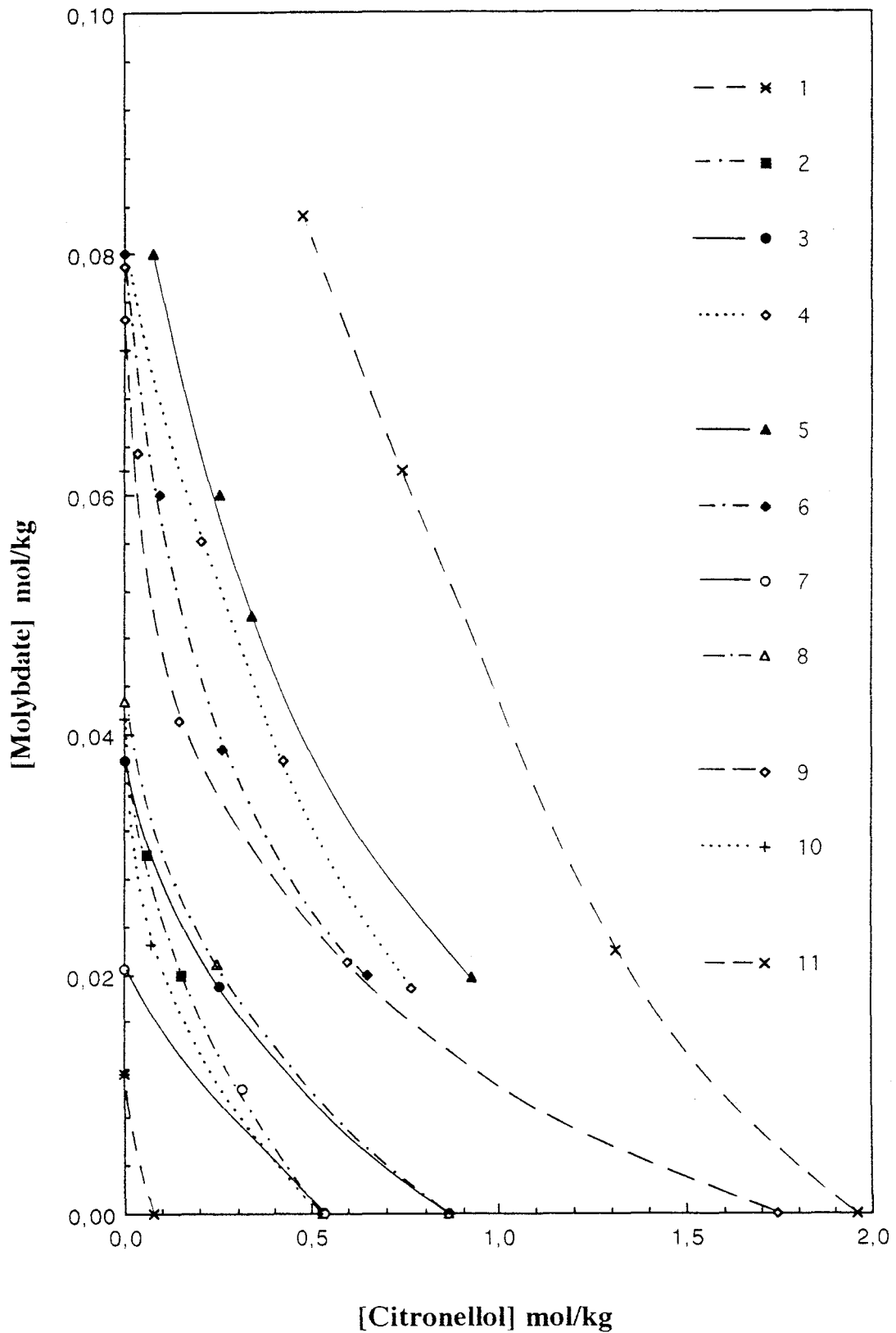


Figure 33 : Frontières inférieures des domaines de microémulsion des diagrammes Molybdate / Citronellol. Les numéros correspondent aux points du simplexe.

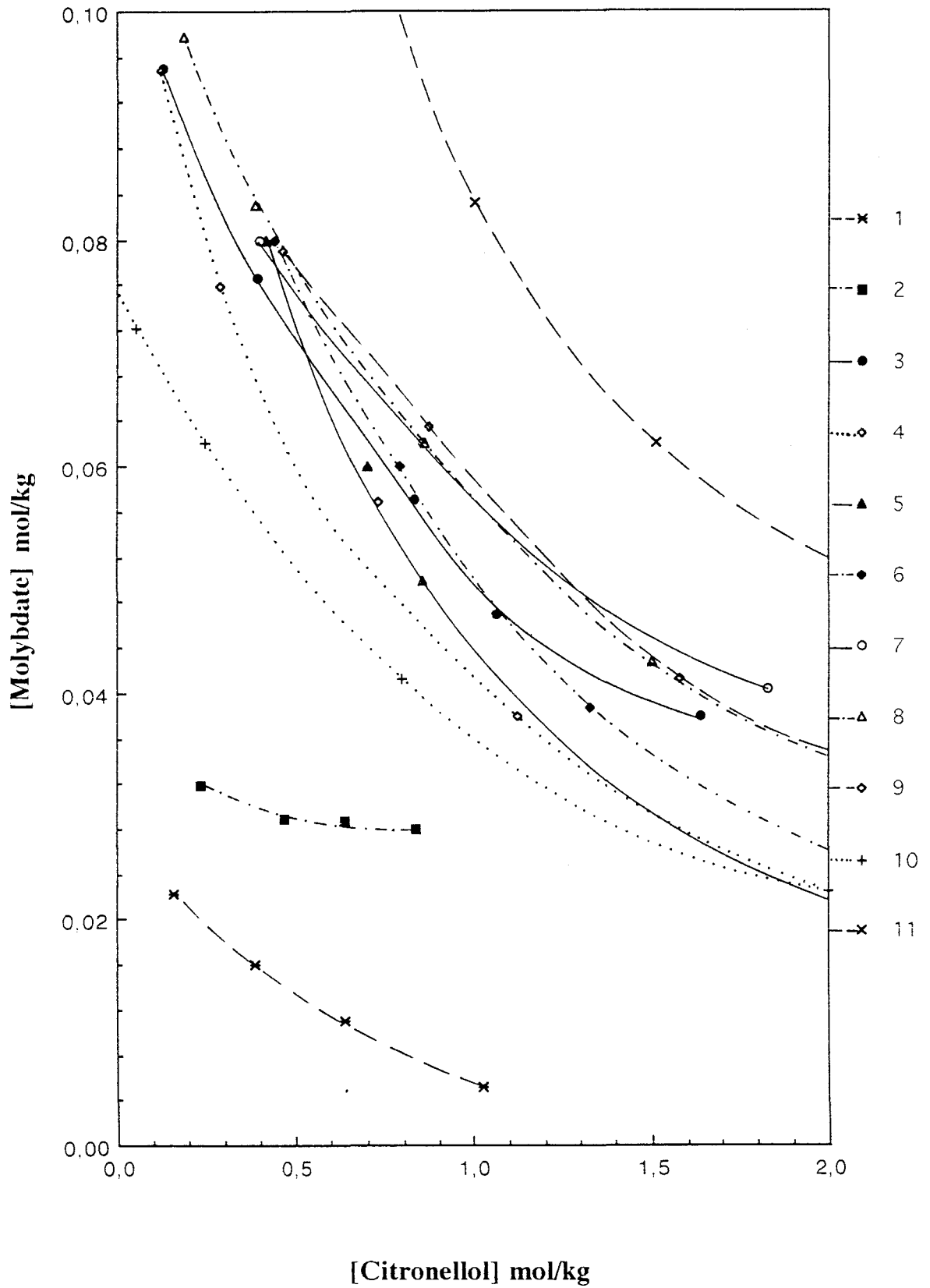


Figure 34 : Frontières supérieures des domaines de microémulsion des diagrammes Molybdate / Citronellol. Les numéros correspondent aux points du simplexe.

(points repérés par des croix sur la figure 32), on constate que la quantité maximale d'eau susceptible d'y être dissoute croît avec la concentration en molybdate (tableau 7).

[Citronellol] mol/kg	0,544	0,55	0,551	0,548
[Molybdate] mol/kg	0,046	0,029	0,06	0,019
[Eau] mol/kg	8,36	4,82	10,18	1,67

Tableau 7: Quantité d'eau solubilisable dans les microémulsions symbolisées par des croix sur la figure 32.

Il y a donc toujours intérêt à se situer à proximité de la frontière supérieure si l'on cherche à oxyder complètement le citronellol présent en un temps le plus court possible car c'est le point pour lequel il y a à la fois le maximum de catalyseur et pour lequel la concentration d'eau oxygénée incorporable est maximale. Nous avons donc mesuré la quantité d'eau solubilisable uniquement dans des microémulsions localisées à proximité de la frontière supérieure (triangles de la figure 32). Cette opération a été réalisée pour tous les diagrammes Molybdate / Citronellol correspondants aux points du simplex. Les résultats sont représentés sur la figure 35.

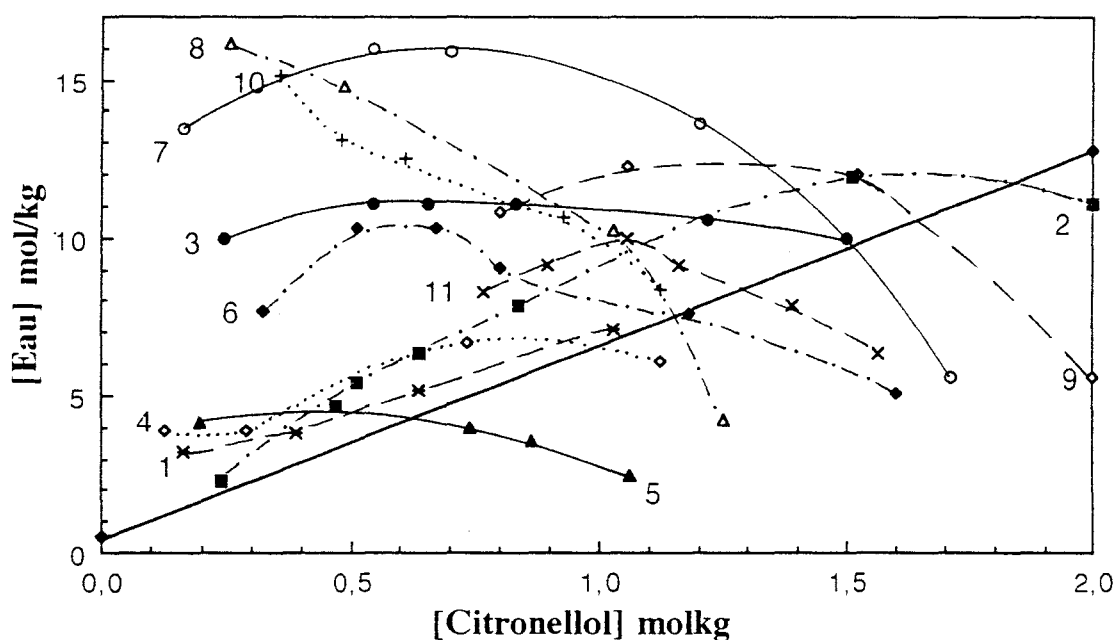


Figure 35: Quantité d'eau solubilisable dans les microémulsions situées à proximité de la frontière supérieure des diagrammes Molybdate / Citronellol. Les numéros correspondent aux points du simplex et la droite à la quantité d'eau nécessaire à l'oxydation de 95% de citronellol.

Suivant la représentation schématique d'une micelle inverse (fig. 5), la partie interne, limitée par l'extrémité des chaînes hydrocarbonées de l'alcool, constitue un coeur

impénétrable pour le recouvrement des micelles. Cette région peut être considérée comme une sphère dure (Hard Sphere) définie par le rayon  $R_{HS}$ . La taille limite de la micelle, définie par le rayon  $R_T$ , est déterminée par la position de l'extrémité des chaînes de tensioactifs dans leur conformation allongée. La distance entre les deux rayons  $R_T$  et  $R_{HS}$  constitue la couche aliphatique pénétrable externe, formée par la fin des chaînes hydrocarbonées du tensioactif et par la phase continue (ici le dichlorométhane). La croissance de la taille des micelles, durant le processus de solubilisation de l'eau, est limitée soit par la courbure spontanée  $R_0$  de l'interface et/ou par l'interaction attractive entre les micelles de la microémulsion<sup>42-44</sup>. Dans notre cas, nous sommes en présence d'une interface rigide en raison de la présence de molybdate de sodium pour les mêmes raisons que nous avons précisées auparavant. Donc, l'effet d'interaction attractive entre les micelles de la microémulsion peut être négligé<sup>42</sup>. En conséquence, lorsque le rayon de courbure  $R$  tend à dépasser la valeur  $R_0$ , la micelle tendra à diminuer son énergie de courbure en expulsant l'eau en excès à l'intérieur d'une phase distincte.

Le rapport  $n_{eau} / n_{SDS}$  ( $n$  est égal au nombre de molécules) étant proportionnel au rayon des micelles<sup>42,69</sup>, la diminution du rapport BuOH / SDS entraîne la décroissance de la taille des micelles. Pour obtenir la formation des micelles inverses, l'ajout de molybdate ou de citronellol est plus conséquent au fur et à mesure de la décroissance du rapport BuOH / SDS (fig. 33). C'est ce que nous avons explicité page 69. De plus, l'introduction d'un alcool à longue chaîne hydrocarbonée comme le citronellol entraîne une diminution du rayon de courbure spontanée  $R_0$ , la quantité d'eau introduite diminuera proportionnellement au rapport BuOH / SDS (fig. 36). Ce phénomène s'observe pour les microémulsions correspondant aux points 9 (rapport 0,75) et au point 11 (rapport 0,5) du simplex.

D'après la figure 34, excepté pour les points 1 et 2, la frontière supérieure des domaines de microémulsion est sensiblement la même pour le rapport fixé à 0,75. Par conséquent, la composition de l'interface (molybdate de sodium, citronellol, dodécylsulfate de sodium, butanol) est quasiment identique. Puisqu'elle est influencée par la structure moléculaire de la couche interfaciale et de la phase continue (identique pour toutes les microémulsions : le dichlorométhane), la courbure spontanée de l'interface  $R_0$  devrait donc être identique pour chaque microémulsion située à proximité de la limite supérieure. Mais sur la figure 35, nous observons des différences non négligeables au niveau de la concentration d'eau incorporable. Au sein des microémulsions 3 et 6 se situent le même nombre de molécules de SDS mais le nombre de molécules d'eau diffère (il est supérieur pour la microémulsion 6).

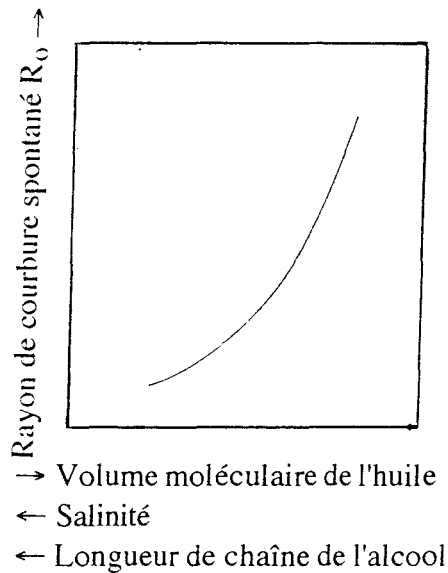


Figure 36 : Illustration schématique de l'effet de la variation du volume moléculaire de l'huile, de la salinité et de la longueur de chaîne de l'alcool sur le rayon de courbure spontané<sup>42</sup>.

La taille des micelles, contenues dans la microémulsion 6, doit être légèrement plus grande que celles présentes dans la microémulsion 3. En conséquence, le volume d'eau solubilisable doit être inférieur dans la microémulsion 6 puisque le rayon de courbure spontané est considéré comme identique pour les deux microémulsions. C'est ce que nous constatons sur la figure 35. En revanche, la taille des micelles diminue en fonction de l'augmentation du nombre de moles de SDS donc le volume d'eau solubilisable sera plus conséquent. Ce phénomène est vérifié pour les microémulsions 3,4 et 7 ainsi que pour les microémulsions 5,6 et 8 du simplex.

Ces hypothèses ne sont seulement valables que lorsque le rayon de courbure spontané est réellement identique. Lors de l'exploitation de nos résultats, nous l'avons supposé mais ce n'est pas exactement la réalité mais cela a permis d'entrevoir des règles générales dans le cas où seul le rayon de courbure spontané intervient durant le processus de solubilisation de l'eau. D'ailleurs, quelques problèmes subsistent. L'allure de la courbe pour le point 10 est incohérente d'après nos prévisions : elle devrait se situer au dessus de la courbe du point 9. De façon générale, la solubilisation maximale de l'eau résulte du compromis entre deux effets opposés (la courbure de l'interface et l'attraction entre les micelles). Beaucoup de facteurs (salinité, volume moléculaire de l'huile, longueur de la chaîne hydrocarbonée de l'alcool) influent sur ces deux effets, ce qui complique la compréhension du processus de solubilisation.

Deux points se distinguent en raison de leur positionnement sur le diagramme de phase pseudo-ternaire. Ils se situent près de la frontière inférieure du domaine de microémulsion

pour le mélange quaternaire  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / BuOH / SDS / Eau pour le rapport  $R = 0,75$ . Le moindre ajout de molybdate de sodium, de citronellol provoque la démixtion de la microémulsion.

### c- Progression du simplex à l'aide de la fonction de Désirabilité $D^{63,68}$

La détermination du "plus mauvais point" pour notre problème est difficilement identifiable. En effet, nous désirons améliorer plusieurs réponses simultanément, or il se peut qu'un point apparaisse très mauvais vis à vis d'un critère mais excellent vis à vis d'un autre. Ainsi nous constatons que l'augmentation de la concentration en citronellol est accompagnée d'une diminution de la concentration en molybdate de sodium (fig. 32) et, de façon moins régulière, de la quantité d'eau pouvant être dissoute dans la microémulsion (fig. 35). Cela signifie que si l'on prépare une microémulsion comprenant une concentration très élevée en citronellol, nous ne serions pas capable de l'oxyder complètement sans provoquer de démixtion. Nous avons donc cherché un compromis qui tend à satisfaire au mieux l'ensemble de nos objectifs contradictoires en recourant à la notion de "fonction de Désirabilité".

#### *$\alpha$ - Définition de la fonction de Désirabilité*

C'est un procédé simple qui consiste à combiner les valeurs de plusieurs réponses en une seule, représentative de la qualité globale du compromis. A chaque réponse  $y_i$  mesurée expérimentalement, on associe une valeur "désir"  $d_i$  représentant notre degré de satisfaction par rapport aux objectifs relatifs à cette réponse particulière. Par convention, on attribue la valeur 1 au désir  $d_i$  lorsqu'on estime que les objectifs sont parfaitement atteints. Au contraire,  $d_i$  est égal à 0, si le résultat expérimental est jugé inacceptable. Pour des valeurs intermédiaires,  $d_i$  varie entre 0 et 1 suivant une loi linéaire ou exponentielle, qui doit refléter nos souhaits concernant cette réponse. A titre d'exemple, si l'objectif consiste à réaliser la synthèse d'un composé, le profil du degré de satisfaction pourrait se traduire par la figure 37 : en dessous d'un rendement de 50%, l'expérimentateur estime cette voie d'accès sans intérêt, au dessus de 90%, il est pleinement satisfait et entre 50 et 90%, cette voie d'accès lui paraît encore utilisable.

Ces notions de désirabilité présentent surtout un intérêt lorsque plusieurs réponses doivent être optimisées simultanément. Dans ce cas, on attribue à chaque réponse  $y_i$  une fonction de désirabilité  $d_i$  et l'on prend en compte l'ensemble de nos désirs particuliers en calculant leur moyenne géométrique  $D = \sqrt[n]{d_1 \cdot d_2 \dots d_n}$ . Cette fonction globale est égale à 0 dès lors qu'une des réponses individuelle  $y_i$  est jugée inacceptable. Elle est égale à 1 lorsqu'on se trouve dans la cas rare où toutes les réponses sont parfaitement satisfaites simultanément.

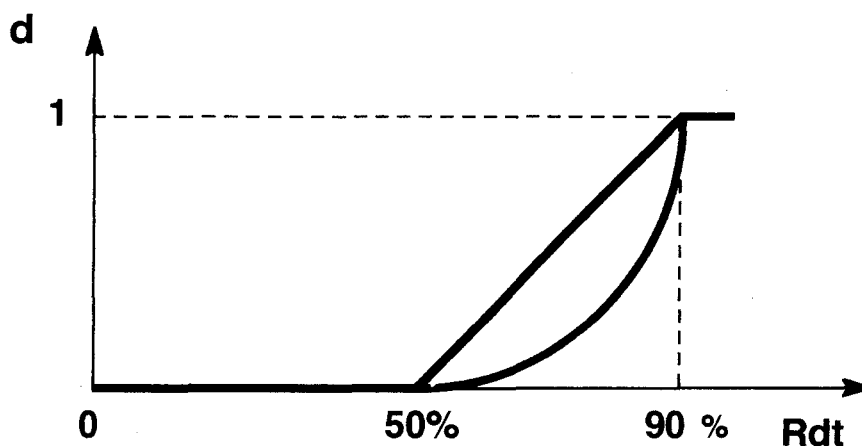


Figure 37 : Exemple de fonctions de désirabilité exprimant le degré de satisfaction d'un expérimentateur vis à vis du rendement de sa synthèse.

Dans le cadre de cette étude, notre objectif "idéal" serait d'être capable d'oxyder *plus de 95%* d'une concentration en citronellol *supérieure à 2 M* en moins de *deux heures* à 25°C.

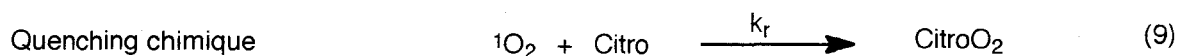
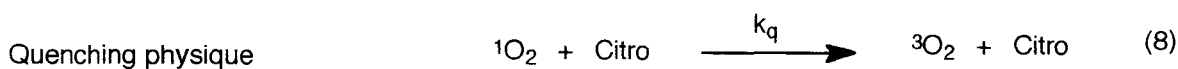
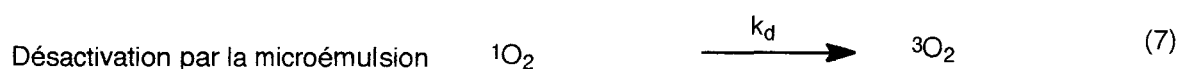
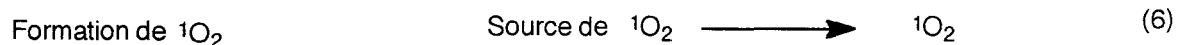
*β - Choix des profils de désirabilités individuelles,  $d_i$  :*

Notre principal objectif concerne le taux d'oxydation de citronellol. En nous situant dans une perspective préparative, il est indispensable d'avoir une transformation quasi-complète (95%) du substrat pour éviter une étape de séparation délicate. Nous avons donc décidé d'attribuer à la première fonction de désirabilité  $d_1$  la valeur 0 lorsque moins de 95% du citronellol est oxydé et  $d_1 = 1$  si l'on parvient à oxyder plus de 95% (fig. 38).

Le taux de citronellol oxydé varie de façon complexe en fonction de la concentration d'eau oxygénée ajoutée. En effet, ce n'est pas l'eau oxygénée elle-même qui oxyde le citronellol mais l'oxygène singulet  $^1O_2$  qui provient de sa dismutation.

L'oxygène singulet est une espèce excitée à durée de vie longue, y compris en phase condensée. Ainsi, dans l'eau elle atteint 4,4  $\mu$ s, ce qui lui permet de diffuser dans la solution et de réagir avec d'autres molécules avant désactivation. Son libre parcours moyen dans l'eau ( $\approx 1 \mu$ m) est très supérieur aux dimensions typiques des micelles inverses présentes dans nos microémulsions (10 - 50 nm). L'oxygène singulet formé dans la phase aqueuse a donc le temps de diffuser hors des microgouttelettes et de passer dans la phase organique de la microémulsion (fig. 2). Le milieu réactionnel se comporte donc comme un solvant homogène du point de vue cinétique et il suffit de quatre équations pour décrire le comportement de  $^1O_2$  dans une microémulsion (éq. 6 à 9).





où  $k_d$  est la constante de vitesse de désactivation du pseudo-premier ordre de  $^1\text{O}_2$  par la microémulsion et  $(k_q + k_r)$  est la constante de vitesse globale bimoléculaire pour la désactivation de l'oxygène singulet par le citronellole (Citro). Elle est égale à la somme des constantes de quenching chimique ( $k_r$ ) et physique ( $k_q$ ).

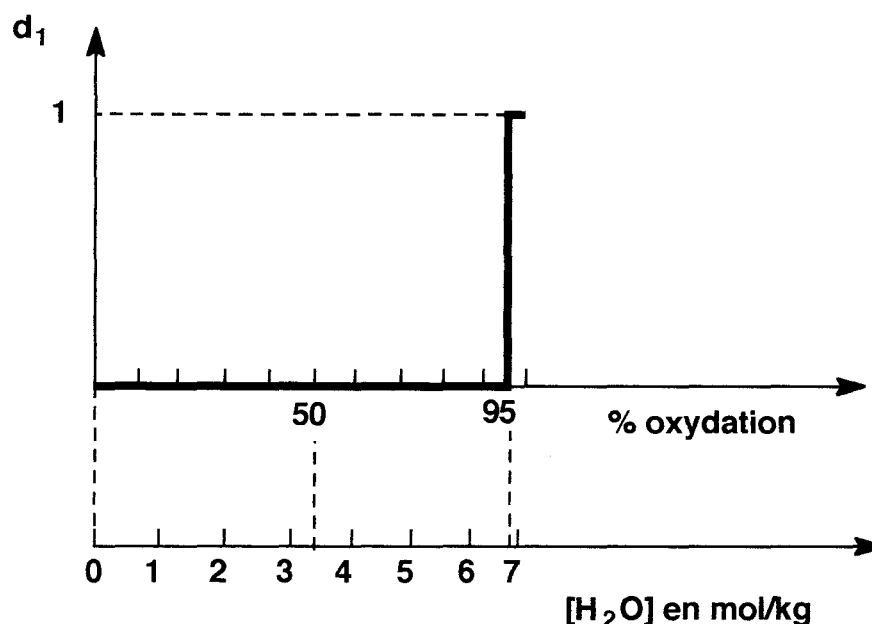


Figure 38 : Fonction de désirabilité  $d_1$  exprimant le degré de satisfaction vis à vis du pourcentage de citronellole oxydé. L'échelle inférieure indique la quantité d'eau nécessaire pour oxyder  $x\%$  d'une concentration de citronellole égale à 1 mol/kg.

Or, la durée de vie de  $^1\text{O}_2$  est limitée à 43  $\mu\text{s}$  dans la microémulsion (chap. II B). La réaction de peroxydation (éq. 9) entre donc en compétition avec les processus de désactivation par le milieu réactionnel (éq. 7) ou par le substrat lui-même (éq. 8). En écrivant les équations cinétiques correspondant aux réactions (6) à (9), la variation de la concentration en  $^1\text{O}_2$  s'écrit alors :

$$\frac{d[{}^1\text{O}_2]}{dt} = \left( \frac{d[{}^1\text{O}_2]}{dt} \right)_f - k_d [{}^1\text{O}_2] - (k_r + k_q) [{}^1\text{O}_2] [\text{Citro}] \quad (10)$$

où  $(\frac{d[{}^1\text{O}_2]}{dt})_f$  est la vitesse de formation de  ${}^1\text{O}_2$  par dismutation de l'eau oxygénée.

En appliquant à cette équation l'hypothèse des états quasi stationnaires à  ${}^1\text{O}_2$  ( $d[{}^1\text{O}_2] / dt = 0$ ), on obtient la concentration stationnaire de  ${}^1\text{O}_2$ :

$$[{}^1\text{O}_2] = \left[ \frac{d[{}^1\text{O}_2]}{dt} \right]_f \times \frac{1}{k_d - (k_r + k_q) [\text{Citro}]} \quad (11)$$

D'autre part, l'expression de la vitesse d'oxydation du citronellol est la suivante:

$$\frac{d[\text{Citro}]}{dt} = -k_r [{}^1\text{O}_2] [\text{Citro}]$$

Soit en remplaçant  $[{}^1\text{O}_2]$  par son expression (11), nous obtenons l'équation suivante (éq. 12).

$$\frac{d[\text{Citro}]}{dt} = - \left[ \frac{d[{}^1\text{O}_2]}{dt} \right]_f \times \frac{k_r [\text{Citro}]}{k_d - (k_r + k_q) [\text{Citro}]} \quad (12)$$

L'intégration de cette équation entre le début ( $t = 0$ ) et la fin de la réaction ( $t = \infty$ ) conduit alors à l'expression 13 qui relie la quantité cumulée d'oxygène singulet formé pendant la réaction,  $[{}^1\text{O}_2]_\infty$ , aux concentrations initiales  $[\text{citro}]_0$  et finales  $[\text{citro}]_\infty$  en citronello<sup>70</sup> :

$$[{}^1\text{O}_2]_\infty = \frac{k_r + k_q}{k_r} \{ [\text{Citro}]_0 - [\text{Citro}]_\infty \} + \frac{k_d}{k_r} \ln \frac{[\text{Citro}]_0}{[\text{Citro}]_\infty} \quad (13)$$

En remplaçant les constantes de vitesse  $k_d$ ,  $k_r$  et  $k_q$  par leurs valeurs déterminées par photolyse éclair et par oxydation chimique (chapitre II B), l'expression 13 se ramène à l'équation 14 :

$$[{}^1\text{O}_2]_\infty = 1,12 \{ [\text{Citro}]_0 - [\text{Citro}]_\infty \} + 2,65 \times 10^{-2} \ln \frac{[\text{Citro}]_0}{[\text{Citro}]_\infty} \quad (14)$$

En fait, le facteur limitant n'est pas l'oxygène singulet lui-même mais l'eau qui accompagne sa formation, soit comme sous-produit de la dismutation (éq. 3), soit comme eau de dilution de l'eau oxygénée commerciale employée. Sachant que deux moles d'eau oxygénée sont nécessaires à la formation d'une mole d'oxygène singulet et que l'eau oxygénée utilisée est à 50% en poids, on déduit que la formation d'une mole d'oxygène singulet s'accompagne d'une introduction de 5,8 moles d'eau dans la microémulsion et donc  $[\text{H}_2\text{O}]_\infty = 5,8 [{}^1\text{O}_2]_\infty$ . Par ailleurs, si l'on souhaite oxyder 95% de citronello,  $[\text{Citro}]_\infty = 0,05 [\text{Citro}]_0$  et l'équation (14) devient (15).

$$[\text{H}_2\text{O}]_\infty = 0,46 + 6,17 [\text{Citro}]_0 \quad (15)$$

La deuxième fonction de désirabilité  $d_2$  concerne l'oxydation d'une concentration maximale de citronnellol. Sur un plan pratique, on peut considérer que deux mol/kg de citronnellol correspond à une concentration tout à fait satisfaisante vis à vis des critères habituels de la synthèse organique préparative. Nous choisissons donc d'attribuer la valeur maximale de 1 au désir  $d_2$  pour toute concentration supérieure ou égale à 2 mol/kg. Pour les concentrations inférieures, nous optons pour une simple variation linéaire de  $d_2$  (fig. 39).

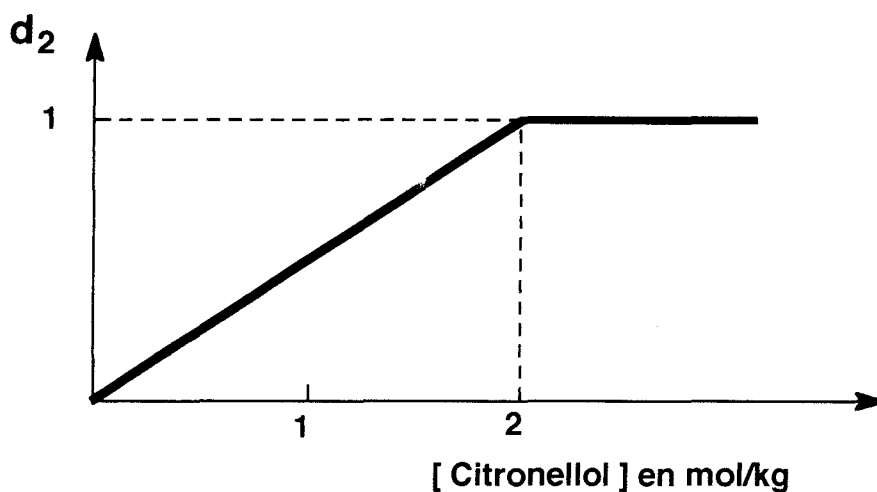


Figure 39 : Fonction de désirabilité  $d_1$  exprimant le degré de satisfaction vis à vis de la concentration en citronnellol.

La troisième fonction de désirabilité  $d_3$  concerne le temps de réaction nécessaire pour oxyder 95% de la quantité de citronnellol dissous dans la microémulsion. Nous avons estimé qu'un temps de réaction inférieur à deux heures est tout à fait satisfaisant pour une synthèse organique à l'échelle préparative ( $d_3 = 1$ ). En revanche, nous avons choisi d'attribuer la valeur  $d_3 = 0$  lorsque le temps de réaction dépasse huit heures. Entre ces deux valeurs, nous optons pour une simple variation linéaire de  $d_3$  (fig. 40).

L'oxygène singulet provient d'une réaction de dismutation du peroxyde d'hydrogène catalysée par les ions molybdates dont la loi cinétique est connue<sup>19,71,72</sup>. La vitesse de formation de  $^1\text{O}_2$  est proportionnelle à la concentration en molybdate et varie de façon complexe en fonction de pH de la solution et la concentration en eau oxygénée. Cependant, si l'on maintient le pH et la concentration de  $\text{H}_2\text{O}_2$  dans des fourchettes de valeurs telles que le triperoxomolybdate,  $\text{MoO}(\text{O}_2)_3^{2-}$ , précurseur de  $^1\text{O}_2$ <sup>73</sup>, soit toujours l'espèce prédominante en solution, la vitesse de formation de  $^1\text{O}_2$  est maximale et peut s'exprimer

selon la relation (16) dans laquelle  $\Delta t$  est en heures et  $k_5$  est la constante de vitesse de dismutation du triperoxomolybdate.

$$[{}^1\text{O}_2]_t = k_5 [\text{MoO}_4^{2-}] \cdot \Delta t \quad (16)$$

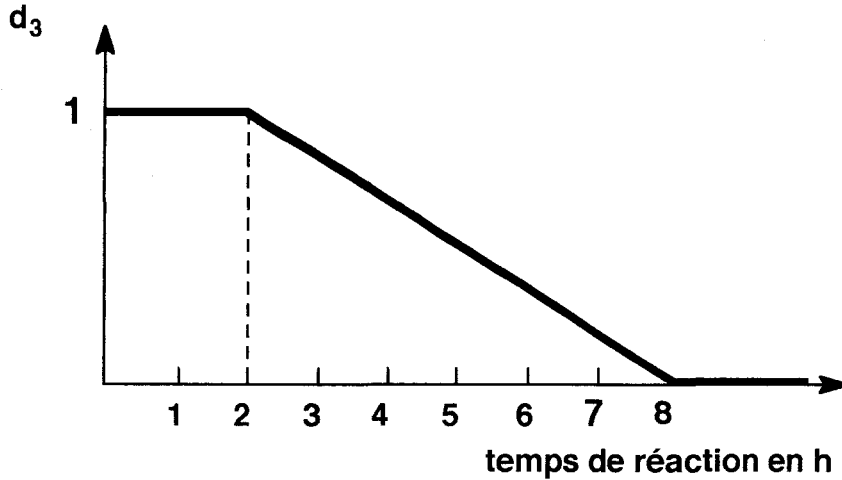


Figure 40 : Fonction de désirabilité  $d_3$  exprimant le degré de satisfaction vis à vis du temps de réaction.

La vitesse de décomposition du triperoxomolybdate est dépendante de la température à laquelle se déroule la réaction. Selon nos conditions expérimentales, le milieu réactionnel est maintenu à 25°C, or une étude cinétique conduite par Nardello et coll. a établi qu'environ 6 min sont nécessaires pour décomposer le triperoxomolybdate<sup>73</sup>, l'équation devient alors :

$$[{}^1\text{O}_2]_t = 10 [\text{MoO}_4^{2-}] \times \Delta t \quad (16)$$

Cette condition est satisfaite expérimentalement en ajoutant peu à peu l'eau oxygénée tout en s'aidant des changements de couleur observés qui traduisent la présence des peroxomolybdates successifs : jaune pour le diperoxomolybdate  $\text{MoO}_2(\text{O}_2)_2^{2-}$ , orangé pour le triperoxomolybdate et rouge-brun pour le tétraperoxomolybdate  $\text{Mo}(\text{O}_2)_4^{2-}$ . Le virage de l'orangé au jaune du milieu réactionnel constitue donc le signal pour l'ajout d'une nouvelle fraction d'eau oxygénée.

En reportant cette relation 16 dans l'équation 15, on peut calculer le temps nécessaire pour oxyder 95% du citronellol de départ (éq. 17).

$$10 [\text{MoO}_4^{2-}] \times \Delta t = 1,12 \times 1,95 [\text{Citro}]_0 + 2,65 \times 10^{-2} \ln \frac{100}{5}$$

$$\text{donc } \Delta t = 8 \times 10^{-3} + 0,22 \frac{[\text{Citro}]_0}{[\text{MoO}_4^{2-}]} \quad (17)$$

Connaissant les concentrations initiales en citronellol et en molybdate, on peut donc estimer le temps de réaction et en déduire graphiquement la valeur de  $d_3$  d'après la figure 40.

*$\gamma$  - Progression du simplex à l'aide de la fonction de désirabilité globale  $D$*

Notre principal objectif consiste à oxyder plus de 95% d'une concentration maximale de citronellol. Ceci n'est possible qu'à condition de pouvoir introduire, sans démixtion, une quantité d'eau supérieure ou égale à celle indiquée par la relation 15. Cette condition peut être réalisée pour n'importe quelle microémulsion, il suffit, en effet, de choisir un point de fonctionnement appartenant à la zone grisée de la figure 32 et suffisamment proche de l'axe des ordonnées pour que la concentration de citronellol puisse être oxydée avec l'eau oxygénée incorporable. Cependant, ces formules présentent un intérêt limité puisqu'elles contiennent peu de citronellol. Il est bien préférable d'essayer de localiser la composition contenant le maximum de citronellol susceptible d'être oxydé "complètement". Pour ce faire, nous avons mesuré la quantité d'eau solubilisable dans les microémulsions localisées à proximité de la frontière supérieure de la figure 32 (compositions représentées par des triangles). Puis nous avons porté, pour chaque microémulsion, cette quantité d'eau en fonction de la concentration en citronellol. Les intersections de ces courbes avec la droite représentative de l'équation 15 correspondent aux concentrations maximales de citronellol susceptible d'être oxydé à 95% dans la microémulsion considérée (fig. 35). Ces valeurs sont reportées dans le tableau 8 ainsi que les concentrations en molybdate et le temps de réaction nécessaires. A la lecture de ce tableau, nous constatons qu'il est possible d'oxyder des concentrations très élevées en citronellol (1,78 mol/kg pour le point 2) mais la durée de l'oxydation est généralement prohibitive (14 h 30 min pour le point 2).

N°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
[Citro] mol/kg	1	1,78	1,53	0,96	0,51	1,17	1,52	1,13	1,7	1,15	1,32
[MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] mol/kg	0,005	0,027	0,04	0,046	0,073	0,044	0,046	0,053	0,038	0,032	0,069
$\Delta t$ h et min	45h30	14h30	8h30	5h00	2h00	6h00	7h30	5h00	10h00	8h30	4h30

Tableau 8 : Valeurs des concentrations maximales en citronellol pouvant être oxydé à 95% et temps de réaction nécessaire correspondant à chaque point du simplex.

Cependant, si dans un premier temps, ce problème du temps de réaction est laissé de côté, il est possible d'illustrer graphiquement l'évolution de la concentration maximale de citronellol  $[\text{Citro}]_{\text{max}}$ , pouvant être oxydé en fonction de la composition de la microémulsion. En effet, les points 1 à 7 du simplex constituent un réseau de Doehlert à

deux dimensions qui permet une modélisation mathématique selon une équation polynomiale du deuxième degré<sup>75</sup> (éq. 18).

$$[\text{Citro}]_{\text{max}} = 1,53 + 0,19 X_1 + 0,30 X_2 - 0,06 X_1^2 - 0,69 X_2^2 - 0,56 X_1 X_2 \quad (18)$$

où  $X_1$  représente la variable pour origine le point 3 et orientée vers le point 2 et  $X_2$  est la variable ayant la même origine et orientée perpendiculairement à  $X_1$ . A partir, de l'équation 18, un faisceau de courbes d'isoréponses<sup>74-77</sup> peuvent être tracées en remplaçant la variable  $[\text{Citro}]_{\text{max}}$  par des valeurs 0,5 - 1,0 - 1,5 (fig. 41).

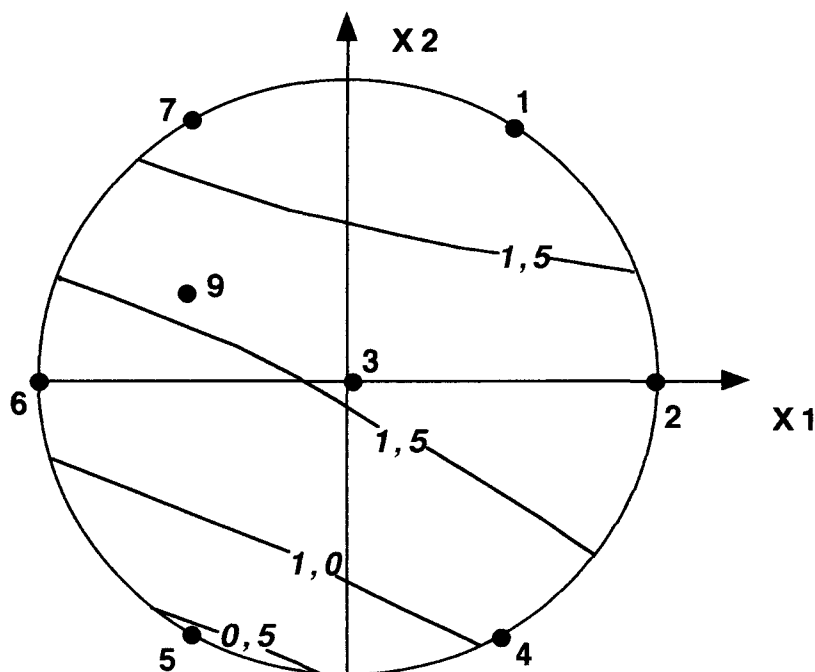


Figure 41 : Courbes d'isoréponses correspondant à la concentration maximale de citronellol oxydable à 95%.

On constate qu'une large zone située à proximité des points 2, 3 et 9 permet l'oxydation "complète" d'une concentration très élevée ( $>1,5$  mol/kg) de citronellol. Néanmoins, tous les points appartenant à ce domaine ne présentent pas le même intérêt pratique. Ainsi, le point 2 contient peu de molybdate et nécessite presque 14 h de réaction tandis que, pour le point 7, la réaction est terminée après un temps deux fois plus court.

Par conséquent, dans un deuxième temps, nous avons pris en compte le facteur "temps de réaction" en calculant les désirs individuels  $d_1$ ,  $d_2$  et  $d_3$  pour chaque microémulsion située à proximité de la frontière du domaine monophasique de la figure 32 (triangles). Puis, la désirabilité globale  $D = \sqrt[3]{d_1 d_2 d_3}$  est calculée et représentée graphiquement en fonction de la concentration en citronellol (fig. 42).

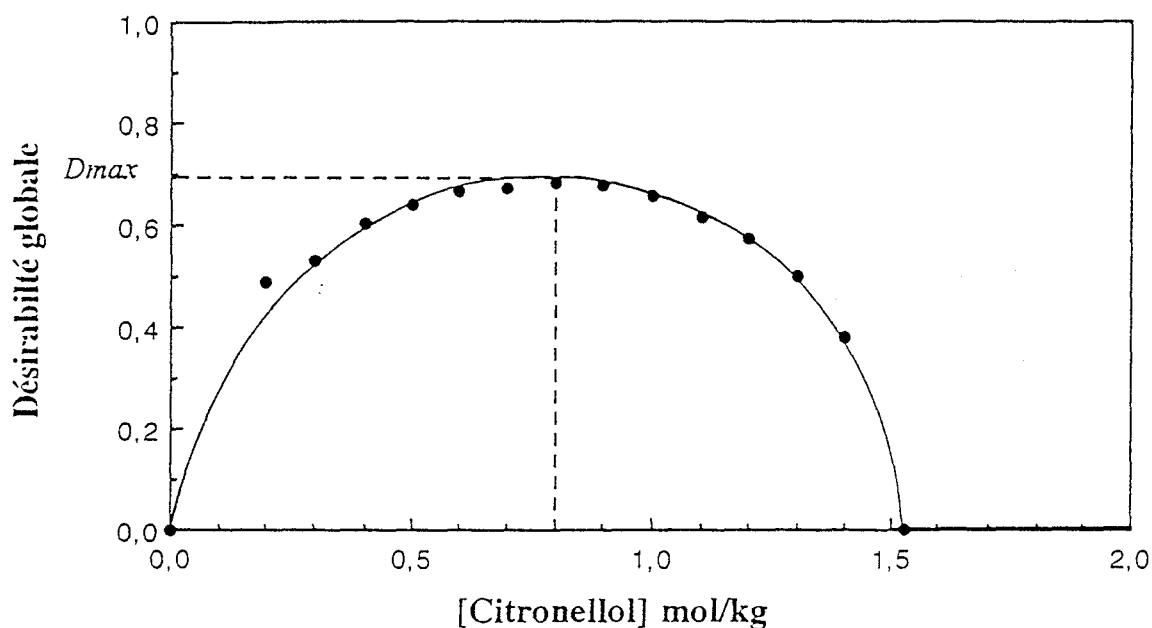


Figure 42 : Valeurs de la désirabilité globale pour la microémulsion N°3 en fonction de la concentration en citronellol (Points situés à proximité de la frontière supérieure du domaine de microémulsion).

La valeur maximale obtenue,  $D_{\max}$ , correspond au meilleur compromis possible pour le point du simplexe considéré. La même opération est effectuée pour tous les points du simplexe et les différentes valeurs de  $D_{\max}$  reportés dans le tableau 9 constituent le critère sur lequel nous nous sommes appuyés pour faire progresser le simplexe.

La zone optimale, pour la désirabilité globale, est localisée entre les points 3, 6, 7 et 8 du simplexe qui présentent des valeurs de  $D_{\max}$  très proches (entre 0,68 et 0,7). Pour confirmer l'intérêt de cette zone, nous avons étudié le point 9 situé au centre de gravité du triangle 3, 6, 7. La valeur de  $D_{\max}$  est encore un peu plus élevée (0,71). Puis, en partant de ce point, nous sommes sortis du diagramme pseudo-ternaire défini par le rapport BuOH / SDS = 0,75 (fig. 15) et nous avons construit les points 10 et 11 situés respectivement dans les diagrammes correspondants aux rapports BuOH / SDS = 1 ou 0,5. Les résultats expérimentaux reportés dans les tableaux 8 et 9 permettent de constater que l'augmentation de la proportion du tensioactif SDS (point 11) permet d'oxyder des concentrations très élevées de citronellol en un temps plus bref. La désirabilité globale maximale est donc supérieure à toutes celles obtenues antérieurement.

Au regard de ces critères d'optimisation pris en considération, le point 11 semble donc le meilleur. Cependant d'autres éléments secondaires tels que le coût du SDS et la facilité de récupération des produits d'oxydation nous incitent à préférer le point 9 qui fournit des résultats presque aussi bons ( $D_{\max} = 0,71$ ) avec une quantité de SDS sensiblement plus faible. Une expérience préparative menée jusqu'à son terme dans ces conditions  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / SDS / BuOH / Eau = 66,2 / 13,1 / 9,8 / 10,9 nous a effectivement permis d'oxyder

"complètement" une concentration égale à 1,5 mol/kg de citronellol en 5 heures alors qu'une optimisation réalisée par tâtonnement, du milieu réactionnel n'avait permis l'oxydation que de 0,29 mol/kg de citronellol en 1h40.

N°	[citro] mol/kg	[MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] mol/kg	[eau] mol/kg	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>3</sub>	D <sub>max</sub>
1	0,3	0,018	3,5	1	0,15	0,65	0,46
2	0,5	0,029	5,2	1	0,25	0,65	0,55
3	0,8	0,058	11,1	1	0,40	0,80	0,68
4	0,8	0,053	6,6	1	0,40	0,76	0,67
5	0,5	0,073	3,6	1	0,25	1,00	0,63
6	0,8	0,059	8,8	1	0,40	0,81	0,69
7	0,9	0,060	15,2	1	0,45	0,76	0,70
8	0,9	0,060	13,3	1	0,45	0,76	0,70
9	1,0	0,063	12,0	1	0,50	0,73	0,71
10	0,7	0,044	11,6	1	0,34	0,72	0,63
11	1,1	0,083	9,7	1	0,55	0,80	0,76

Tableau 9 : Valeurs des désirs pour la composition optimale trouvée pour chaque microémulsion du simplex de la figure 31.



PARTIE  
EXPERIMENTALE  
DU CHAPITRE I

## I Diagrammes de phases pseudo-ternaires

Pour un rapport fixé  $R = \text{BuOH} / \text{SDS}$ , le diagramme pseudo-ternaire Eau / Dichlorométhane / (SDS + BuOH) est parcouru en partant d'une série de mélanges de SDS, de butanol et de dichlorométhane auxquels est ajoutée progressivement une solution aqueuse de molybdate de sodium : dans un erlenmeyer, on introduit successivement le tensioactif (SDS), le cotensioactif (butanol) et le dichlorométhane. La suspension obtenue est maintenue à  $20^\circ\text{C} \pm 0,1$  et additionnée d'une solution aqueuse de molybdate de sodium par fraction de 0,2 ml. Après chaque addition, la solution est vigoureusement agitée et observée à l'oeil nu. C'est la transparence succédant spontanément à une émulsion blanchâtre qui délimite le début de domaine de microémulsion et un trouble persistant suivi d'une démixtion qui désigne la fin du domaine. Les résultats sont représentés sous la forme d'un diagramme pseudo-ternaire, en reportant la fraction pondérale de chaque constituant.

Deux systèmes différents ont été étudiés  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 / \text{BuOH} / \text{SDS} / \text{Eau} (+ \text{MoO}_4^{2-})$  et Cyclohexane / SDS / BuOH / Eau (+  $\text{MoO}_4^{2-}$ ).

Les contraintes fixées au départ sont :

- la masse de SDS + BuOH +  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ou Cyclohexane
- le rapport massique  $R = \text{BuOH} / \text{SDS}$ .

### Résultats

#### I.1- Système $\text{CH}_2\text{Cl}_2 / \text{SDS} / \text{BuOH} / \text{Eau} (+ \text{MoO}_4^{2-})$

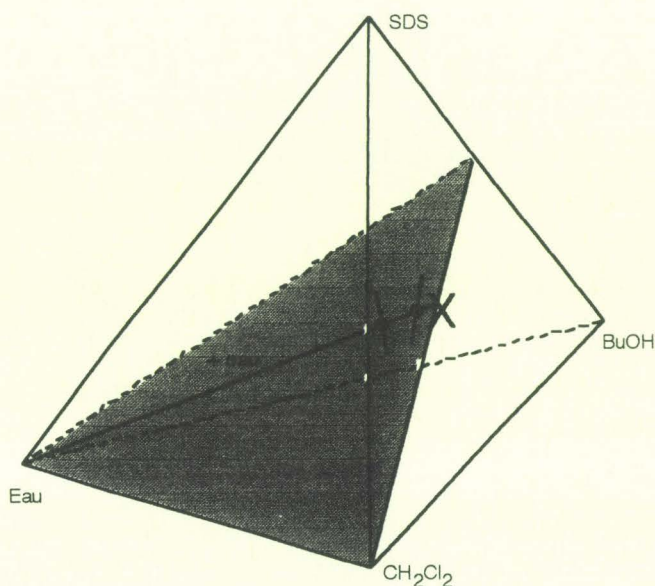


Figure 12 : Coupe du diagramme quaternaire Eau / Dodécylsulfate de sodium / Butanol / Dichlorométhane avec le rapport  $\text{BuOH} / \text{SDS} = R$  (en grisé). X : point de départ. O : Début du domaine de microémulsion. ● : fin du domaine de microémulsion.

**Tableau 10: Rapport R = 1**

Rapport solvant / TA	Masse du solvant en g	Masse du TA en g	Masse du CTA en g	Concentration en molybdate ( mol / l ) dans l'eau		
				0 M	0,4 M	0,8 M
				Limites du domaine en eau (en %)		
0	0	3,120	3,120	23 -100	30,8 - 100	
10 / 90	0,625	2,812	2,812	19,3 -100	23,5 - 100	
15 / 85	0,976	2,762	2,762		21,7 - 54,5	
20 / 80	1,250	2,500	2,500	13,8 -100	18,7 - 44,4	
25 / 75	1,626	2,437	2,437		18,7 - 36,9	
30 / 70	1,875	2,187	2,187	12,6 -100	16,7 - 27,0	
40 / 60	2,500	1,875	1,875	9,7 - 100	14,5 - 23,5	
50 / 50	3,130	1,587	1,587	8,1 - 79,9	12,6 - 19,3	
60 / 40	7,500	2,500	2,500	5,7 -46,3		12,6 - 16,1
63 / 37	8,530	1,990	1,990		8,1 - 19,3	
70 / 30	8,75	1,875	1,875	4,6 - 29,0	5,3 - 18,3	8,7 - 11,3
75 / 25	9,376	1,562	1,562		4,6 - 22,7	
80 / 20	10,000	1,250	1,250	3,8 - 6,0	3,9 - 31,7	3,1 - 9,0
81 / 19	10,120	1,190	1,190	3,1 - 4,9		
82 / 18	10,250	1,125	1,125	3,1 - 3,8		
82,5/17,5	10,310	1,094	1,094		3,1 - 28,6	3,8 - 12,6
85 / 15	10,626	0,937	0,937		3,1 - 8,8	3,1 - 13,8
86 / 14	10,75	0,875	0,875		3,1 - 7,1	3,1 - 15,0
88 / 12	11,000	0,750	0,750		2,3 - 4,6	3,8 - 8,8
89 / 11	11,126	0,687	0,687		2,3 - 3,9	
90 / 10	11,250	0,625	0,625	/		1,6 - 3,1
100	12,500	0	0	/		

**Tableau 11 : Rapport R = 0,75**

Rapport solvant / TA	Masse du solvant en g	Masse du TA en g	Masse du CTA en g	Concentration en molybdate ( mol / l ) dans l'eau		
				0 M	0,4 M	0,8 M
				Limites du domaine en eau (en %)		
60 / 40	7,500	2,143	2,857	7,4 - 15,5	7,4 - 30,9	12,6 - 14,4
65 / 35	8,125	1,875	2,500		7,4 - 30,5	11,3 - 13,8
70 / 30	8,750	1,607	2,143	6 - 10,7	6 - 34,5	10,1 - 11,3
72,5/27,5	9,062	1,474	1,964		5,3 - 39,9	7,4 - 13,2
75 / 25	9,375	1,339	1,786	5,3 - 8,1	5,3 - 27,3	6,7 - 14,4
77,5/22,5	9,687	1,205	1,607			5,6 - 16,7
80 / 20	10,000	1,071	1,428	3,5 - 6,0	4,6 - 8,1	4,9 - 19,9
82 / 18	10,250	0,964	1,286	3,1 - 4,9		3,8 - 17,2
85 / 15	10,625	0,804	1,071	3,1 - 3,8	3,8 - 6,7	3,8 - 12,0
90 / 10	11,250	0,536	0,714		3,1 - 3,8	3,1 - 3,8

Tableau 13 : Rapport R = 2

Rapport solvant / TA	Masse du solvant en g	Masse du TA en g	Masse du CTA en g	Concentration du molybdate ( mol / l ) dans l'eau					
				0 M	0,1 M	0,2 M	0,3 M	0,4 M	
				Limites du domaine en eau (en %)					
10 / 90	0,20	0,60	1,20	23,0 - 100					
20 / 80	0,40	0,55	1,07	21,9 - 100					
30 / 70	0,60	0,47	0,93	19,2 - 100					
40 / 60	0,80	0,40	0,80	15,5 - 72,1					
50 / 50	1,00	0,33	0,67	12,3 - 57,0					
60 / 40	1,20	0,27	0,53	7,8 - 41,1					
70 / 30	65,60	9,38	18,73	5,4 - 25,2					
73 / 27	68,40	8,43	16,87		5,4 - 13,0				
75 / 25	70,27	7,81	15,68		5,1 - 16,9				
77 / 23	72,15	7,18	14,37		4,6 - 15,7				
78 / 22	73,09	6,87	13,74			5,1 - 6,0			
79 / 21	74,02	6,56	13,20	4,2 - 15,5	4,1 - 11,8	4,4 - 8,3			
81 / 19	76,83	5,62	13,90	3,6 - 11,8	3,7 - 13,0	3,8 - 10,9			
83 / 17	78,71	5,00	12,35	3,2 - 10,6	3,3 - 10,9	3,4 - 11,8	5,0 - 5,5		
84 / 16	80,58	4,37	8,74				4,0 - 7,0		
85 / 15	79,65	4,68	9,37	3 - 8,3	2,7 - 9,6	3,1 - 12,6	3,2 - 9,2	4,7 - 5,01	
86 / 14	81,52	4,06	8,12		2,7 - 4,6	2,7 - 8,3	3,1 - 6,9	3,6 - 6,0	
87 / 13	82,45	3,75	7,50	2,7 - 5,1	2,5 - 4,1	2,6 - 5,1	3,1 - 5,1	3,1 - 5,1	
88 / 12	83,39	3,43	6,87	2,3 - 4,1	2,4 - 3,1	2,5 - 3,1	2,9 - 3,1	2,6 - 4,1	

I.2- Système Cyclohexane / SDS / BuOH / Eau ( + MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> )

Tableau 14 : Rapport R = 0,75

Rapport solvant / TA	Masse du solvant en g	Masse du TA en g	Masse du CTA en g	Concentration ( mol / l ) dans l'eau			
				0 M	0,4 M	0,8 M	1 M
				Limites du domaine en eau (en %)			
50 / 50	6,250	3,571	2,678		9,4 - 17,2		
55 / 45	6,875	3,214	2,411		8,8 - 33,1		
60 / 40	7,500	2,857	2,143	7,4 - 13,2	8,1 - 24,7	9,4 - 34,2	12,6 - 22,8
65 / 35	8,125	2,500	1,875		6,4 - 17,9		
70 / 30	8,750	2,143	1,607	6,0 - 9,4	6,0 - 12,6	6,7 - 32,8	8,7 - 22,8
75 / 25	9,375	1,786	1,339	4,9 - 6,7	5,3 - 8,1		6,7 - 22,4
80 / 20	10,000	1,428	1,071	3,5 - 4,2	4,6 - 6,7	5,3 - 42,9	5,3 - 21,9
82 / 18	10,250	1,286	0,964			4,9 - 35,1	
85 / 15	10,625	1,071	0,804			4,6 - 25,1	3,1 - 26,9
87 / 13	10,875	0,928	0,696				10,7 - 32,4
90 / 10	11,250	0,714	0,536		2,34	2,72	0,4

**Tableau 15 : Rapport  $R = 1$** 

				Concentration en molybdate ( mol / l ) dans l'eau		
				0 M	0,4 M	0,8 M
Rapport solvant / TA	Masse du solvant en g	Masse du TA en g	Masse du CTA en g	Limites du domaine en eau (en %)		
60 / 40	3,750	1,250	1,250	6 - 20,4	7,4 - 41,3	10,4 - 12,6
65 / 35	8,126	2,187	2,187		6,0 - 50,0	9,4 - 15,0
70 / 30	8,750	1,875	1,875	4,6 - 12,6	5,3 - 54,5	7,4 - 16,7
75 / 25	9,376	1,562	1,562		4,6 - 37,5	5,7 - 17,8
80 / 20	10,000	1,250	1,250	3,8 - 6,0	3,5 - 19,3	4,56 - 18,8
85 / 15	10,626	0,937	0,937	2,7 - 3,5	2,7 - 4,6	3,8 - 26,2
90 / 10	11,25	0,625	0,625		/	3,8 - 14,9
95 / 15	11,876	0,312	0,312			/

## II Influence de l'addition d'électrolytes

Le protocole expérimental est le même que précédemment sauf que nous partons de deux solutions initiales :

- L'une se composant d'un mélange de surfactants et de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (dans un rapport de 50, 60, 70, 80 et 90% en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / mélange de surfactants) auquel nous ajoutons la solution aqueuse contenant les électrolytes.

- l'autre contenant les surfactants, l'eau et les électrolytes (dans un rapport de 50, 60, 70, 80 et 90% en eau / mélange de surfactants) à laquelle nous additionnons du dichlorométhane.

Après chaque de dichlorométhane ou de la solution aqueuse, nous observons l'aspect de la solution et notons le type de Winsor obtenu.

Les contraintes fixées au départ sont :

- $\text{CTA} / \text{TA} = 2$  (rapport massique)
- $m_{\text{SDS}} + m_{\text{BuOH}} + m_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} = m_{\text{T}} = 2 \text{ g}$

**Tableau 16**

N° tube	Rapport $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ / SDS + BuOH ou eau / SDS + BuOH	Masse du SDS en g	Masse du BuOH en g	Masse du $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ou d'eau en g
1	50 / 50	0,333	0,667	1,0
2	60 / 40	0,267	0,533	1,2
3	70 / 30	0,200	0,400	1,4
4	80 / 20	0,133	0,267	1,6
5	90 / 10	0,067	0,133	1,8

## Résultats

### Cas du NaCl

- Mélange de surfactants et dichlorométhane

Tableau 17

% H <sub>2</sub> O	Masse de l'eau en g	Numéro du tube				
		1	2	3	4	5
0	0	non soluble	non soluble	non soluble	non soluble	non soluble
10	0,222	1 phase	1 phase	1 phase	1 phase	Winsor I
20	0,500	1 phase	Winsor II	Winsor II	1 phase	Winsor I
30	0,857	Winsor II	Winsor II	Winsor II	Winsor I	Winsor I
40	1,333	Winsor II	Winsor II	Winsor III	Winsor I	Winsor I
50	2,000	Winsor II	Winsor II	Winsor II	Winsor I	Winsor I
60	3,000	Winsor II	Winsor II	Winsor II	Winsor I	Winsor I
70	4,667	Winsor II	Winsor II	Winsor I	Winsor I	Winsor I
80	8,000	Winsor II	Winsor II	Winsor I	Winsor I	Winsor I
90	18,000	1 phase	1 phase	Winsor I	Winsor I	Winsor I

- Mélange de surfactants et d'eau

Tableau 18

% CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Masse de CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> en g	Numéro du tube				
		1	2	3	4	5
0	0	1 phase	1 phase	1 phase	1 phase	1 phase
10	0,222	μémulsion	μémulsion	μémulsion	μémulsion	μémulsion
20	0,500	1 phase	Winsor II	Winsor II	Winsor II	Winsor I
30	0,857	Winsor II	Winsor II	Winsor II	Winsor II	Winsor I
40	1,333	Winsor II	Winsor II	Winsor III	Winsor III	Winsor I
50	2,000	Winsor II	1 phase	Winsor I	Winsor I	Winsor I
60	3,000	1 phase	1 phase	Winsor I	Winsor I	Winsor I
70	4,667	1 phase	Winsor I	Winsor I	Winsor I	Winsor I
80	8,000	Winsor I	Winsor I	Winsor I	Winsor I	Winsor I
90	18,000	Winsor I	Winsor I	Winsor I	Winsor I	Winsor I

**Cas du  $\text{MoO}_4^{2-}$**

- Mélange de surfactants et dichlorométhane

**Tableau 19**

% H <sub>2</sub> O	Masse de l'eau en g	Numéro du tube				
		1	2	3	4	5
0	0	non soluble	non soluble	non soluble	non soluble	non soluble
10	0,222	μémulsion	μémulsion	μémulsion	μémulsion	Winsor I
20	0,500	μémulsion	μémulsion	μémulsion	Winsor I	Winsor I
30	0,857	gel	μémulsion	μémulsion	Winsor I	Winsor I
40	1,333	Winsor II	μémulsion	Winsor I	Winsor I	Winsor I
50	2,000	Winsor II	μémulsion	Winsor I	Winsor I	Winsor I
60	3,000	Winsor II	Winsor I	Winsor I	Winsor I	Winsor I
70	4,667	1 phase	Winsor I	Winsor I	Winsor I	Winsor I
80	8,000	μémulsion	Winsor I	Winsor I	Winsor I	Winsor I
90	18,000	μémulsion	Winsor I	Winsor I	Winsor I	Winsor I

- Mélange de surfactants et d'eau

**Tableau 20**

% CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Masse de CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> en g	Numéro du tube				
		1	2	3	4	5
0	0	1 phase	1 phase	1 phase	1 phase	1 phase
10	0,222	μémulsion	μémulsion	Winsor I	μémulsion	μémulsion
20	0,500	Winsor I	Winsor II	Winsor II	μémulsion	Winsor I
30	0,857	Winsor II	Winsor II	Winsor II	Winsor I	Winsor I
40	1,333	μémulsion	μémulsion	Winsor I	Winsor I	Winsor I
50	2,000	μémulsion	Winsor I	Winsor I	Winsor I	Winsor I
60	3,000	Winsor I	Winsor I	Winsor I	Winsor I	Winsor I
70	4,667	Winsor I	Winsor I	Winsor I	Winsor I	Winsor I
80	8,000	Winsor I	Winsor I	Winsor I	Winsor I	Winsor I
90	18,000	Winsor I	Winsor I	Winsor I	Winsor I	Winsor I

## II Influence des différents facteurs sur le domaine de microémulsion par un plan d'expérimentation

Pour tous les points du plan d'expérimentation, le domaine de microémulsion est localisé en partant de mélanges de SDS, de cotensioactif, de citronellole et de dichlorométhane auxquels on ajoute une solution aqueuse de molybdate de sodium ( $2 \cdot 10^{-1} M$ ) : dans un erlenmeyer, on introduit successivement le tensioactif (SDS), le cotensioactif (BuOH ou PrOH), le citronellole et le dichlorométhane. La suspension obtenue est maintenue à température constante à l'aide d'un bain thermostaté et aditionnée d'une solution aqueuse de molybdate de sodium par fraction de 0,2 ml. Après chaque addition, la solution est vigoureusement agitée et observée à l'oeil nu. C'est la transparence succédant à une émulsion blanchâtre qui délimite le début de la microémulsion et un trouble persistant suivi d'une démixtion qui désigne la fin du domaine.

N° exp	Temp ( °C )	nature du CTA	masse du CTA(g)	masse du SDS(g)	masse du citro(g)	masse du solv(g)	limites du domaine (ml)
1	20	BuOH	12,73	7,273	0	80	9,4 - 20
2	30	PrOH	12,73	7,273	0	80	4-19,5 / 3-18,5
3	20	PrOH	13,846	6,1538	0	80	0
4	30	BuOH	13,846	6,1538	0	80	5,0 - 6,5
5	20	PrOH	12,73	7,273	1,5627	80	3,0 - 19,5
6	30	BuOH	12,73	7,273	1,5627	80	2,5 - 23,5
7	20	BuOH	13,846	6,1538	1,5627	80	2,5 - 10
8	30	PrOH	13,846	6,1538	1,5627	85	4,0 - 6,5
9	20	PrOH	9,5455	5,4545	0	85	3,5 - 10
10	30	BuOH	9,5455	5,4545	0	85	2-9 / 2,5-11
11	20	BuOH	10,3846	4,6154	0	85	2,9 - 11
12	30	PrOH	10,3846	4,6154	0	85	2,9 - 10,5
13	20	BuOH	9,5455	5,4545	1,5627	85	2,0 - 11
14	30	PrOH	9,5455	5,4545	1,5627	85	1,8 - 11,5
15	20	PrOH	10,3846	4,6154	1,5627	85	1,8 - 11
16	30	BuOH	10,3846	4,6154	1,5627	85	1,3 - 13
0	25	BuOH+PrOH	11,67	5,833	0,7815	82,5	2-14,5 / 2-15

Tableau 4 : Plan d'expérimentation  $2^{5-1}$  et résultats expérimentaux pour les limites du domaine.

## III Diagrammes Molybdate / Citronellole

Dans un tube SVL en verre à bouchon vissé, on prépare une solution aqueuse de molybdate de sodium (entre 0 et 500 mg) et on lui ajoute les autres réactifs dans l'ordre



suivant : le tensioactif (SDS), le cotensioactif (BuOH) et le dichlorométhane ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Le poids total de cette solution est de 20 g sans compter le molybdate. Du citronellol est ajouté graduellement par pesée à ce mélange maintenu sous vive agitation et à  $20^\circ\text{C} \pm 0,1$  jusqu'à l'obtention de la microémulsion (solution transparente) et / ou de la démixtion (voir la ligne fléchée de la figure 32). Cette manipulation est réalisée pour des masses croissantes de molybdate. Dans un deuxième temps, on prépare plusieurs microémulsions localisées à proximité de la frontière supérieure (triangles de la figure 32) auxquelles on additionne de l'eau jusqu'à provoquer la démixtion de façon à en déduire la concentration maximale d'eau susceptible d'être dissoute dans la microémulsion.

Ces manipulations sont effectuées pour chaque composition des microémulsions étudiées pour l'optimisation à l'aide du simplex.

N°	% $\text{CH}_2\text{Cl}_2$	% SDS	% BuOH	% Eau	$m_{\text{CH}_2\text{Cl}_2}$ en g	$m_{\text{SDS}}$ en g	$m_{\text{BuOH}}$ en g	$m_{\text{Eau}}$ en g
1	68,9	14,7	11,0	5,4	13,78	2,94	2,20	1,08
2	73,0	12,3	9,3	5,4	14,60	2,46	1,86	1,08
3	68,9	12,3	9,3	9,5	13,78	2,46	1,86	1,90
4	73,0	10,0	7,5	9,5	14,60	2,00	1,50	1,90
5	68,9	10,0	7,5	13,6	13,78	2,00	1,50	2,72
6	64,8	12,3	9,3	13,6	12,96	2,46	1,86	2,72
7	64,8	14,7	11,0	9,5	12,96	2,94	2,20	1,90
8	60,7	14,7	11,0	13,6	12,14	2,94	2,20	2,72
9	66,2	13,1	9,8	10,9	13,24	2,62	1,96	2,18
10	66,2	11,4	11,5	10,9	13,24	2,28	2,30	2,18
11	66,2	15,3	7,6	10,9	13,24	3,06	1,52	2,18

Tableau 21 : Composition des microémulsions étudiées pour l'optimisation à l'aide du simplex.

**1- Point 1 :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / SDS + BuOH / Eau 68,9 / 25,7 / 5,4**

[ $\text{MoO}_4^{2-}$ ] mol/kg	Début de la microémulsion	Limite de démixtion	Volume d'eau maximal admissible		
	[Citronellol] mol/kg		[Citronellol] mol/kg	Volume d'eau en ml	[Eau] mol/kg
0,000	0,079	1,590			
0,012	0,000	1,090	0,642	1,86	5,16
0,022		0,234	0,163	1,15	3,19
0,005			1,026	2,56	7,11
0,016			0,386	1,38	3,83

Tableau 22 : Limites du domaine de microémulsion. Volume maximum d'eau solubilisable pour chaque microémulsion localisées à proximité de la frontière supérieure.

2- Point 2 :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / SDS + BuOH / Eau

73,0 / 21,6 / 5,4

	Début de la microémulsion	Limite de démixtion	Volume d'eau maximal admissible		
[MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] mol/kg	[Citronellol] mol/kg		[Citronellol] mol/kg	Volume d'eau en ml	[Eau] mol/kg
0,030	0,058	1,950			
0,020	0,154	3,463			
0,000	0,526				
0,040		0,021			
0,031			0,513	1,94	5,38
0,032			0,239	0,82	2,28
0,029			0,470	1,53	4,62
0,029			0,640	2,27	6,31
0,028			0,836	2,83	7,86
0,026			1,509	4,32	11,96
0,024			2,000	4,00	11,11

Tableau 23: Limites du domaine de microémulsion. Volume maximum d'eau solubilisable pour chaque microémulsion localisées à proximité de la frontière supérieure.

3- Point 3 :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / SDS + BuOH / Eau

68,9 / 21,6 / 9,5

	Début de la microémulsion	Limite de démixtion	Volume d'eau maximal admissible		
[MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] mol/kg	[Citronellol] mol/kg		[Citronellol] mol/kg	Volume d'eau en ml	[Eau] mol/kg
0,000	0,861				
0,019	0,256	3,230			
0,038	0,000	1,639			
0,047		1,061			
0,057		0,830	0,654	4,00	11,10
0,077		0,390	0,248	3,60	10,00
0,095		0,133			
0,062			0,544	4,00	11,11
0,040			1,216	3,80	10,55
0,052			0,831	4,00	11,11
0,035			1,511	3,76	10,02

Tableau 24 : Limites du domaine de microémulsion. Volume maximum d'eau solubilisable pour chaque microémulsion localisées à proximité de la frontière supérieure.

4- Point 4 :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / SDS + BuOH / Eau

73,0 / 17,5 / 9,5

[MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] mol/kg	Début de la microémulsion	Limite de démixtion	Volume d'eau maximal admissible		
	[Citronellol] mol/kg		[Citronellol] mol/kg	Volume d'eau en ml	[Eau] mol/kg
0,019	0,764	2,685	2,575	0,2	0,55
0,038	0,419	1,400	1,119	2,2	6,11
0,056	0,208	0,788	0,703	2,4	6,67
0,074	0,000				
0,076		0,362	0,292	1,4	3,89
0,095		0,153	0,127	1,4	3,89

Tableau 25 : Limites du domaine de microémulsion. Volume maximum d'eau solubilisable pour chaque microémulsion localisées à proximité de la frontière supérieure.

5- Point 5 :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / SDS + BuOH / Eau

68,9 / 17,5 / 13,5

[MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] mol/kg	Début de la microémulsion	Limite de démixtion	Volume d'eau maximal admissible		
	[Citronellol] mol/kg		[Citronellol] mol/kg	Volume d'eau en ml	[Eau] mol/kg
0,05	0,338	0,856			
0,06	0,255	0,698			
0,08	0,077	0,417			
0,02	0,924	2,078			
0,0868			0,199	1,88	4,103
0,048			0,735	1,43	3,970
0,041			0,863	1,28	3,550
0,035			1,059	0,88	2,440

Tableau 26 : Limites du domaine de microémulsion. Volume maximum d'eau solubilisable pour chaque microémulsion localisées à proximité de la frontière supérieure.

6- Point 6 :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / SDS + BuOH / Eau

64,8 / 21,6 / 13,6

[MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] mol/kg	Début de la microémulsion	Limite de démixtion	Volume d'eau maximal admissible		
	[Citronellol] mol/kg		[Citronellol] mol/kg	Volume d'eau en ml	[Eau] mol/kg
0,039	0,261	1,329	1,180	2,74	7,61
0,060	0,093	0,789	0,673	3,73	10,36
0,080	0,000	0,440	0,323	2,76	7,68
0,020	0,654	2,555			
0,067			0,512	3,72	10,35
0,047			0,992	3,11	8,63
0,03			1,6	1,83	5,09

Tableau 27 : Limites du domaine de microémulsion. Volume maximum d'eau solubilisable pour chaque microémulsion localisées à proximité de la frontière supérieure.

7- Point 7 :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / SDS + BuOH / Eau

64,8 / 25,7 / 9,5

[MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] mol/kg	Début de la microémulsion	Limite de démixtion	Volume d'eau maximal admissible		
	[Citronellol] mol/kg		[Citronellol] mol/kg	Volume d'eau en ml	[Eau] mol/kg
0,020	0,000	3,685			
0,000	0,537				
0,011	0,316				
0,040		1,83			
0,062		0,855	0,545	5,76	16,00
0,080		0,397			
0,057			0,702	5,71	15,86
0,044			1,204	4,9	13,61
0,077			0,162	4,85	13,47
0,036			1,710	2,02	5,61

Tableau 28 : Limites du domaine de microémulsion. Volume maximum d'eau solubilisable pour chaque microémulsion localisées à proximité de la frontière supérieure.

8- Point 8 :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / SDS + BuOH / Eau

60,7 / 25,7 / 13,6

[MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] mol/kg	Début de la microémulsion	Limite de démixtion	Volume d'eau maximal admissible		
	[Citronellol] mol/kg		[Citronellol] mol/kg	Volume d'eau en ml	[Eau] mol/kg
0,043	0,000	1,500	1,249	1,51	4,21
0,021	0,248	3,500			
0,000	0,858				
0,062		0,863			
0,083		0,386	0,259	5,80	16,12
0,98		0,191			
0,067			0,486	5,32	14,79
0,046			1,025	3,69	10,26

Tableau 29 : Limites du domaine de microémulsion. Volume maximum d'eau solubilisable pour chaque microémulsion localisées à proximité de la frontière supérieure.

9- Point 9 :  $CH_2Cl_2$  / SDS + BuOH / Eau

66,2 / 22,9 / 10,9

[MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] mol/kg	Début de la microémulsion	Limite de démixtion	Volume d'eau maximal admissible		
	[Citronellol] mol/kg		[Citronellol] mol/kg	Volume d'eau en ml	[Eau] mol/kg
0,041	0,150	1,581			
0,064	0,037	0,870			
0,079	0,000	0,464			
0,021	0,599	3,489			
0,000	1,736				
0,052			0,799	3,90	10,84
0,048			1,057	4,41	12,25
0,026			2,06	2,04	5,66
0,035			1,52	4,32	12,01

Tableau 30 : Limites du domaine de microémulsion. Volume maximum d'eau solubilisable pour chaque microémulsion localisées à proximité de la frontière supérieure.

10- Point 10:  $CH_2Cl_2$  / SDS + BuOH / Eau

66,2 / 22,9 / 10,9

[MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] mol/kg	Début de la microémulsion	Limite de démixtion	Volume d'eau maximal admissible		
	[Citronellol] mol/kg		[Citronellol] mol/kg	Volume d'eau en ml	[Eau] mol/kg
0,041	0,000	0,794	0,610	4,50	12,51
0,062		0,252			
0,072		0,055			
0,022	0,073	2,001			
0,000	0,514				
0,048			0,352	5,45	15,15
0,031			0,930	3,85	10,69
0,035			0,769	4,27	11,85
0,044			0,481	4,73	13,14
0,027			1,121	3,01	8,35

Tableau 31 : Limites du domaine de microémulsion. Volume maximum d'eau solubilisable pour chaque microémulsion localisées à proximité de la frontière supérieure.

[MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] mol/kg	Début de la microémulsion		Limite de démixtion		
	[Citronellol] mol/kg	[Citronellol] mol/kg	VOLUME d'eau maximal admissible	[Eau] mol/kg	
0,062	0,739	1,512			
0,083	0,472	1,003			
0,022	1,311				
0,102	0,289	0,756			
0,000	1,960				
0,070			1,056	3,59	9,98
0,053			1,564	2,27	6,30
0,065			1,158	3,30	9,16
0,580			1,388	2,83	7,87
0,085			0,767	3,00	8,33
0,078			0,895	3,28	9,12

Tableau 32 : Limites du domaine de microémulsion. Volume maximum d'eau solubilisable pour chaque microémulsion localisées à proximité de la frontière supérieure.

## SECOND CHAPITRE

Peroxydation de composés  
organiques par le source  
chimique d'oxygène singulet



## II- PEROXYDATION DE COMPOSES ORGANIQUES PAR LA SOURCE CHIMIQUE D'OXYGENE SINGULET $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{MoO}_4^{2-}$ .

### A- Introduction

#### a- Description de l'oxygène singulet

L'oxygène fondamental est diradicalaire<sup>78</sup>, cette structure électroniquement rare résulte de l'existence d'une HOMO  $\pi^*$  dégénérée contenant deux électrons. Les forces de répulsions électrostatiques s'exerçant entre ces deux électrons et leur couplage conduisent à un état fondamental triplet  ${}^3\text{O}_2$  ( ${}^3\Sigma_g^-$ ), pour lequel chaque électron se trouve dans une orbitale différente avec des spins parallèles (Règle de Hund).

Les deux états électroniquement excités les plus bas en énergie correspondent à un simple réarrangement des électrons dans les orbitales  $\pi^*$ . Le premier état excité ( ${}^1\Delta_g$ ) est le plus important pour les processus photodynamiques et photobiologiques. Il possède deux électrons appariés dans la même orbitale, c'est donc un état singulet.

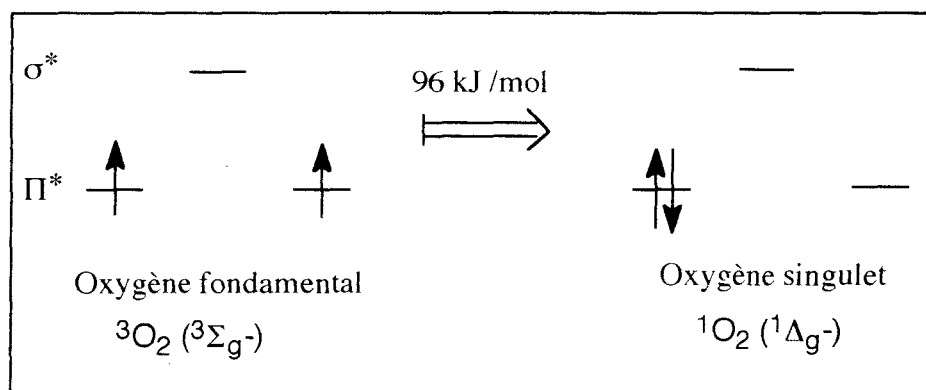


Figure 43 : Schéma simplifié du diagramme des orbitales moléculaires de l'oxygène.

Cette description simplifiée de la structure électronique de l'oxygène singulet permet de rendre compte de ses principales propriétés.

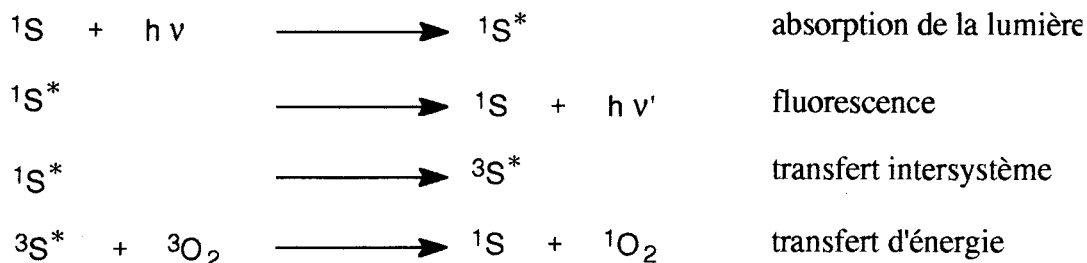
#### - transition électronique interdite

La transition électronique conduisant à l'oxygène singulet par inversion de spin et appariement dans la même orbitale est hautement interdite selon les règles de la spectroscopie. L'excitation directe de l'oxygène à l'état fondamental en oxygène singulet par un rayonnement électronique s'effectue donc avec un rendement quantique très faible.

La méthode habituelle de formation photochimique de l'oxygène singulet est indirecte et consiste en l'excitation d'un photosensibilisateur capable de subir un transfert intersystème efficace conduisant un état triplet excité  ${}^3\text{S}^*$  qui transfère son énergie à



l'oxygène à l'état fondamental selon un mécanisme autorisé au regard des règles de conservation de spin.



La caractérisation de l'oxygène singulet par son spectre d'émission est très difficile dans les milieux condensés car les processus de désactivation non radiatifs prédominent largement. En revanche, la méthode du piégeage chimique est plus précise et plus facile à mettre en oeuvre lorsqu'on cherche à doser l'oxygène singulet dans les milieux où sa concentration stationnaire est faible.

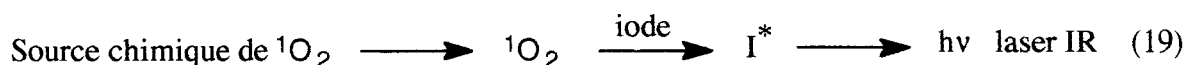
L'interdiction de la transition de  $^1O_2 \leftarrow ^3O_2$  confère à l'oxygène singulet une durée de vie exceptionnellement longue (45 min dans le vide et quelques microsecondes ou millisecondes dans les solvants)<sup>79</sup> qui lui permet de réagir chimiquement avec des molécules environnantes avant son retour à l'état fondamental.

*- faible énergie d'excitation*

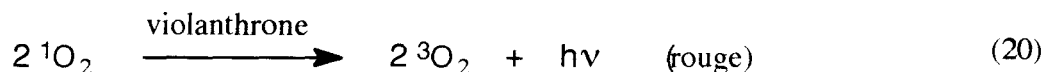
Habituellement, les transitions électroniques correspondent à la promotion d'un électron dans une orbitale moléculaire plus élevée et nécessitent un rayonnement électromagnétique situé dans la partie UV et plus rarement dans la partie visible du spectre électromagnétique. Ici le simple réarrangement des spins électroniques ne requière qu'une énergie faible (96 kJ) qui correspond à un rayonnement infrarouge.

En conséquence, de nombreux processus chimiques ou photochimiques sont susceptibles de libérer une énergie suffisante pour conduire à la formation d'oxygène singulet. Les processus de chimiexcitation de l'oxygène sont extrêmement variés et conduisent souvent à l'oxygène singulet avec des rendements élevés alors que les autres processus de chimiexcitation sont très rares et s'effectuent avec des rendements faibles.

En contre partie, l'utilisation de sources chimiques de l'oxygène singulet pour produire une luminescence ne conduit qu'à une émission dans l'IR. Ce procédé a cependant reçu une application dans le domaine militaire pour alimenter en énergie des lasers chimiques utilisant l'oxygène singulet comme espèce excitée et de l'iode pour favoriser le processus de désactivation radiative<sup>80</sup>.



Une émission lumineuse rouge peut être également obtenue avec un faible rendement lorsqu'on parvient à cumuler l'énergie d'excitation de deux molécules d'oxygène singulet.

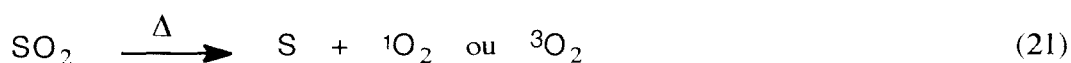


- *Appariement des électrons de l'oxygène singulet*

La plupart des molécules stables sont dans un état singulet. Lorsqu'elles réagissent avec une autre molécule ou lorsqu'elles subissent un clivage, elles conduisent à des produits qui doivent respecter la loi de conservation de spin total si la réaction est élémentaire (Règle de Wigner).

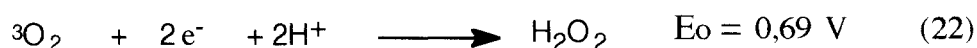
Ainsi la réaction avec  $^3\text{O}_2$  doit conduire à des espèces radicalaires hautes en énergie. Ceci explique la faible réactivité cinétique de l'oxygène malgré son potentiel d'oxydoréduction élevé. Toutefois, la réaction avec  $^3\text{O}_2$  avec les espèces radicalaires sont très rapides.

En revanche, l'oxygène singulet peut oxyder des molécules organiques en donnant un produit à l'état fondamental singulet. Ce phénomène cinétique, associé à un potentiel d'oxydoréduction encore accru par l'énergie d'excitation, rend compte de la réactivité élevée de l'oxygène singulet vis à vis des molécules riches en électrons. Corrélativement, le clivage thermique d'une molécule ou d'un ion  $\text{SO}_2$  conduit souvent à l'oxygène singulet si  $\text{SO}_2$  et S sont à l'état singulet bien que  $^3\text{O}_2$  soit plus facilement accessible d'un point de vue énergétique.



b- Réactivité

Depuis la première expérience de Fritzsche<sup>3</sup> en 1867 sur un composé aromatique polycyclique ( $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ ) tiré du goudron de houille, des milliers de molécules organiques ont été oxydées dans les laboratoires de recherches avec de l'oxygène singulet engendré chimiquement ou photochimiquement. L'oxygène singulet est à la fois plus sélectif et plus oxydant que l'oxygène fondamental  $^3\text{O}_2$  en raison de son énergie d'excitation<sup>16</sup>.

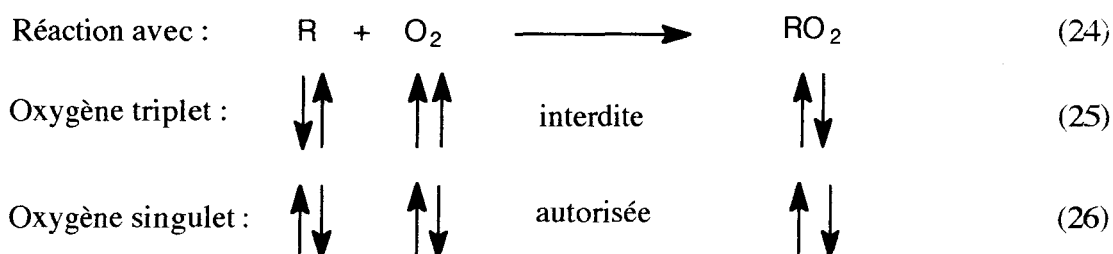


Connaissant le potentiel rédox standard associé au couple  $^3\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}_2$  ( $E_0 = 0,69\text{V}$ ), il est possible de calculer le potentiel standard associé à la réaction 23 :

$$E_0 = 0,69 + \frac{E(3\Sigma_g^- \leftarrow 1\Delta_g)}{nF} = 1,18 \text{ V}$$

où  $E(3\Sigma_g^- \leftarrow 1\Delta_g)$  est l'énergie nécessaire pour exciter l'état fondamental de l'oxygène à l'état excité (94 kJ),  $n = 2$  est le nombre d'électrons échangés dans la demi-réaction rédox,  $F$  est le Faraday (96500 C).

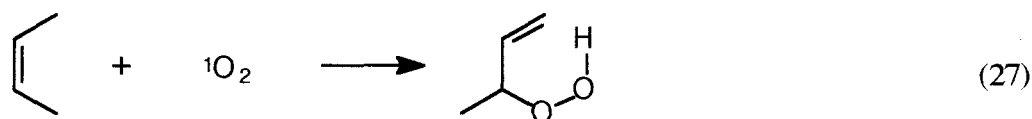
D'un point de vue cinétique, l'oxygène singulet réagit également beaucoup plus rapidement que  $^3\text{O}_2$ . En effet, la structure diradicalaire de l'oxygène à l'état fondamental, qui possède des spins non appariés, rend difficile la réaction avec les molécules organiques usuelles (réaction 25), alors que la même réaction est autorisée par la règle de conservation de spin total (Règle de Wigner) lorsque l'oxygène est dans son état singulet (réaction 26)<sup>81</sup>.



L'oxygène singulet réagit avec toutes les fonctions chimiques riches en électrons. En particulier, il oxyde les hydrocarbures insaturés suivant trois mécanismes principaux<sup>82</sup> :

- laène-réaction<sup>83</sup>

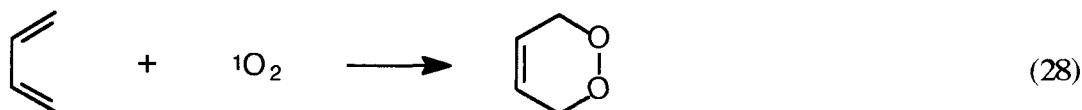
Cette réaction a été découverte par Schenck<sup>8</sup> en 1943. L'oxygène singulet se fixe sur les carbones éthyléniques disposant d'un hydrogène allylique en conduisant à un hydroperoxyde avec migration de la double liaison (réaction 27).



Cette réaction est très sélective contrairement à ce qu'on observe avec l'oxygène fondamental. L'attaque de  $^1\text{O}_2$  et l'arrachement de l'hydrogène s'effectuent du même côté de l'oléfine. Le proton allylique arraché est celui qui est aligné perpendiculairement au plan de la double liaison dans la configuration la plus faible en énergie de l'oléfine. L'arrachement a lieu de préférence du côté disubstitué d'une oléfine trisubstituée. De plus, sensible aux effets stériques,  $^1\text{O}_2$  s'approche du substrat préférentiellement par le côté le moins encombré.

- la cycloaddition [4+2]<sup>84</sup>

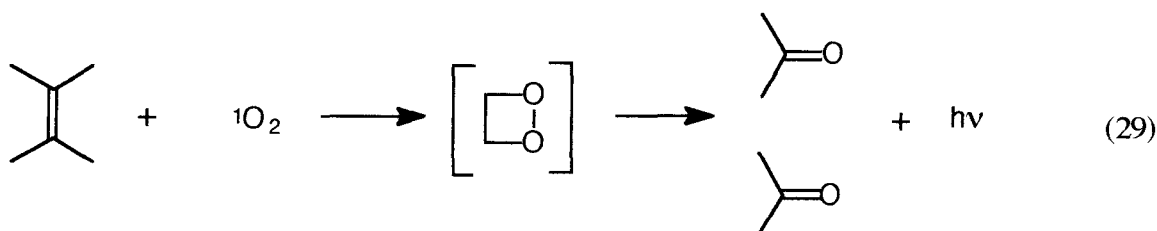
Les diènes conjugués réagissent rapidement avec l'oxygène singulet en formant un endopéroxyde plus ou moins stable. Quand la conformation cis du diène est inaccessible, l'addition de  $^1\text{O}_2$  s'effectue comme s'il s'agissait d'une simple oléfine.



Cette réaction (28) est la plus caractéristique de l'oxygène singulet car elle conduit à la formation d'un endopéroxyde difficile à obtenir par d'autres voies. Dans le cas des hydrocarbures aromatiques, les endopéroxydes formés sont généralement isolables et constituent un moyen pour mettre en évidence et doser cette espèce au cours d'un processus donné par piégeage chimique.

- la cycloaddition [2+2]<sup>85</sup>

Les doubles liaisons riches en électrons et dépourvues d'hydrogène allylique fixent l'oxygène singulet en fournissant un dioxétane. Les dioxétanes sont très sensibles à la décomposition catalytique par des traces d'impuretés.



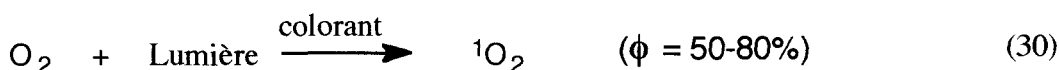
Cette réaction (29) constitue l'un des meilleurs moyens d'accès aux dioxétanes dont la décomposition en deux liaisons carbonyles est généralement accompagnée d'une chimiluminescence efficace.

## c- Obtention de l'oxygène singulet

La formation de l'oxygène singulet peut s'effectuer par des processus chimiques très variés (fig. 44).

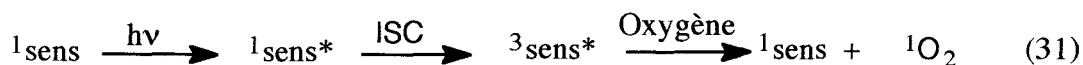
 *$\alpha$ - Sources photochimiques d'oxygène singulet*

L'oxygène singulet est préparé, la plupart du temps, par voie photochimique en irradiant la cible à oxyder en présence d'oxygène et d'un photosensibilisateur.



Les photosensibilisateurs les plus communément utilisés, en solution aqueuse ou alcoolique, sont le bleu de méthylène et le rose bengale. Dans les solvants aprotiques et non polaires, ce sont les porphyrines et les composés aromatiques. Par exemple, le rubrène et le 9-10 diphénylanthracène sont utilisés comme auto-sensibilisateur dans le benzène.

Le rendement de ce processus (30) n'est élevé que lorsque le photosensibilisateur peut subir un transfert intersystème (ISC) efficace car seul son état triplet est en mesure d'exciter efficacement  $^3\text{O}_2$  (31)<sup>86</sup>.



### *β- Sources chimiques d'oxygène singulet*

#### **Sources chimiques Primaires**

Il existe de nombreuses sources chimiques capables de libérer  $^1\text{O}_2$  en l'absence de lumière. Elles sont qualifiées de "sources primaires" lorsqu'elles engendrent  $^1\text{O}_2$  à partir d'un autre dérivé de l'oxygène ( $^3\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{O}_3$ ...) facilement accessible. Ainsi la réduction de l'ozone par le triphénylphosphite  $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ <sup>70,87</sup> forme  $^1\text{O}_2$  quantitativement. De même l'oxydation de l'anion superoxyde, des hydroperoxydes<sup>88</sup> secondaires par  $\text{Ce}(\text{IV})$  ou de la dismutation de l'acide peracétique en milieu basique conduit à l'oxygène singulet (fig. 44).

La première source chimique connue d'oxygène singulet est le système  $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{ClO}^-$ . En effet, dès 1927, Mallet<sup>13</sup> observa que l'oxydation du peroxyde d'hydrogène par les ions hypochlorites en milieu basique s'accompagnait de la formation d'une espèce excitée comme en témoignait une chimiluminescence rouge. Ce phénomène ne fut correctement interprété qu'en 1963, lorsque Khan et Kasha<sup>2</sup> identifièrent la molécule d'oxygène à l'état excité ( $^1\Delta_g$ ) comme l'espèce responsable de la chimiluminescence. Plus tard, Hurst dosa l'oxygène singulet formé et trouva un rendement quantitatif. Cette réaction fut utilisée pour la première fois par Foote en 1964<sup>5</sup> comme source chimique de  $^1\text{O}_2$  pour réaliser la peroxydation de composés insaturés en remplacement de la méthode photochimique habituelle.



Mais cette source chimique d'oxygène singulet est généralement trop agressive pour des applications organiques car, la plupart du temps, l'eau de javel elle-même très réactive, détruit la molécule que l'on désire oxyder. De plus,  $\text{ClO}^-$ , oxydant puissant, peut induire des réactions secondaires et un important dégagement gazeux d'oxygène singulet est observé lors de la réaction. Le système  $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{ClO}^-$  a d'ailleurs été utilisé comme un générateur efficace d'oxygène singulet gazeux pour alimenter les lasers chimiques.

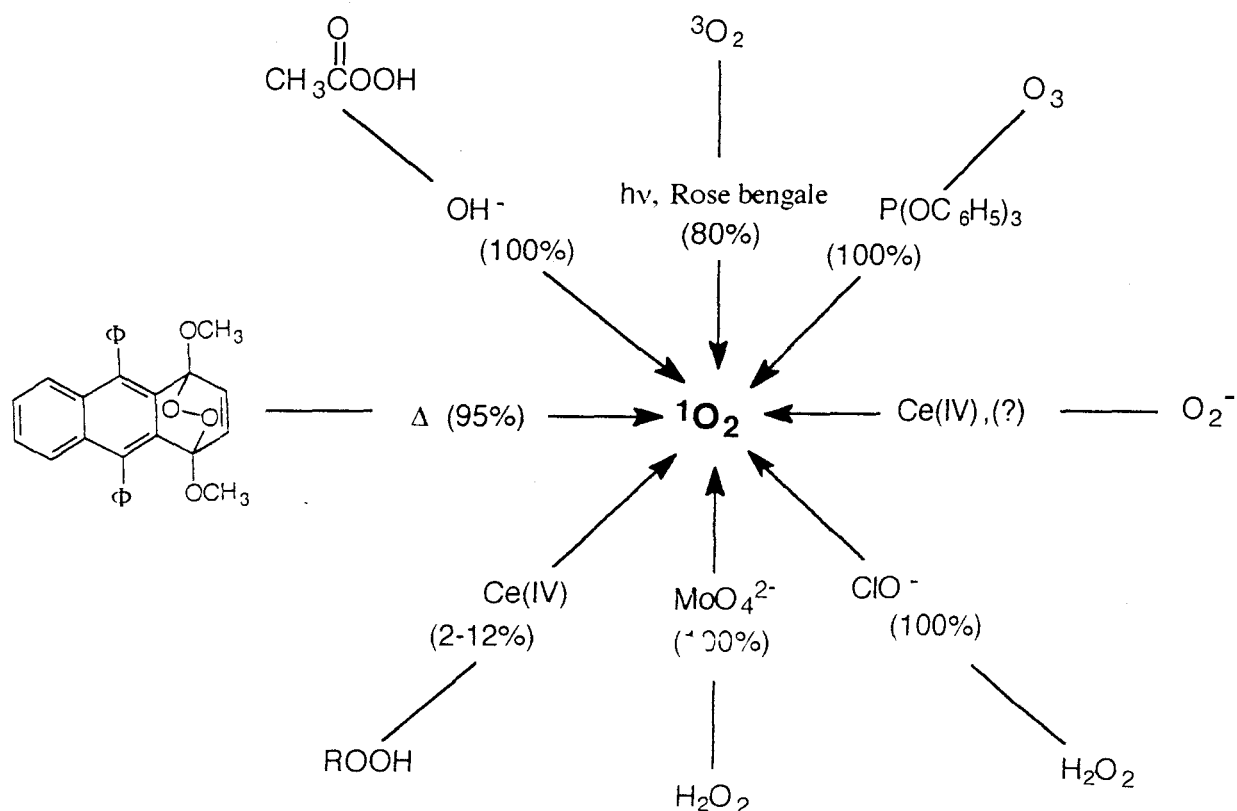
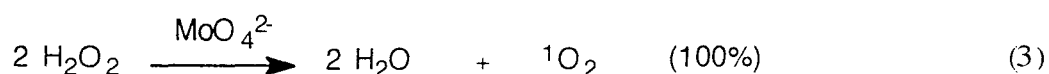


Figure 44 : Principales méthodes de formation de l'oxygène singulet. Les rendements sont indiqués entre parenthèses.

Depuis la découverte de sa formation par réaction entre  $H_2O_2 / ClO^-$ , un intérêt croissant s'est manifesté dans la recherche d'autres sources chimiques d'oxygène singulet. Beaucoup de ces procédés suggèrent, comme source générale d'oxygène singulet, le peroxyde d'hydrogène lui-même ou un autre composé peroxyde minéral. En 1966, Mc Keown et Waters<sup>21</sup> ont oxydé le 9,10-diphénylanthracène (**3**) en endoperoxyde (**4**) à l'aide d'un système  $H_2O_2 / BrO^-$ , avec un rendement de 74% en oxygène singulet. Barton<sup>89</sup> et ses collaborateurs ont effectué l'oxydation avec le système  $CeO_2 / H_2O_2$ , à une température comprise entre 60 et 70°C, d'un mélange d'ergostérol (**14**) et d'acétate de lumistérol (**15**) en leurs endoperoxydes respectifs. En 1985, J-M Aubry<sup>18</sup> a dénombré une trentaine de nouvelles sources chimiques d'oxygène singulet en faisant réagir sur l'eau oxygénée les oxydes, les hydroxydes ou les oxoanions de tous les éléments de la classification périodique (excepté les gaz rares et les éléments radioactifs). Parmi ces nouvelles sources chimiques d'oxygène singulet, quatre éléments seulement ( $BrO^-$ ,  $IO_4^-$ ,  $IO_3^-$  et  $Au^{3+}$ ) produisent l'oxygène singulet en oxydant l'eau oxygénée comme le fait l'eau de javel. Dans tous les autres cas, la formation d'oxygène singulet résulte d'une dismutation de l'eau oxygénée, le composé minéral ne jouant qu'un rôle de catalyseur. Le système le plus efficace fait intervenir la dismutation de l'eau oxygénée par les ions molybdates (éq. 3).



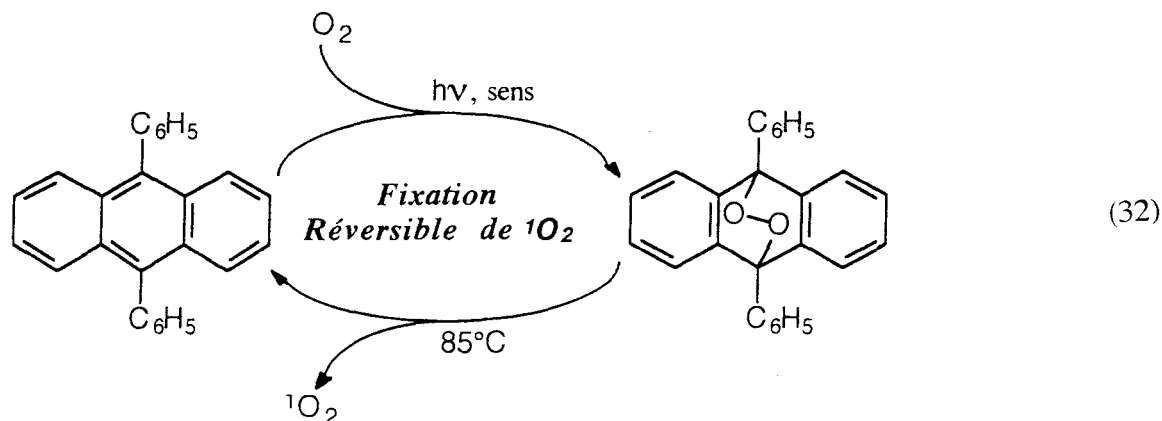
La première étude cinétique de cette réaction catalytique a été publiée par Spitalsky et Funck<sup>20</sup> en 1927. Depuis, le mécanisme réactionnel a été élucidé et il apparaît que l'oxygène singlet provient essentiellement de la décomposition monomoléculaire du triperoxomolybdate<sup>73</sup>  $\text{MoO}(\text{O}_2)_3^{2-}$ . Cette réaction est particulièrement intéressante dans la perspective d'une utilisation en synthèse organique car elle se déroule à température ambiante par un processus catalytique et peut engendrer des flux considérables d'oxygène singlet avec un rendement quantitatif. Par rapport aux ions hypochlorites, les ions molybdates permettent une double amélioration : la réaction est plus lente et lors de l'oxydation d'un substrat organique, il n'y a pas d'oxygène singlet produit sous forme de bulles gazeuses. De plus, aucune formation de produits secondaires n'est observée car les réactifs et les intermédiaires sont eux-mêmes moins réactifs que  $\text{ClO}^-$ . En plus, cette méthode est plus facile à mettre en oeuvre et meilleur marché que la voie photochimique et, peut donc constituer une alternative attrayante pour les applications de l'oxygène singlet en synthèse organique. Cependant, cette réaction ne se déroule efficacement que dans un environnement aqueux.

Notre approche a donc consisté à utiliser cette source chimique d'oxygène singlet pour l'oxydation de différents substrats organiques et d'adapter le milieu réactionnel à l'hydrosolubilité du substrat. Pour que le système catalytique soit efficace, il faut que le pH se situe entre une zone comprise entre 9,5 et 11 pour laquelle la vitesse de dismutation de l'eau oxygénée est maximale<sup>19,71</sup>. L'utilisation du molybdate de sodium en solution aqueuse présente l'avantage de procurer spontanément un pH compris entre 10 et 11 environ. De plus, la concentration en eau oxygénée doit être incluse entre  $3 [\text{Molybdate}]_{\text{aq}} < [\text{H}_2\text{O}_2] \leq 3 [\text{Molybdate}]_{\text{aq}} + 0,5 \text{ M}$  de façon à avoir le triperoxomolybdate majoritairement en solution, précurseur de l'oxygène singlet.

### *Sources chimiques Secondaires*

L'oxygène singlet joue un rôle important dans les systèmes biologiques. Dans un milieu biologique nécessairement complexe, l'action conjuguée de la lumière, du colorant et de l'oxygène produit inévitablement plusieurs réactions photochimiques. Il est donc généralement difficile de distinguer le processus qui produit l'effet recherché et ceux responsables des effets secondaires indésirables. Les chercheurs ont donc prospecté d'autres méthodes capables d'engendrer l'oxygène singlet dans des conditions douces, à l'exclusion de tout autre intermédiaire, de façon à permettre de cerner exactement la réactivité de l'oxygène singlet vis à vis des cibles biologiques. Une solution à ce problème a été trouvée, ce sont les "transporteurs d'oxygène singlet" qui nécessitent le recours à une

source primaire. Ils fixent l'oxygène singlet en donnant un endopéroxyde qui libère à son tour l'oxygène singlet par chauffage. Ce type de sources permet de produire de l'oxygène singlet *pur*, en *quantité connue* et dans des *conditions douces*. La fixation réversible de l'oxygène singlet est une propriété souvent rencontrée chez les composés organiques aromatiques polycycliques, ainsi que l'ont montré Turro et collaborateurs<sup>90</sup> (éq. 32).



Plusieurs transporteurs hydrosolubles d'oxygène singlet comportant un noyau naphthalénique ont été développés au laboratoire. Ils comportent des fonctions hydrosolubilisantes variées de façon à leur conférer, une affinité particulière pour certains sites biologiques ou pour faciliter leur diffusion au travers des membranes lipidiques<sup>91</sup>. Une autre raison de l'intérêt des biologistes pour l'oxygène singlet est la récente découverte de sa formation endogène par des enzymes telles que la lactoperoxydase ou la chloroperoxydase avec des rendements élevés<sup>92,93</sup>.

## B- Critères de choix du milieu réactionnel

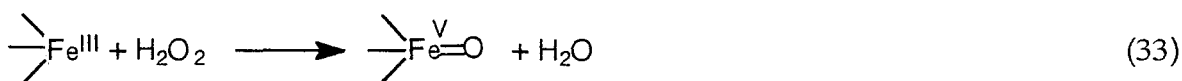
Notre objectif consiste à tenter de mettre au point des milieux réactionnels permettant d'oxyder n'importe quel substrat organique par la source chimique d'oxygène singlet  $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{MoO}_4^{2-}$ . Or, la réaction de dismutation du peroxyde d'hydrogène par les ions molybdates ne se déroule efficacement que dans un environnement aqueux. En conséquence, le milieu réactionnel devra permettre i) la formation chimique d'oxygène singlet ii) la solubilisation des substrats organiques iii) la rencontre de l'oxygène singlet avec le substrat avant sa désactivation. Le critère principal qui nous guidera dans le choix du milieu sera l'hydrosolubilité du substrat à oxyder.

### a- Hydrosolubilité des substrats envisagés

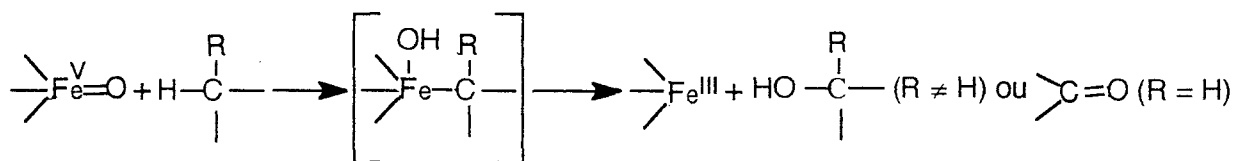
Pour les substrats hydrosolubles, la réaction pourra se dérouler aisément en milieu aqueux. En ce qui concerne les substrats hydrophobes, on surmonte habituellement ces problèmes de solubilité en recourant à des systèmes biphasiques additionnés ou non d'un



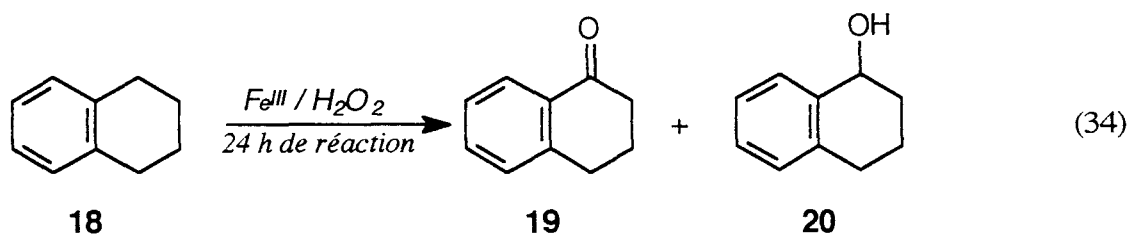
catalyseur de transfert de phases<sup>21,22</sup> ou à des émulsions ( $\phi = 1$  à  $10 \mu\text{m}$ ). Ces milieux réactionnels ne conviennent pas pour le système  $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{MoO}_4^{2-}$  car la durée de vie de l'oxygène singulet dans l'eau est égale à  $4,4 \mu\text{s}$  et son libre parcours moyen ne dépasse pas un micron. La majeure partie de l'oxygène singulet formé chimiquement dans la phase aqueuse serait donc désactivée avant d'atteindre sa cible organique. En revanche, les microémulsions, systèmes macroscopiquement homogènes (optiquement transparents, peu visqueux et stables thermodynamiquement) mais microscopiquement hétérogènes (compartimentage des réactifs et une interface considérable) peuvent apporter une solution originale et efficace au problème : la taille des microgouttelettes aqueuses est de l'ordre du centième de micron et donc très inférieure au "rayon d'action" de l'oxygène singulet. D'ailleurs, de nombreuses applications des microémulsions à la synthèse organique ont déjà été décrites dans la littérature<sup>25-27</sup> telles que des réactions de substitution nucléophile, d'alkylation, d'oxydation d'alcool... Un cas particulièrement intéressant pour nous, car il se rapproche quelque peu de notre système oxydant, est l'oxydation de la tétraline (**18**) et de la décaline par un mélange de sels ferreux, ferriques et de peroxyde d'hydrogène dissous dans une microémulsion inverse<sup>28,94</sup>. La microémulsion employée est obtenue à partir du mélange de deux microémulsions Hydrocarbure / AOT / Eau contenant respectivement une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène à 30% et une solution aqueuse de sels ferriques (5% en poids) avec un rapport moléculaire  $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe} = 157$  et Hydrocarbure /  $\text{Fe} = 1170$ . L'espèce oxydante (oxène de Fe(V)) est produite par réaction de sels ferriques avec le peroxyde d'hydrogène (éq. 33).



L'oxène de Fe(V) réagit avec la liaison C-H des aldéhydes, cétones et alcools secondaires et tertiaires pour donner soit des alcools ou des cétones.



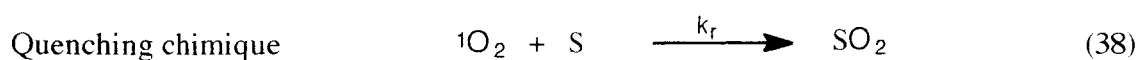
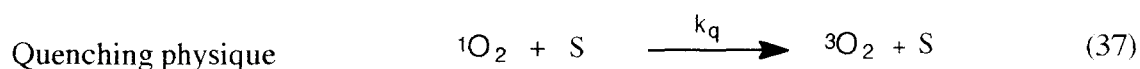
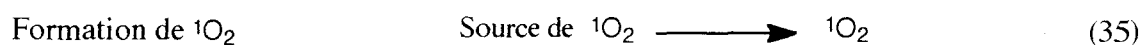
Par exemple, l'oxydation de la tétraline (**18**) conduit à l' $\alpha$ -tétralone (**19**) et à l' $\alpha$ -tétralol (**20**) (éq. 34).



Mais comment choisir les constituants de tels milieux? La cinétique de réaction de l'oxygène singulet avec le substrat est-elle fonction du solvant utilisé, en particulier, le solvant présente-t-il une influence sur la désactivation de l'oxygène singulet et sur la vitesse de réaction de l'oxygène singulet avec le substrat? Et dans le cas particulier des microémulsions, comment se comporte ce milieu organisé vis à vis de l'oxygène singulet? Pour répondre à toutes ces questions, nous allons détailler le schéma cinétique d'interaction du substrat avec l'oxygène singulet.

#### b- Cinétique d'interaction des substrats avec l'oxygène singulet

La production chimique de l'oxygène singulet ( $^1\Delta_g$ ) et ses différents chemins de désactivation sont décrits sur le schéma cinétique suivant :



où  $k_d$  est la constante de vitesse de désactivation du pseudo-premier ordre de  $^1\text{O}_2$  par le solvant et  $(k_r + k_q)$  est la constante de vitesse globale bimoléculaire pour la désactivation de l'oxygène singulet par le substrat. Elle est égale à la somme des constantes de quenching chimique ( $k_r$ ) et physique ( $k_q$ ).

Ces quatre équations décrivant le comportement cinétique de l'oxygène singulet restent valables dans le cas d'une microémulsion. En effet, la durée de vie de l'oxygène singulet dans l'eau (4,4  $\mu\text{s}$ ) lui confère un libre parcours moyen ( $\approx 1 \mu\text{m}$ ) très supérieur aux dimensions typiques des micelles inverses présentes au sein de nos microémulsions (10-50 nm). L'oxygène singulet formé dans la phase aqueuse a donc le temps de diffuser hors des microgouttelettes et de passer dans la phase organique de la microémulsion où il oxyde le substrat. Ce milieu microhétérogène se comporte donc, pour l'oxygène singulet, comme un solvant homogène du point de vue cinétique (fig. 45).

Cependant le schéma cinétique précédent (éq. 35 à 38) est insuffisamment détaillé pour rendre compte du comportement de l'oxygène singulet dans une microémulsion. Il faut, en effet, tenir compte du compartimentage des gouttelettes aqueuses et des phénomènes de transfert de l'oxygène singulet entre la phase aqueuse et la phase organique (éq. 39 à 44). Ainsi, l'oxygène singulet formé dans la phase aqueuse par le système  $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{MoO}_4^{2-}$  peut, soit se désactiver dans l'eau (éq. 39), soit diffuser dans la phase organique

(*éq. 40*). Une fois dans la phase organique, l'oxygène singulet peut revenir dans la phase aqueuse (*éq. 41*) ou réagir avec le substrat (*éq. 42*) ou être désactivé par le substrat (*éq. 43*) et par le solvant (*éq. 44*).

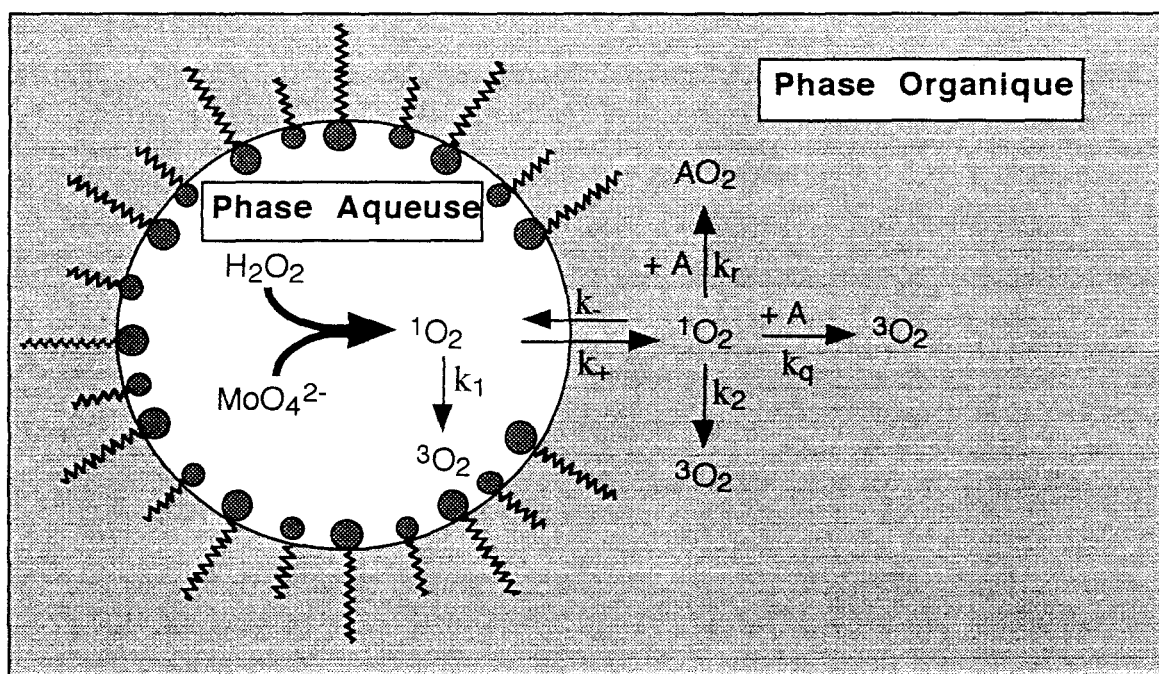
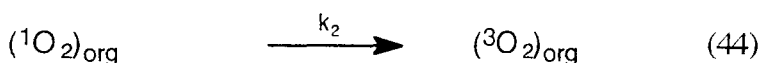
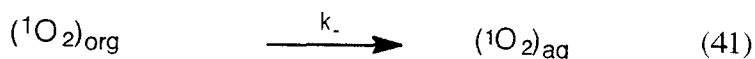
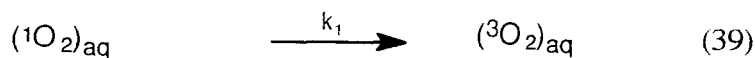


Figure 45 : Représentation schématique de la microémulsion utilisée pour oxyder un substrat organique A par la source chimique d'oxygène singulet  $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{MoO}_4^{2-}$ .

Ce schéma cinétique peut être simplifié si l'on peut faire l'approximation que la vitesse d'échange à l'interface d'entrée et de sortie de l'oxygène singulet dans la microgouttelette aqueuse est rapide par rapport aux autres processus  $k_+, k_- \gg k_1, k_2, (k_r + k_q)[\text{S}]_{\text{org}}$ <sup>95</sup>. Ces conditions sont vérifiées puisqu'il a été rapporté que  $k_+$  et  $k_-$  ne sont pas inférieures à  $10^7 \text{ s}^{-1}$ <sup>95</sup> et que les constantes de désactivation de l'oxygène singulet est de  $2,3 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$  dans l'eau et de  $1,03 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$  dans le dichlorométhane<sup>114</sup>. Un équilibre s'établit donc à l'interface entre l'oxygène singulet contenu dans l'eau et celui localisé dans

le dichlorométhane. Les réactions (40) et (41) peuvent être remplacées par la constante d'équilibre  $[^1\text{O}_2]_{\text{aq}} / [^1\text{O}_2]_{\text{org}} = K$ . Toutefois pour des concentrations très élevées en substrat,  $(k_r + k_q) [S]_{\text{org}}$  peut devenir prépondérant et l'équilibre n'a pas le temps de s'établir. Ce cas est simple cinétiquement puisqu'il correspond à la situation pour laquelle tout l'oxygène singulet produit est "quenché" physiquement ou chimiquement par le substrat.

Le système cinétique précédent a été résolu par Lee et Rodgers<sup>95</sup> dans les conditions de l'équilibre rapide et en l'absence de substrat. La concentration moyenne en oxygène singulet, notée  $[^1\text{O}_2]$  pour l'ensemble du système, peut s'exprimer en fonction des concentrations locales et de la fraction volumique,  $f$ , de la phase aqueuse (éq. 45).

$$[^1\text{O}_2] = f [^1\text{O}_2]_{\text{aq}} + (1 - f) [^1\text{O}_2]_{\text{org}} \quad (45)$$

En dérivant cette expression, nous obtenons :

$$\frac{d[^1\text{O}_2]}{dt} = f \frac{d[^1\text{O}_2]_{\text{aq}}}{dt} + (1 - f) \frac{d[^1\text{O}_2]_{\text{org}}}{dt} \quad (46)$$

Si l'on tient compte des réactions intervenant dans chacune des phases, on obtient l'équation suivante :

$$\frac{d[^1\text{O}_2]}{dt} = f \left\{ \frac{1}{2} \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{aq}}}{dt} - k_1 [^1\text{O}_2]_{\text{aq}} \right\} + (1 - f) \left\{ -k_2 [^1\text{O}_2]_{\text{org}} - (k_r + k_q) [S]_{\text{org}} [^1\text{O}_2]_{\text{org}} \right\} \quad (47)$$

Nous pouvons exprimer  $[^1\text{O}_2]_{\text{aq}}$ ,  $[^1\text{O}_2]_{\text{org}}$ ,  $[S]_{\text{org}}$  en fonction de la fraction volumique aqueuse  $f$ , de la constante d'équilibre  $K$ , de la concentration en oxygène singulet  $[^1\text{O}_2]$  et de la concentration du substrat  $[S]$  (éq. 48, 49 et 50).

$[^1\text{O}_2]_{\text{aq}} = K [^1\text{O}_2]_{\text{org}}$ , en remplaçant  $[^1\text{O}_2]_{\text{aq}}$  par cette expression dans la relation (45), nous obtenons la concentration en oxygène singulet dans la phase organique (éq. 48).

$$[^1\text{O}_2]_{\text{org}} = \frac{[^1\text{O}_2]}{Kf + 1 - f} \quad (48)$$

Le remplacement de  $[^1\text{O}_2]_{\text{org}}$  par la relation (48) dans l'équation 45 conduit à la relation suivante (éq. 49).

$$[^1\text{O}_2]_{\text{aq}} = \frac{K [^1\text{O}_2]}{Kf + 1 - f} \quad (49)$$

La concentration du substrat en phase organique  $[S]_{\text{org}}$  est égale  $[S] / 1 - f$  (50). En introduisant les expressions de  $[^1\text{O}_2]_{\text{org}}$ ,  $[^1\text{O}_2]_{\text{aq}}$  et  $[S]_{\text{org}}$  dans la relation (47), qui traduit la vitesse de variation de la concentration en oxygène singulet, nous aboutissons à la relation (51).

$$\frac{d[{}^1\text{O}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} - \left\{ \frac{f k_1 K + (1-f) k_2 + (k_r + k_q) [S]}{f K + 1 - f} \right\} [{}^1\text{O}_2] \quad (51)$$

Si les mêmes processus se déroulaient dans un solvant homogène caractérisé par une constante de désactivation  $k_d$  et contenant un substrat S ayant des constantes de quenching  $k_q$  et  $k_r$ , l'expression de la vitesse<sup>70</sup> de variation de l'oxygène singulet serait :

$$\frac{d[{}^1\text{O}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} - \{ k_d + (k_r + k_q) [S] \} [{}^1\text{O}_2] \quad (52)$$

La microémulsion se comporte donc cinétiquement comme un solvant homogène dont la constante de désactivation apparente de l'oxygène singulet serait égale à  $k_{app}^d$  et dont la durée de vie serait  $\tau_{app}^\Delta$  (éq. 53):

$$k_{app}^d = \frac{f k_1 K + (1-f) k_2}{f K + 1 - f} \quad \text{et} \quad \tau_{app}^\Delta = \frac{1}{k_{app}^d} = \frac{f K + 1 - f}{f k_1 K + (1-f) k_2} \quad (53)$$

De même, les constantes de réaction et de quenching physique apparentes seraient  $k_{app}^r$  et  $k_{app}^q$  (éq. 54 et 55).

$$k_{app}^r = \frac{k_r}{f K + 1 - f} \quad (54) \quad \text{et} \quad k_{app}^q = \frac{k_q}{f K + 1 - f} \quad (55)$$

*$\alpha$ - Mesure de la réactivité globale ( $k_r + k_q$ ) et de la constante de désactivation  $k_d$  par photolyse éclair*

Toutes les mesures ont été effectuées au sein du Laboratoire de biophysique du Muséum d'Histoire Naturelle de Paris qui dispose d'un montage de photolyse éclair couplé à un système de détection de la luminescence IR de l'oxygène singulet.

La photoproduction sensibilisée de l'oxygène moléculaire singulet était réalisée par transfert d'énergie entre l'oxygène et l'état triplet de la tétraphénylporphyrine obtenu par excitation avec un éclair d'une durée de vie de 6 ns émis à 532 nm par un laser Nd/YAG.

L'absorbance de la porphyrine était choisie de façon à obtenir une absorbance comprise entre 0,4 et 0,8 à 532 nm, produisant une concentration d'oxygène singulet approximativement égale à  $5 \times 10^{-6}$  M. L'émission caractéristique de l'oxygène singulet à 1270 nm était détectée à 90° du rayonnement incident par une photodiode au germanium.

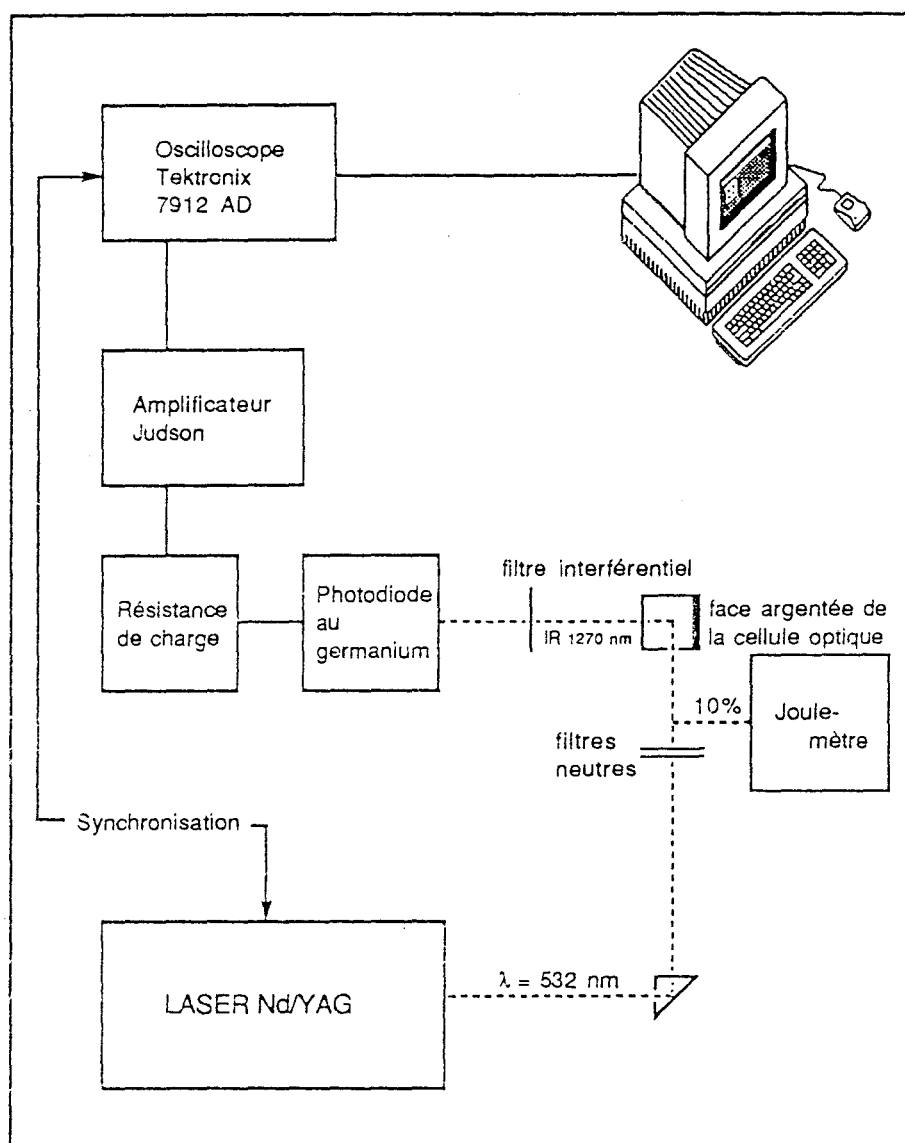


Figure 46 : Schéma du montage utilisé pour la mesure de la réactivité globale ( $k_r + k_q$ ) et de la constante de désactivation de l'oxygène singulet  $k_d$  par photolyse éclair.

La méthode de mesure de  $k_r + k_q$  consiste à enregistrer la décroissance exponentielle de la luminescence IR de l'oxygène singulet obtenue avec des concentrations croissantes du substrat étudié<sup>96</sup>. Après 6 ns, la formation de l'oxygène singulet par transfert d'énergie est complète et sa décroissance s'effectue suivant une cinétique de premier ordre<sup>97,98</sup> (éq. 56).

$$-\frac{d[{}^1\text{O}_2]}{dt} = k_{\text{obs}} [{}^1\text{O}_2] = \{ k_d + (k_r + k_q) [S] \} [{}^1\text{O}_2] \quad (56)$$

Comme la concentration du substrat [S] est en excès par rapport à la concentration initiale en oxygène singulet  $[{}^1\text{O}_2]_0$ , sa concentration ne changera pas de façon appréciable

durant sa réaction avec l'oxygène singulet et peut être considérée comme constante. Dans ces conditions, l'intégration de l'équation (56) conduit à (57).

$$[{}^1\text{O}_2] = [{}^1\text{O}_2]_0 \exp(-k_{\text{obs}} t) = [{}^1\text{O}_2]_0 \exp - \{k_d + (k_r + k_q) [S]\} t \quad (57)$$

La décroissance de  ${}^1\text{O}_2$  est suivie au cours du temps à travers sa phosphorescence IR à 1270 nm. La valeur de la constante de vitesse expérimentale  $k_{\text{obs}} = k_d + (k_r + k_q)$  est déterminée par modélisation de la courbe de décroissance de la luminescence de l'oxygène singulet selon une loi monoexponentielle. A titre d'exemple, la figure 47a présente l'évolution de la luminescence de  ${}^1\text{O}_2$  au cours du temps dans une microémulsion contenant un sensibilisateur (tétraphénylporphyrine) et un substrat organique (citronellol). La figure 47b montre le même signal traité selon une loi monoexponentielle.

La valeur de la constante de vitesse globale bimoléculaire, pour la désactivation de  ${}^1\text{O}_2$ , est obtenue par une étude cinétique de Stern-Volmer qui relie  $k_{\text{obs}}$  aux différentes concentrations du substrat  $[S]$  (fig. 48). La valeur de  $k_r + k_q$  est la pente de la droite obtenue et  $k_d$ , son intersection avec l'axe des ordonnées. La valeur de  $k_d$  est toujours très proche de la valeur obtenue à partir des mesures effectuées en l'absence de substrat. La durée de vie de  ${}^1\text{O}_2$  est définie comme étant l'inverse de la constante de vitesse  $\tau_{\Delta} = 1/k_d$ .

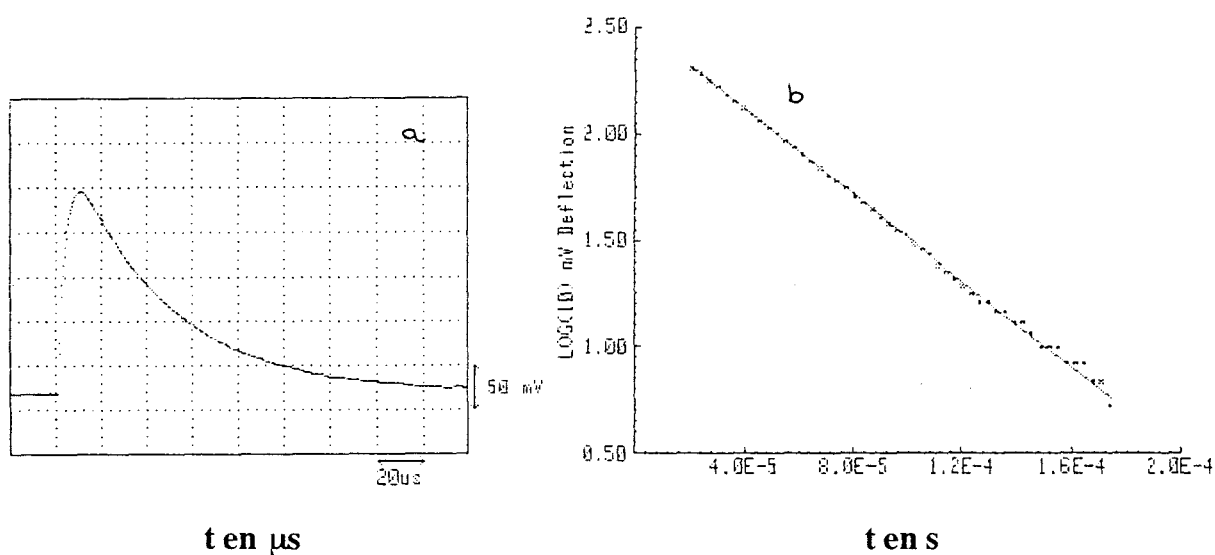


Figure 47 : Photooxydation en temps résolu d'une microémulsion saturée d'air contenant  $7 \times 10^{-4} \text{ M}$  de tétraphénylporphyrine et  $10^{-2} \text{ M}$  de citronellol.  
 a : Evolution du signal de la luminescence de  ${}^1\text{O}_2$  au cours du temps  
 b : Même signal traité suivant un modèle cinétique du premier ordre.

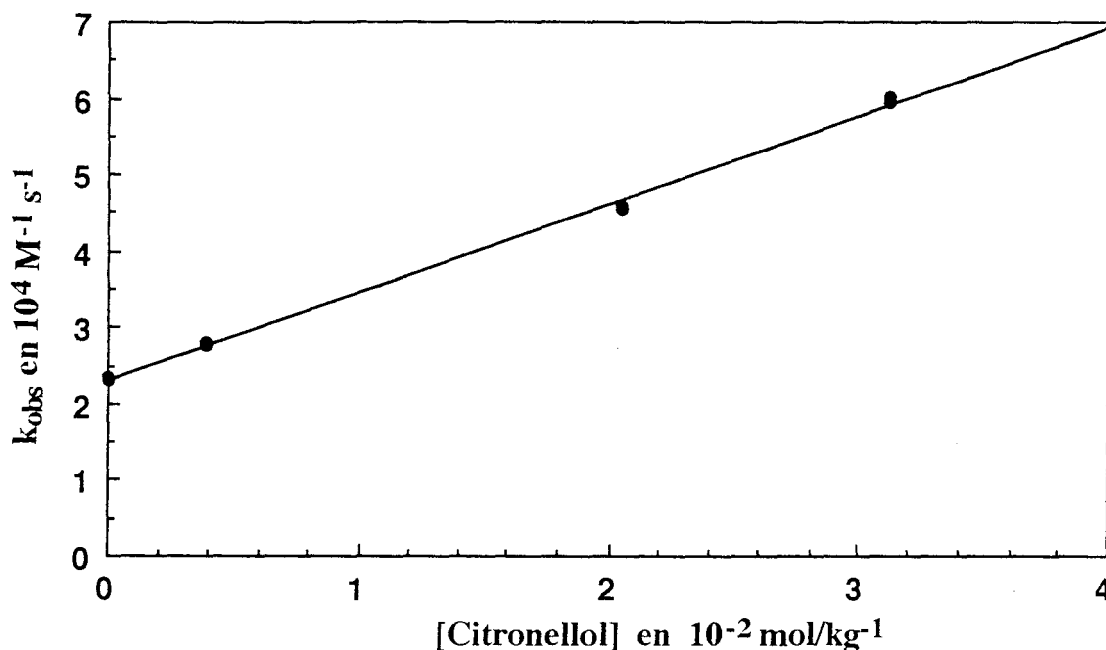


Figure 48 : Variation de la constante de vitesse observée  $k_{obs}$  en fonction de la concentration en citronello. La composition de la microémulsion correspond au point 3 du simplexe (cf p 67).

#### $\beta$ - Mesure de la réactivité chimique $k_r$ par photolyse continue

La mesure de  $k_r$  est plus délicate car elle suppose de connaître exactement la variation de la concentration en substrat après avoir soumis la solution à une quantité connue d'oxygène singulet. Pour ce faire, nous procédons de la manière suivante : nous introduisons dans des microémulsions, contenant le substrat et du molybdate de sodium, une concentration de peroxyde d'hydrogène permettant d'engendrer une quantité connue d'oxygène singulet. La concentration de peroxyde d'hydrogène ajoutée est choisie de façon à former principalement le triperoxomolybdate  $\text{MoO}(\text{O}_2)_3^{2-}$ , précurseur de l'oxygène singulet<sup>73</sup> :  $3 [\text{MoO}_4^{2-}]_{\text{aq}} < [\text{H}_2\text{O}_2] \leq 3 [\text{MoO}_4^{2-}]_{\text{aq}} + 0,5 \text{ M}$ . Le moment des ajouts successifs de peroxyde d'hydrogène est déterminé en s'aidant des changements de couleur observés qui traduisent la présence des différents peroxomolybdates : jaune pour le diperoxomolybdate  $\text{MoO}_2(\text{O}_2)_2^{2-}$ , orangé pour le triperoxomolybdate et rouge-brun pour le tétraperoxomolybdate  $\text{Mo}(\text{O}_2)_4^{2-}$ . Le virage de l'orangé au jaune du milieu réactionnel constitue donc le signal pour l'ajout d'une nouvelle fraction de peroxyde d'hydrogène. La disparition du substrat [S] et la formation du peroxyde  $[\text{SO}_2]_o$  sont suivies par chromatographie liquide à hautes performances (CLHP).

Selon les réactions élémentaires mises en jeu lors de l'oxydation du substrat, la variation de la concentration en  $^1\text{O}_2$  s'écrit alors<sup>70</sup>:

$$\frac{d[{}^1\text{O}_2]}{dt} = \left( \frac{d[{}^1\text{O}_2]}{dt} \right)_r - k_d [{}^1\text{O}_2] - (k_r + k_q) [{}^1\text{O}_2] [\text{S}] \quad (58)$$



où  $(d[{}^1\text{O}_2] / dt)_f$  est la vitesse de formation de  ${}^1\text{O}_2$  issu de la dismutation de  $\text{H}_2\text{O}_2$  catalysée par les ions molybdates.

En appliquant l'hypothèse des états quasi-stationnaires à l'oxygène singulet ( $d[{}^1\text{O}_2] / dt = 0$ ), nous pouvons exprimer la valeur de la concentration en oxygène singulet (éq. 59).

$$[{}^1\text{O}_2] = \left( \frac{d[{}^1\text{O}_2]}{dt} \right)_f \times \frac{1}{k_d + (k_r + k_q) [S]} \quad (59)$$

D'autre part, en introduisant cette expression de  $[{}^1\text{O}_2]$  dans la relation qui traduit la disparition du substrat  $d[S] / dt = -k_r [S] [{}^1\text{O}_2]$ , nous aboutissons à la relation (60).

$$\frac{d[S]}{dt} = - \left( \frac{d[{}^1\text{O}_2]}{dt} \right)_f \times \frac{k_r [S]}{k_d + (k_r + k_q) [S]} \quad (60)$$

En intégrant cette équation entre les temps 0 et  $\infty$  (fin de réaction), nous parvenons à l'équation 61 qui exprime la variation de la concentration en substrat lorsqu'il est confronté à une quantité donnée d'oxygène singulet.

$$\frac{k_d}{k_r + k_q} \ln \frac{[S]_0}{[S]_\infty} + [S]_0 - [S]_\infty = \frac{k_r}{k_r + k_q} [{}^1\text{O}_2]_{\text{cumulé}} \quad (61)$$

où  $[S]_0$  et  $[S]_\infty$  sont respectivement les concentrations du substrat au début et à la fin de la réaction.  $\gamma = \frac{k_r}{k_r + k_q}$  exprime la contribution du processus de "quenching" chimique dans le "quenching" total et  $\beta = \frac{k_d}{k_r + k_q}$  est le coefficient de Foote qui est égal à la concentration minimum en substrat nécessaire pour que le "quenching" de  ${}^1\text{O}_2$  par le substrat ( $k_r + k_q$ ) soit majoritaire par rapport au processus de désactivation par le solvant ( $k_d$ ).

La concentration cumulée en oxygène singulet  $[{}^1\text{O}_2]_{\text{cumulé}}$  est égale à la concentration totale de  $[{}^1\text{O}_2]$  qui serait disponible dans le milieu réactionnel si aucun processus de désactivation n'intervenait. En portant sur un graphique les valeurs de  $[S]_0 - [S]_\infty / [{}^1\text{O}_2]_{\text{cumulé}}$  en fonction de  $\ln ([S]_0 / [S]_\infty) / [{}^1\text{O}_2]_{\text{cumulé}}$  (fig. 49), nous devrions obtenir des points alignés suivant une droite de pente égale à  $\beta = k_d / k_r + k_q$  et d'ordonnée à l'origine  $\gamma = k_r / k_r + k_q$ .

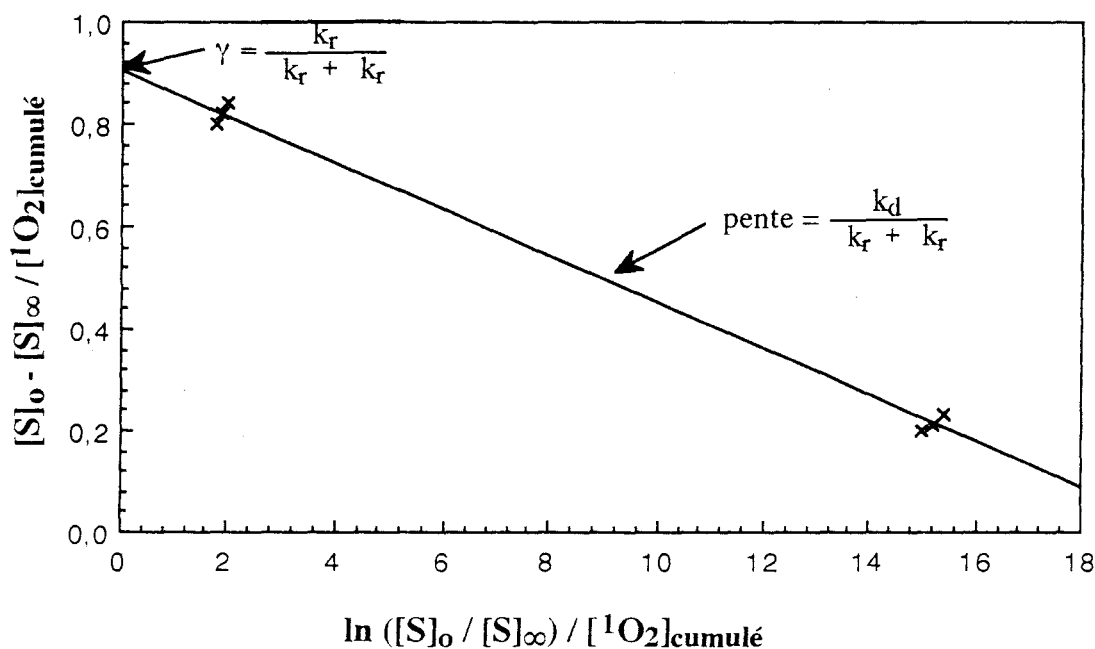


Figure 49 : Analyse cinétique de l'oxydation chimique d'un substrat au sein d'une microémulsion Solvt. org / BuOH + SDS / Eau.

*γ- Influence du solvant sur la durée de vie de l'oxygène singulet*

Nous savons actuellement, par la mesure de durée de vie de l'oxygène singulet<sup>114</sup>, que la nature du solvant influe sur cette grandeur. Dès 1953, alors même que l'intervention de  $^1\text{O}_2$  n'était pas reconnue, Bowen<sup>99</sup> observa que l'addition d'une faible quantité d'hydrocarbure au solvant réduit la vitesse de photooxydation de l'anthracène dans le sulfure de carbone. Kearns<sup>100</sup> fournit une interprétation théorique à ce phénomène en suggérant que l'énergie électronique de l'oxygène singulet était transférée aux niveaux vibrationnels du solvant. Salokhiddinov<sup>101</sup> tenta d'en tirer une équation capable de prédire la durée de vie de l'oxygène singulet à partir de son spectre IR. Il affirma que le recouvrement entre le spectre de phosphorescence de l'oxygène singulet et le spectre d'absorption du solvant déterminait la durée de vie de l'oxygène singulet. Une corrélation devait donc exister entre la durée de vie de l'oxygène singulet et l'intensité de l'absorption IR du solvant dans la région correspondant à la transition  $^1\Delta_g \rightarrow ^3\Sigma_g^-$ <sup>102</sup> (éq. 62).

$$1/\tau_{\Delta} (\mu\text{s}) \approx 0,5 (A_{1270}) + 0,05 (A_{1590}) + \dots \quad (62)$$

où  $A_{\lambda}$  est l'absorption du solvant à une longueur d'onde  $\lambda$  donnée.

Cependant, en 1982, Foote et Ogilby<sup>103</sup> ont invalidé cette corrélation et ont suggéré que l'énergie d'excitation de l'oxygène singulet n'était transférée qu'aux oscillateurs périphériques de la molécule de solvant<sup>104</sup>. Or, les niveaux vibrationnels des liaisons OH et CH coïncident assez bien avec l'énergie d'excitation de l'oxygène singulet. En conséquence, tous les alcools et plus encore l'eau désactivent efficacement l'oxygène singulet et limitent sa durée de vie. En revanche, cette coïncidence est moins bonne pour la

liaison OD et la désactivation s'effectue plus difficilement. Ainsi la durée de vie de l'oxygène singulet dans D<sub>2</sub>O (67 μs) est quinze fois plus longue que dans l'eau (4,4 μs). Un phénomène similaire mais de moindre ampleur se produit avec les liaisons CH et CD. Il peut donc y avoir intérêt à opérer dans des solvants deutérés lorsqu'on souhaite oxyder un substrat peu réactif avec de l'oxygène singulet.

Sur la base de cette théorie, une équation permettant de prédire approximativement la durée de vie de l'oxygène singulet dans un solvant donné a été développée (éq. 63).

$$1/\tau_{\Delta} = k_d = k_p + [\text{solvant}] \times \sum N_{XY} k_{XY} \quad (63)$$

où  $k_p$  est la constante de vitesse de phosphorescence de <sup>1</sup>O<sub>2</sub>. Elle est généralement comprise entre 0,2 et 3 s<sup>-1</sup> et est parfaitement négligeable dans les solvants usuels.

$N_{XY}$  est le nombre de fonctions terminales XY présentes dans la molécule du solvant.

$k_{XY}$  représente l'incrément de constante de vitesse associé à la liaison XY.

liaison X-Y	OH	OD	CH <sub>al</sub>	CH <sub>ar</sub>	CD <sub>al</sub>	CD <sub>ar</sub>	C=O	C=S
$k_{XY}$ (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	2145	132	390	480	7,67	18,8	11,7	0,85

Tableau 33 : Incréments de constantes de vitesse associés à diverses liaisons XY<sup>105</sup>.

A titre d'exemple, la durée de vie de <sup>1</sup>O<sub>2</sub> dans le butanol calculée par cette formule est égale à 16,2 μs (éq. 64) alors que la valeur expérimentale vaut 17,5 μs<sup>79</sup>.

$$1/\tau_{\Delta}(\mu\text{s}) = k_p + [\text{BuOH}] \times (9 k_{\text{CH}} + k_{\text{OH}}) = 0,25 + 10,9 (9 \times 390 + 2145) = 6,2 \times 10^4 \text{ s}^{-1} \quad (64)$$

Mais que se passe-t-il lorsque le milieu réactionnel utilisé n'est pas un solvant pur mais une microémulsion constituée d'un mélange complexe de solvant, d'alcool, de cotensioactif et d'eau et qui présente une structure hétérogène à l'échelle microscopique. De plus, selon l'endroit où l'on se situe sur le diagramme de phases pseudo-ternaire, la microstructure de la microémulsion diffère (cf fig. 9). Cette microstructuration modifie-t-elle notablement la durée de vie de l'oxygène singulet? Pour visualiser cette influence éventuelle, la durée de vie de l'oxygène singulet a été mesurée pour plusieurs microémulsions proches de la frontière inférieure du domaine de microémulsion correspondant au système CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / BuOH + SDS / Eau avec un rapport BuOH / SDS égal à 2 (fig. 50).

La durée de vie de l'oxygène singulet dans la microémulsion s'est révélée être identique quelque soit son site de formation : soit dans la phase aqueuse en photosensibilisant avec une porphyrine tétrasulfonée hydrosoluble ( $\tau = 47 \mu\text{s}$ ) ou dans la

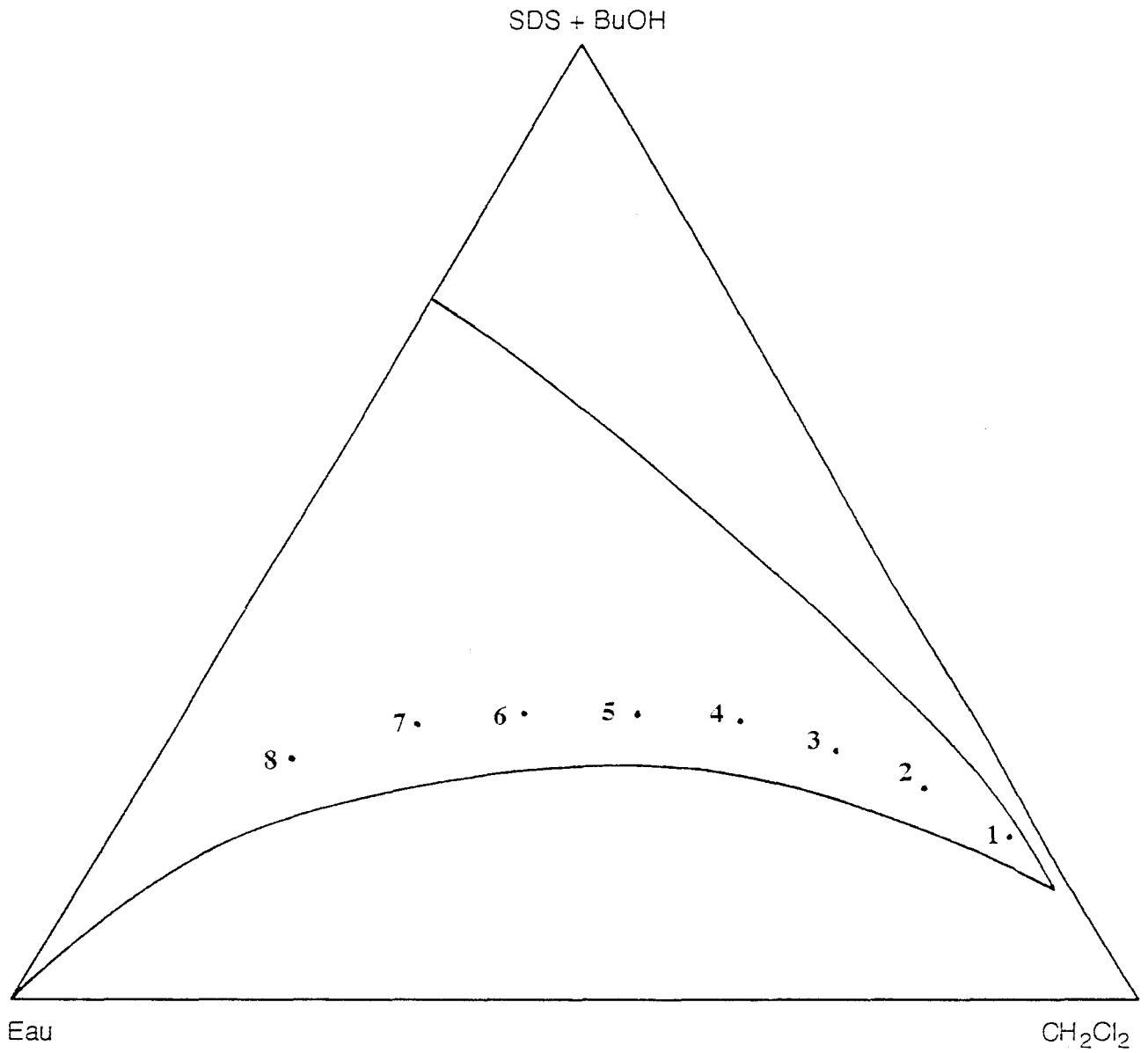


Figure 50: Microémulsions appartenant au diagramme pseudo-ternaire  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 / \text{BuOH} + \text{SDS} / \text{Eau}$  ( $\text{BuOH} / \text{SDS} = 2$ ) et étudiées par photolyse éclair.

phase organique (dichlorométhane) en photosensibilisant par la tétraphénylporphyrine hydrophobe ( $\tau = 46 \mu\text{s}$ ). Par la suite, la tétraphénylporphyrine fut systématiquement employée au cours de nos expériences. Il est à noter que pour les microémulsions contenant des fractions élevées en eau, il a été impossible d'évaluer  $k_d$  car la durée de vie trop brève de  $^1\text{O}_2$  n'était plus mesurable avec notre montage.

Les résultats reportés dans le tableau 34 montrent que la durée de vie de l'oxygène singulet au sein de ces microémulsions est intermédiaire entre celle dans l'eau ( $4,4 \mu\text{s}$ ) et celle dans le dichlorométhane ( $97 \mu\text{s}$ ). De plus, lors du passage progressif des micelles inverses aux micelles directes (passage du point 1 à 8 sur la figure 50), nous observons une diminution de la durée de vie de l'oxygène singulet. Comme la proportion en butanol et en dodécylsulfate de sodium est sensiblement identique dans toutes les microémulsions, nous pouvons, en première analyse, attribuer ce phénomène à l'augmentation de la proportion en eau présente dans les microémulsions. Une longue durée de vie de  $^1\text{O}_2$  dans les microémulsions riches en huile est favorable pour les applications en synthèse organique car ce sont les microémulsions qui permettent une solubilisation plus importante du substrat organique à oxyder. Par ailleurs, l'addition d'un peu d'eau (fig. 51) ne modifie presque pas cette durée de vie car la microémulsion contient déjà une proportion en eau dont la valeur reste quasiment inchangée. Ce fait méritait d'être établi car l'utilisation de la microémulsion en synthèse organique nécessite l'introduction d'une solution aqueuse d'eau oxygénée qui se transforme en eau après sa dismutation par les ions molybdates.

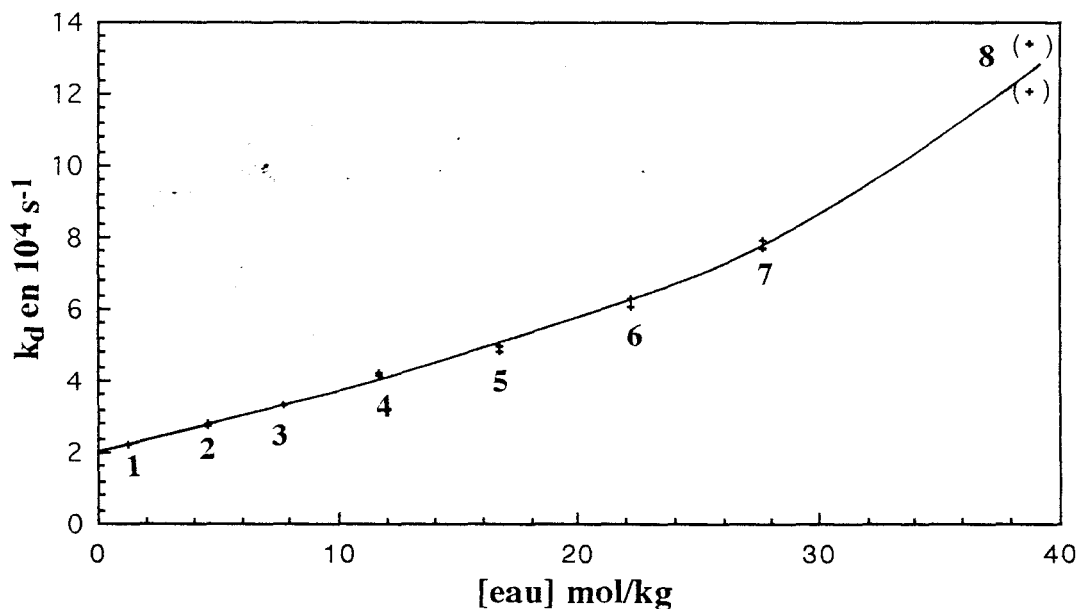


Figure 51 : Variation de la constante de désactivation de l'oxygène singulet au sein de la microémulsion en fonction de la concentration moyenne en eau.

En conséquence, les microémulsions riches en hydrocarbure réunissent toutes les qualités requises pour une oxydation efficace des substrats hydrophobes par le système  $H_2O_2/MoO_4^{2-}$  :

- diffusion, sans perte, de l'oxygène singulet dans la phase organique
- durée de vie maximale de l'oxygène singulet
- récupération plus "aisée" du produit d'oxydation
- durée de vie de l'oxygène singulet peu modifiée lors de faible ajout d'eau.

N° de la microémulsion	Composition de la microémulsion (% en poids) CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /BuOH/SDS/Eau	k <sub>d</sub> (10 <sup>4</sup> s <sup>-1</sup> )	τ (μs)
1	78,37 / 12,88 / 6,5 / 2,25	2,2 / 2,2	45,2 / 45
2	69,82 / 14,57 / 7,29 / 8,32	2,5 / 2,8 / 2,7	39,5 / 37 / 36,6
3	60,16 / 17,26 / 8,64 / 13,94	3,3 / 3,3	30,2 / 30
4	50,06 / 19,27 / 9,61 / 21,06	4,2 / 4,1	23,7 / 24,1
5	40,28 / 19,84 / 9,92 / 29,96	4,8 / 4,8 / 4,9	20,8 / 20,9 / 20,3
6	30,16 / 20,04 / 9,92 / 39,88	6,3 / 6,1	16 / 16,4
7	21,16 / 19,36 / 9,58 / 49,9	7,7 / 7,9	13 / 12,7
8	12,33 / 16,71 / 8,29 / 62,67	12,1 / 13,4	8,3 / 7,5

Tableau 34 : Durée de vie de l'oxygène singulet dans les différentes microémulsions représentées par des points sur la figure 50.

Dans un deuxième temps, nous avons procédé à une analyse quantitative des durées de vie de  $^1O_2$  dans les microémulsions en prenant en compte leurs compositions exactes. Les constituants de la microémulsion n'interagissent avec l'oxygène singulet que par une désactivation physique ( $k_q \gg k_r$ ), il est donc possible, connaissant la contribution de chacun de ces composés, de calculer la durée de vie attendue pour le mélange. Les durées de vie de l'oxygène singulet dans l'eau, le dichlorométhane et le butanol sont connues dans la littérature<sup>14</sup>, il restait donc à évaluer la constante de quenching pour le dodécylsulfate de sodium et le molybdate de sodium dihydraté (tableau 35).

Constituant	H <sub>2</sub> O	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	n-BuOH	SDS	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> ·2 H <sub>2</sub> O
k <sub>q</sub> (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	4100	640	5240	16900	13500

Tableau 35 : Constantes de désactivation de <sup>1</sup>O<sub>2</sub> par chaque constituant de la microémulsion calculées à partir de la durée de vie de <sup>1</sup>O<sub>2</sub> dans les solvants ( $k_q = k_d / [\text{Solvant}]$ ) ou mesurées en solution aqueuse (D<sub>2</sub>O).

La valeur obtenue ( $k_q = 1,7 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) montre que la fonction "sulfate de sodium" désactive notablement l'oxygène singulet. En effet, la contribution de la chaîne carbonée du SDS au quenching s'élève à environ  $25 k_q (\text{C-H}) = 25 \times 390 = 9800 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , le reste ( $7100 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) doit être attribué à  $-\text{O}-\text{SO}_3^-$ .

De même, la valeur pour Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>·2 H<sub>2</sub>O ( $k_q = 1,35 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) indique que le molybdate de sodium désactive significativement l'oxygène singulet. Les deux molécules d'eau de cristallisation du molybdate de sodium apporte une désactivation égale à  $2 \times 4100 = 8200 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , le reste ( $5300 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) doit être attribué à Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> lui-même. Nous ne pourrions donc pas négliger l'action du molybdate de sodium sur la désactivation de l'oxygène singulet au sein des microémulsions.

A partir du tableau 35 et connaissant la formulation de la microémulsion, il est possible de calculer la contribution de chacun des constituants en supposant que ceux-ci se comportent comme un mélange parfait pour lequel la désactivation apparente résulterait d'une simple contribution additive des différents composés présents.

A titre d'exemple, nous allons expliciter le calcul de la durée de vie de l'oxygène singulet dans la microémulsion 2 (tableau 36). La constante de désactivation ( $k_d$ ) de l'oxygène singulet par chaque constituant est exprimée par la relation (65).

$$k_d^C = \frac{1}{\tau_C^A} = k_q^C \times [C] \quad (65)$$

où  $k_q^C$  (M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>) représente la désactivation par "quenching" physique de <sup>1</sup>O<sub>2</sub> par le constituant et [C], la concentration du constituant au sein de la microémulsion.

La valeur de la concentration [C] est obtenue à partir de l'équation suivante (66) :

$$[C] (\text{mol/l}) = \frac{m}{\text{PM} \times d} \quad (66)$$

où  $m$  = la masse du constituant dans 1000 g de microémulsion

PM = poids moléculaire du constituant

$d = 1,11$  (densité moyenne de la microémulsion)

En remplaçant  $[C]$  par son expression dans la relation (65), nous aboutissons à la relation suivante (67).

$$k_d^C = \frac{1}{\tau_{\Delta}^C} = \frac{k_q^C \times m}{PM \times 1,11} \quad (67)$$

Ainsi, la désactivation de  $^1O_2$  pour le dichlorométhane dans la microémulsion 2 est égale à :

$$k_d^{CH_2Cl_2} = \frac{1}{\tau_{\Delta}^{CH_2Cl_2}} = \frac{640 \times 698,2}{97 \times 1,11} = 4,15 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

Le même calcul est ainsi réalisé pour chaque constituant et la désactivation de l'oxygène singulet dans la microémulsion est égal à  $\Sigma k_d^C$  (éq. 68).

$$\Sigma k_d^C = k_d^{CH_2Cl_2} + k_d^{BuOH} + k_d^{SDS} + k_d^{eau} = 41150 + 9295 + 3854 + 17073 = 3,44 \times 10^4 \text{ s}^{-1} \quad (68)$$

d'où une durée de vie de 29  $\mu\text{s}$ .

D'après les mesures effectuées, la durée de vie de l'oxygène singulet est bien dépendante de la structuration de la microémulsion puisque les valeurs calculées, à partir d'une simple additivité ( $\tau_{\Delta}^{Calc}$ ), sont dans tous les cas, inférieures aux valeurs expérimentales,  $\tau_{\Delta}^{Exp}$ . Ainsi, pour la microémulsion N°3, elles s'élèvent respectivement à 21  $\mu\text{s}$  et 30  $\mu\text{s}$  (tableau 36). De plus, l'écart entre la valeur théorique et la valeur expérimentale augmente progressivement lors du passage des micelles inverses (points 1, 2 et 3) au milieu "bicontinu" (points 4, 5, 6 et 7) et tend à diminuer lors du passage du milieu "bicontinu" aux micelles directes (point 8) (fig. 52).

Cette différence peut s'interpréter en considérant que la microémulsion est constituée d'une phase aqueuse ( $H_2O$ ,  $-OH$ ,  $-SO_4Na$ ) microdispersée au sein d'une phase organique ( $CH_2Cl_2$ ,  $CH_3-(CH_2)_3-$ ,  $CH_3-(CH_2)_{11}-$ ) et que l'oxygène singulet présente une plus grande affinité pour ce dernier milieu. L'oxygène singulet se situe préférentiellement dans la phase dichlorométhane plutôt que dans la phase aqueuse dans laquelle il a une faible durée de vie. Cette interprétation est cohérente avec le coefficient de solubilité (Vol d' $O_2$  dissous / Unité de volume d'eau) de l'oxygène ordinaire ( $P_{O_2} = 1 \text{ atm}$ ) plus élevée dans  $CH_2Cl_2$  (0,23) que dans l'eau (0,031)<sup>106</sup>.



N°	Composition de la microémulsion (%) CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /BuOH/SDS/Eau	Contribution	$k_d^{calc}$ (10 <sup>4</sup> s <sup>-1</sup> )	$\tau_{\Delta}^{calc}$ ( $\mu$ s)	$k_d^{obs}$ (10 <sup>4</sup> s <sup>-1</sup> )	$\tau_{\Delta}^{obs}$ ( $\mu$ s)
1	78,37 / 12,88 / 6,5 / 2,25	4658/8216,6/3436/4617	2,1	47,8	2,2/2,2	45,2/45
2	69,82 / 14,57 / 7,29 / 8,32	4150/9295/3854/17073	3,4	29,1	2,5/2,8/2,7	39,5/36/36,6
3	60,16 / 17,26 / 8,64 / 13,94	3576/1101/4567/28605	4,8	20,9	3,3/3,3	30,2/30
4	50,06 / 19,27 / 9,61 / 21,06	2975/12293/5080/43216	6,3	15,7	4,2/4,1	23,7/24,1
5	40,28 / 19,84 / 9,92 / 29,96	2394/12657/5244/61479	8,2	12,2	4,8/4,8/4,3	20,8/21/20,3
6	30,16 / 20,04 / 9,92 / 39,88	1793/12784/5244/81836	10,2	9,8	6,3/6,1	15,9/16,4
7	21,16 / 19,36 / 9,58 / 49,9	1258/12350/5064/102397	12,1	8,2	7,7/7,9	13/12,6
8	12,33 / 16,71 / 8,29 / 62,67	733/10650/4382/128602	14,4	6,9	12,1/13,4	8,2/7,4

Tableau 36 : Comparaisons des durées de vie de l'oxygène singulet mesurées dans les microémulsions avec les valeurs calculées à partir de leurs compositions pondérales.

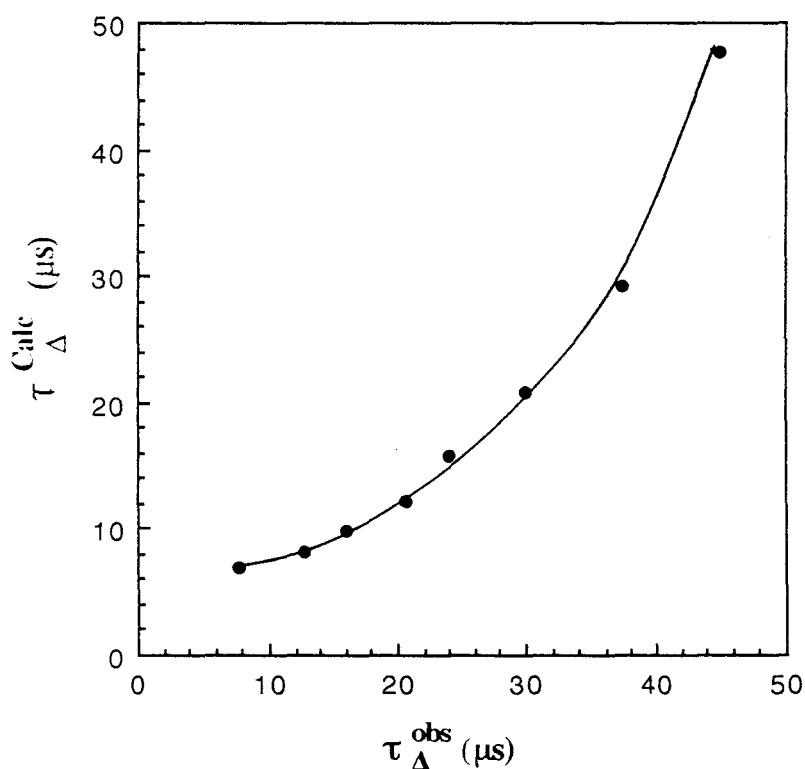
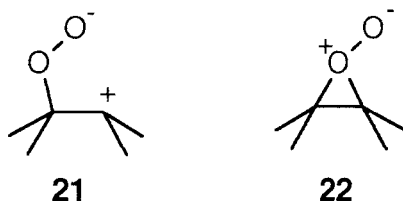


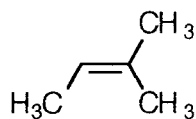
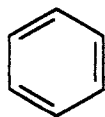
Figure 52 : Comparaison des durées de vie de <sup>1</sup>O<sub>2</sub> calculées et déterminées expérimentalement pour les microémulsions de la figure 45.

*δ- Influence du solvant sur la réactivité globale du substrat avec l'oxygène singulet*

Les oléfines réagissent avec l'oxygène singulet selon trois mécanismes principaux pour donner des hydroperoxydes allyliques (ène-réaction), des dioxétanes (cycloaddition [2+2]) ou des endoperoxydes (cycloaddition [4+2])<sup>107</sup>. Les effets de solvant sur cette réaction ont été étudiés avec plusieurs 1,3-diènes acycliques qui subissent simultanément ces trois modes de réaction<sup>108</sup>. Selon le rapport entre ces différents peroxydes obtenus, Manning et Foote ont conclu que la constante de vitesse globale des cycloadditions [2+2] augmente avec la polarité du solvant alors que la constante de vitesse globale de la ène-réaction est faiblement dépendante de la nature du solvant. L'intermédiaire de réaction avancé pour les dioxétanes est un zwitterion (**21**) tandis que pour l'hydroperoxyde allylique, c'est un perépoxyde (**22**)<sup>109</sup>.



La stabilité de ces deux intermédiaires augmente avec la polarité du milieu réactionnel, ce qui implique que la vitesse de réaction sera d'autant plus rapide que la polarité du solvant sera élevée. Au contraire, la vitesse de cycloaddition [4+2] semble être pratiquement indépendante du solvant en accord avec un mécanisme concerté<sup>110</sup>. Gollnick et Griesbeck<sup>111</sup> ont confirmé ces résultats en mesurant la vitesse de réaction globale de trois substrats spécifiques : le 2,3-diméthyl-2-butène (**23**), le 1,3-cyclohexadiène (**24**) et le benzvalène (**25**) qui conduisent respectivement à un hydroperoxyde allylique, à un endoperoxyde et à un dioxétane.

**23****24****25**

Or, récemment, Aubry et coll.<sup>105</sup> ont montré que la cycloaddition [4+2] est fortement dépendante du solvant pourvu qu'on examine des solvants très polaires. En effet, lors de la réaction de l'oxygène singulet avec le 1,4-diméthylnaphtalène (DMN, **26**), la constante de vitesse globale est très faible dans les solvants non polaires comme les

alcane tandis qu'elle augmente considérablement dans les solvants très polaires comme le formamide (tableau 37).

Solvant	$1/k_d = \tau_\Delta$ ( $\mu\text{s}$ )	$\delta_H$ ( $\text{MPa}^{0,5}$ )	$\pi^*$	$k$ ( $10^4 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ )	
				$k_r$	$k_r + k_q$
hexane	30	15,0	-0,08	-	0,9
cyclohexane	23	16,8	0,00	-	0,8
dichlorométhane	97	19,8	0,82	2,9	7,6
formamide-d <sub>3</sub>	212	39,3	0,97	-	356
formamide-h <sub>3</sub>	11,5	39,3	0,97	124	324

Tableau 37: Durée de vie de  $^1\text{O}_2$  dans les différents solvants caractérisés par leurs paramètres  $\delta_H$ <sup>112</sup> et  $\pi^*$ <sup>113</sup>. Valeurs des constantes de vitesse chimique ( $k_r$ ) et globale ( $k_r + k_q$ ) pour le 1,4-diméthylnaphtalène dans ces mêmes solvants.

De plus, il est possible de calculer la vitesse globale de réaction en utilisant la relation (69) qui prend en compte deux paramètres du solvant : le paramètre polarité-polarisabilité  $\pi^*$  de Kamlet et Taft et, le paramètre de solubilité d'Hildebrand  $\delta_H$  (racine carrée de la densité d'énergie de cohésion).

$$\log(k_r + k_q) = 2,62 + 0,07 \delta_H + 1,18 \pi^* \quad (69)$$

L'intervention de ces paramètres  $\pi^*$  et  $\delta_H$  peut être justifiée sur la base d'un mécanisme, pour la réaction entre l'oxygène singulet et DMN, s'effectuant en deux étapes<sup>105</sup>. La première est la formation réversible d'un exciplexe (**27**) présentant un caractère de transfert de charge dû à la forte attraction électronique de l'oxygène singulet et est caractérisé par une constante d'équilibre  $K$ . Cette réaction libère un certain nombre de molécules de solvant. Dans la seconde étape, l'exciplexe solvato donne soit l'endoperoxyde du DMN (**28**), soit le DMN et une molécule d'oxygène à l'état fondamental (fig. 53). Le déplacement de l'équilibre vers la formation de l'exciplexe est favorisée par une l'augmentation : i) du paramètre de solubilité d'Hildebrand  $\delta_H$  ii) du paramètre polarité-polarisabilité du solvant  $\pi^*$  et iii) de la solvophobie du diène pour le solvant.

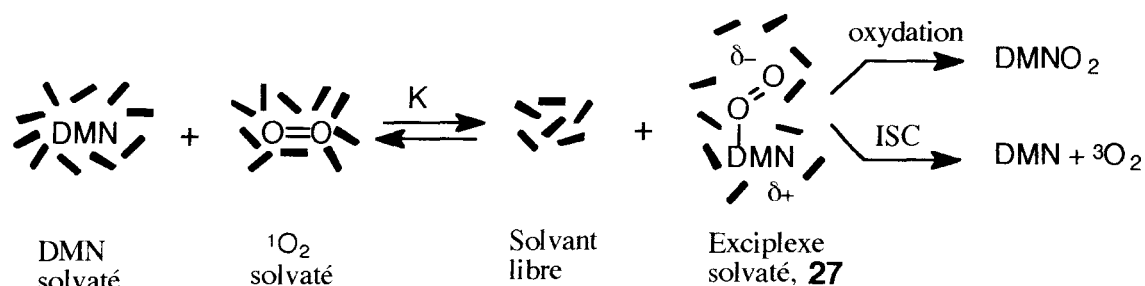


Figure 53 : Mécanisme du quenching physique et chimique de l'oxygène singulet par le 1,4-diméthylnaphtalène.

Nous avons également observé ce phénomène en étudiant l'influence du solvant au sein d'une microémulsion sur la vitesse de réaction globale de l'oxygène singulet avec le citronellol ou avec l' $\alpha$ -terpinène. Le citronellol réagit avec l'oxygène singulet selon le mécanisme de la ène-réaction tandis que l' $\alpha$ -terpinène selon le mécanisme de la [4+2] cycloaddition. La formule de la microémulsion utilisée était Solvant / BuOH / SDS / Eau = 70,18 / 9,35 / 12,52 / 7,95. Les deux solvants étudiés étaient le dichlorométhane et le cyclohexane. Les constantes  $k_d$  et  $(k_r + k_q)$  ont été mesurées par photolyse éclair en irradiant une microémulsion contenant des concentrations croissantes de citronellol ou d' $\alpha$ -terpinène et un photosensibilisateur (TPP) avec un flash de lumière bref (6 ns) et en suivant la décroissance de la luminescence de l'oxygène singulet à 1270 nm au cours du temps (fig. 54 et 55, tableau 38).

	Citronellol		$\alpha$ -Terpinène	
	dichlorométhane	cyclohexane	dichlorométhane	cyclohexane
$k_d$ ( $10^4 \text{ s}^{-1}$ )	2,36	4,5	2,37	4,43
$\tau_\Delta$ ( $\mu\text{s}$ )	42,4	22,2	42,2	22,6
$(k_r + k_q)$ ( $10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )	111	58	4150	2300

Tableau 38 : Durée de vie de  ${}^1\text{O}_2$  dans deux microémulsions à base de dichlorométhane ou de cyclohexane. Valeurs des constantes de vitesse globale  $(k_r + k_q)$  du citronellol et de l' $\alpha$ -terpinène dans les mêmes milieux.

La constante de vitesse globale  $(k_r + k_q)$  est supérieure en présence de dichlorométhane (deux fois plus rapide) aussi bien lors de la ène-réaction (citronellol) que lors de la [4+2]-cycloaddition ( $\alpha$ -terpinène). Ces résultats étaient attendus vu la différence notable entre les deux solvants au niveau du paramètre  $\pi^*$  (cf tableau 37), De plus, cette différence de vitesse observée ne peut être imputée qu'à la nature du solvant puisque tous les autres paramètres restent constants.

Nous constatons aussi que la durée de vie de l'oxygène singlet est pratiquement deux fois plus longue au sein de la microémulsion contenant le dichlorométhane en accord avec la différence de durée de vie de l'oxygène singlet dans les deux solvants purs (97  $\mu\text{s}$  pour le dichlorométhane et de 23  $\mu\text{s}$  pour le cyclohexane).

En conclusion, la constante de vitesse globale ( $k_r + k_q$ ) est bien dépendante de la nature du solvant quel que soit le type de réaction avec l'oxygène singlet mis en jeu. D'autre part, les constantes de vitesse globale ( $k_r + k_q$ ) trouvées pour le citronellol ( $1,11 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  et  $0,58 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) s'approchent des valeurs déterminées pour le citronellol en solution dans divers solvants organiques purs<sup>114</sup>  $0,6 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (MeOH),  $0,78 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (MeOH)<sup>115</sup>,  $1,04 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (iPrOH)<sup>116</sup> et  $1,44 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (CH<sub>3</sub>CN)<sup>116</sup>. Ces résultats prouvent que notre hypothèse, qui considère la microémulsion comme un solvant homogène du point de vue cinétique, est vérifiée.

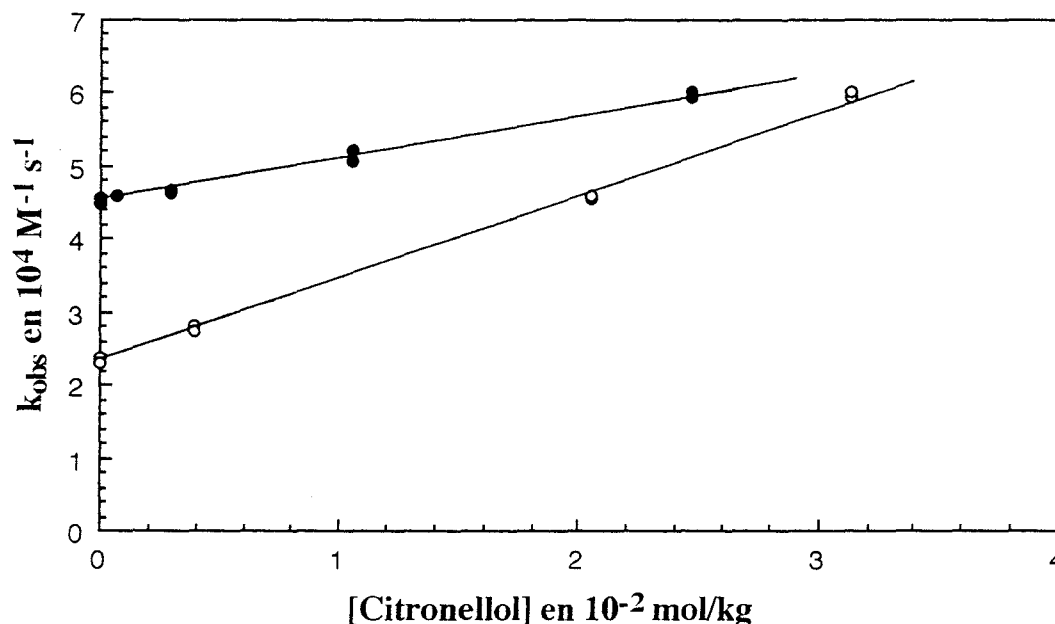


Figure 54 : Variation de la constante de quenching de l'oxygène singlet en fonction de la concentration en citronellol dissous dans une microémulsion à base de dichlorométhane (○) ou de cyclohexane (●).

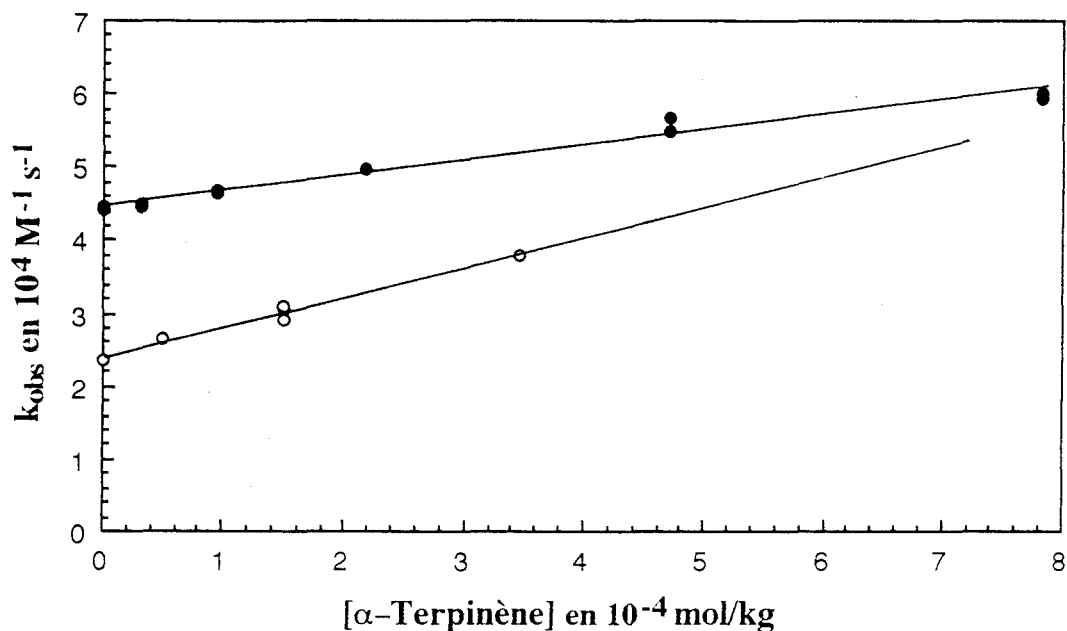


Figure 55 : Variation de la constante de quenching de l'oxygène singulet en fonction de la concentration en  $\alpha$ -terpinène dissous dans une microémulsion à base de dichlorométhane (○) ou de cyclohexane (●).

### c- Choix du milieu réactionnel

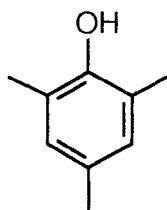
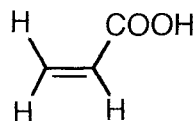
Le type de milieu réactionnel utilisé dépend principalement de l'hydrosolubilité du substrat. Si le substrat est :

- \* très hydrophile : milieu aqueux
- \* un peu hydrophile : milieu biphasique ou microémulsion
- \* hydrophobe : microémulsion.

Par contre, la composition du milieu réactionnel est fonction des "propriétés d'usage recherchées". En effet, il semble indispensable de prendre en compte les paramètres physico-chimiques liés à l'oxygène singulet. Dans la cas où le milieu réactionnel se réduit à un solvant pur, le choix de ce solvant se fera en fonction de la réactivité du substrat vis à vis de l'oxygène singulet. Par exemple, si le substrat est peu réactif vis à vis de l'oxygène singulet, on préférera recourir à un solvant ayant un indice  $\pi^*$  élevé et présentant un pouvoir solubilisant élevé pour le substrat utilisé, de façon à augmenter la vitesse de réaction. De plus, dans la mesure du possible, il est préférable d'utiliser un solvant deutéré pour accroître la durée de vie de l'oxygène singulet. Dans le cas plus particulier des microémulsions, le choix des différents constituants et de leurs proportions est plus complexe. Les "propriétés d'usage recherchées" sont les suivantes : i) stabilité au stockage et lors de la réaction ii) aptitude à dissoudre des concentrations élevées du substrat et iii)

récupération aisée du produit d'oxydation, du catalyseur et du tensioactif après réaction. La récupération du produit d'oxydation, après élimination des solvants par évaporation rotative, est basée sur la différence de solubilité dans le dichlorométhane entre le tensioactif, le molybdate et le produit d'oxydation. Notre choix s'est porté sur le dodécylsulfate de sodium (SDS) comme tensioactif, facilement séparable du produit d'oxydation en raison de son caractère anionique (les tensioactifs cationiques interagiraient avec les ions molybdates et les non-ioniques seraient difficiles à séparer du produit d'oxydation en fin de réaction). Le butanol est choisi comme cotensioactif car son élimination par évaporation sous vide de trompe à eau est aisée. Le recours au dichlorométhane ou au cyclohexane comme solvants organiques se justifie par leur insensibilité aux réactifs et à leur faible point d'ébullition. Le choix de l'un ou de l'autre s'effectuera en fonction de la réactivité du substrat vis à vis de l'oxygène singulet et de sa solubilité. La durée de vie de l'oxygène singulet dans le dichlorométhane est de 97  $\mu$ s tandis qu'elle n'est que de 23  $\mu$ s dans le cyclohexane. De plus, la réactivité est également plus élevée dans le dichlorométhane en raison de son paramètre polarité-polarisabilité  $\pi^* = 0,82$  ( $\pi^* = 0$  pour le cyclohexane).

En résumé, le choix du type de milieu réactionnel dépend de l'hydrosolubilité du substrat et sa composition est fonction de la réactivité globale ( $k_r + k_d$ ) du substrat vis à vis de l'oxygène singulet. Les substrats dont l'oxydation est envisagée par la source chimique d'oxygène singulet  $H_2O_2 / MoO_4^{2-}$ , ont été répertoriés en deux catégories : i) hydrophile ii) hydrophobe. En premier lieu, nous nous sommes intéressés aux composés hydrophiles. Dans cette catégorie, se trouvent les acides et les phénols. Pour les acides, notre intérêt s'est porté sur les dérivés de l'acide acrylique (**29**) à la demande de la société Akzo. Le choix du mésoitol (**30**) a été effectué à la demande de la société Rhône Poulenc en raison de l'intérêt industriel du produit d'oxydation, comme précurseur de la synthèse de la vitamine E.

**30****29**

Le choix du milieu réactionnel se fera en fonction de leur hydrosolubilité. Par ailleurs, l'oxydation d'un même substrat pourra être effectuée au sein de différents milieux réactionnels afin de trouver le milieu le mieux adapté en fonction du substrat utilisé. En second lieu, notre attention s'est portée sur les substrats hydrophobes dont nous détaillerons l'étude ultérieurement.

Dans les deux cas, l'oxydation de tous ces substrats s'est effectuée selon le même protocole : la fraction de peroxyde d'hydrogène ajoutée au milieu réactionnel est réalisée de façon à privilégier la formation du triperoxomolybdate  $\text{MoO}(\text{O}_2)_3^{2-}$ , précurseur de l'oxygène singulet<sup>73</sup> :  $3 [\text{Mo}]_{\text{aq}} < [\text{H}_2\text{O}_2] \leq 3 [\text{Mo}]_{\text{aq}} + 0,5 \text{ M}$ . Le moment de l'ajout de la fraction suivante de peroxyde d'hydrogène est déterminé en s'aidant des changements de couleur observés qui traduisent la présence des peroxomolybdates successifs : jaune pour le diperoxomolybdate  $\text{MoO}_2(\text{O}_2)_2^{2-}$ , orangé pour le triperoxomolybdate et rouge-brun pour le tétraperoxomolybdate  $\text{Mo}(\text{O}_2)_4^{2-}$ . Le virage de l'orangé au jaune du milieu réactionnel constitue donc le signal pour l'ajout d'une nouvelle fraction de peroxyde d'hydrogène. La disparition du substrat [S] et la formation du peroxyde  $[\text{SO}_2]_0$  sont suivies par chromatographie liquide haute pression CLHP ou par RMN  $^1\text{H}$ .

### C- Peroxydation de substrats hydrophiles

#### a – 2,4,6-triméthylphénol (mésitol)

Le choix du phénol s'est porté sur le mésitol (**30**) pour l'intérêt industriel du produit d'oxydation (**31**). En effet, il sert de précurseur à la synthèse industrielle de la vitamine E (fig. 56). Cette vitamine est connue pour ses propriétés antioxydantes, en particulier, elle "piège" les radicaux libres formés dans les systèmes biologiques<sup>117</sup>. De plus, elle interagit très efficacement avec l'oxygène singulet soit en le captant par "quenching" chimique ( $k_r$ ) ou physique ( $k_q$ ) mais le processus majoritaire est essentiellement physique ( $k_q \gg k_r$ )<sup>117</sup>.

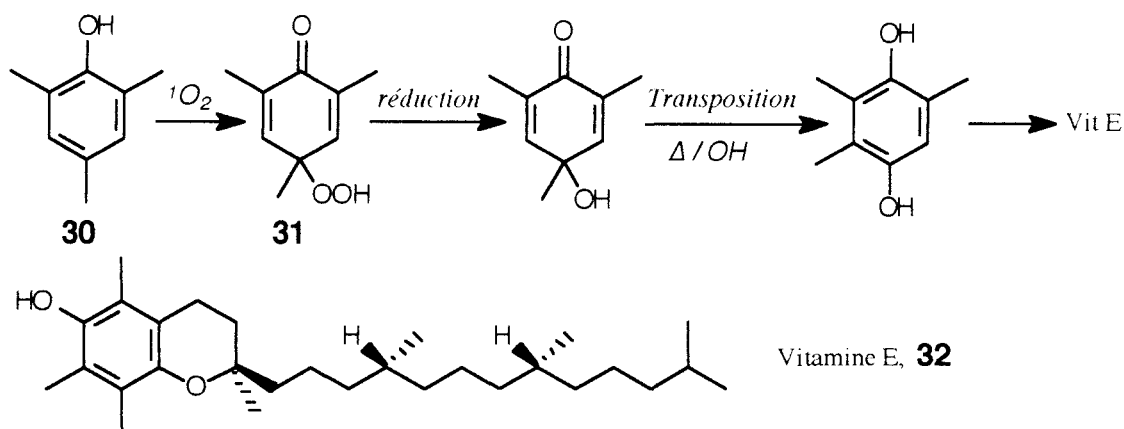


Figure 56 : Schéma de synthèse industrielle de la vitamine E.

#### $\alpha$ - Réactivité vis à vis de l'oxygène singulet

Les phénols sont des agents antioxydants efficaces tant au niveau de systèmes biologiques qu'au niveau de processus chimiques et photochimiques. En outre, une étude récente proposée par Rhône Poulenc nous a permis de montrer que les phénols interagissent avec l'oxygène singulet avec une constante de vitesse élevée. L'essentiel de



l'oxygène singulet est désactivé par quenching physique, dont la proportion dépend du solvant utilisé, et une partie très minoritaire est oxydée chimiquement<sup>118</sup>. Le produit résultant de l'oxydation est fonction de la nature du phénol. Si le phénol est para-substitué, le produit majoritaire est le 4-hydroperoxy-2,5-cyclohexadièn-1-one<sup>119,120</sup>. Deux types de mécanismes sont avancés : i) type I : transfert d'électron ii) type II : oxygène singulet. Mais le mécanisme de la photooxydation peut changer selon le sensibilisateur utilisé, le solvant employé et les concentrations en substrat et en oxygène<sup>119</sup>. Par exemple, le 9,10-dicyanoanthracène (DCA, **33**)<sup>121</sup> étant un bon sensibilisateur déficient en électron, l'oxydation s'accompagne d'un transfert d'électron du substrat riche en électron au DCA (fig. 57).

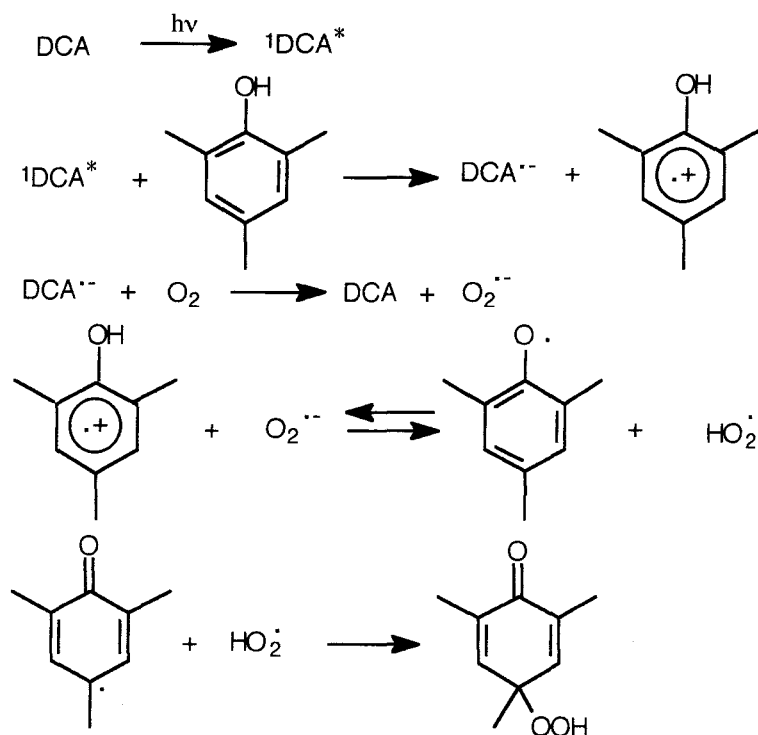
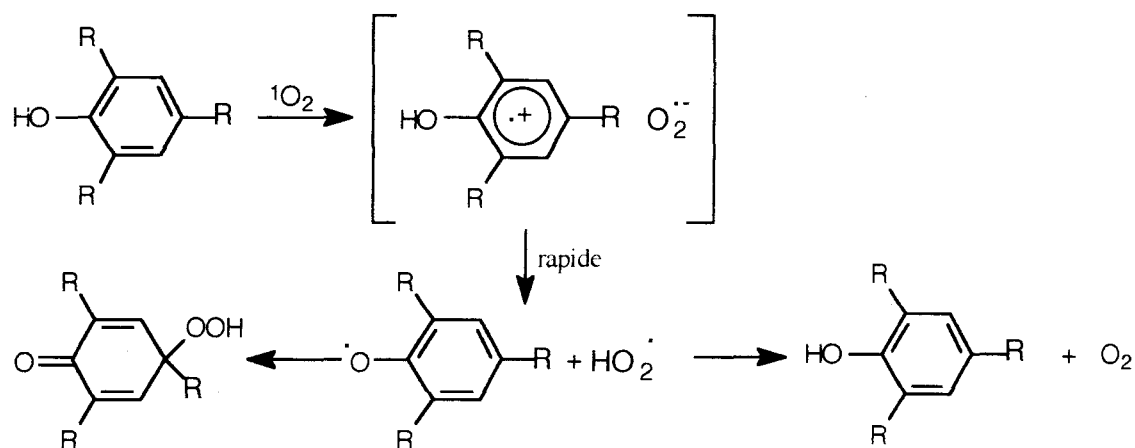
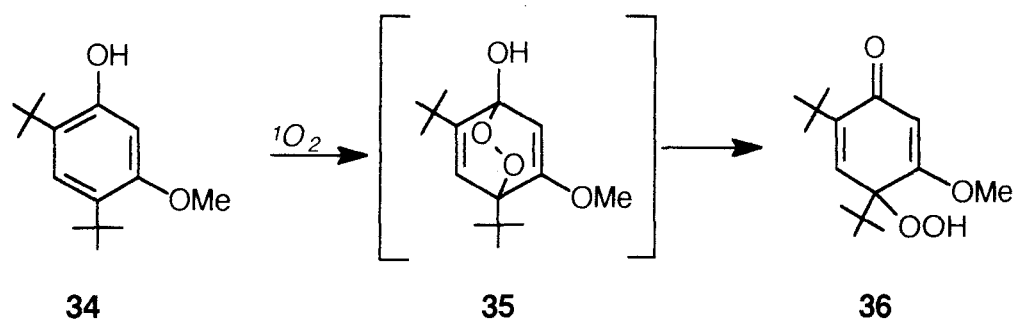


Figure 57: Représentation schématique du mécanisme de type I.

Le mécanisme, avancé par Foote<sup>118</sup> pour l'oxygène singulet, s'apparente au précédent. Il débute par un transfert monoélectronique depuis le phénol jusqu'à l'oxygène singulet en donnant une paire d'ions. L'anion superoxyde obtenu arracherait le proton relativement acide du phénol pour conduire au radical hydroperoxy HO<sub>2</sub><sup>•</sup> et au radical phénoxy ArO<sup>•</sup> qui réagiraient ensemble en fournissant, soit le produit d'oxydation si HO<sub>2</sub><sup>•</sup> attaque la position para, soit le phénol de départ et l'oxygène fondamental si le radical phénoxy récupère un atome d'hydrogène à HO<sub>2</sub><sup>•</sup>.



Au contraire, Saito<sup>122</sup> a envisagé la possibilité d'une cycloaddition-1,4 de l'oxygène singlet sur les phénols riches en électron. Ainsi, le 4,6-di-terbutyl-3-méthoxyphénol (**34**) réagit avec l'oxygène singlet, engendré par voie chimique ou photochimique, à la même vitesse pour donner l'hydroperoxyde correspondant (**36**). Saito a suggéré que la réaction s'effectuerait par l'intermédiaire d'un endoperoxyde-1,4 (**35**) plutôt que par un radical phénoxy.



En revanche, pour les phénols non para-substitués, le produit majoritaire obtenu est la benzoquinone mais cela dépend de la nature du solvant. En effet, dans le cas du 2,6-tertiobutylphénol (**37**), si la réaction est réalisée en milieu méthanolique, le produit majoritaire est la diphénoquinone (**38**) tandis que c'est la benzoquinone (**39**) dans le chloroforme<sup>120</sup> (fig. 58).

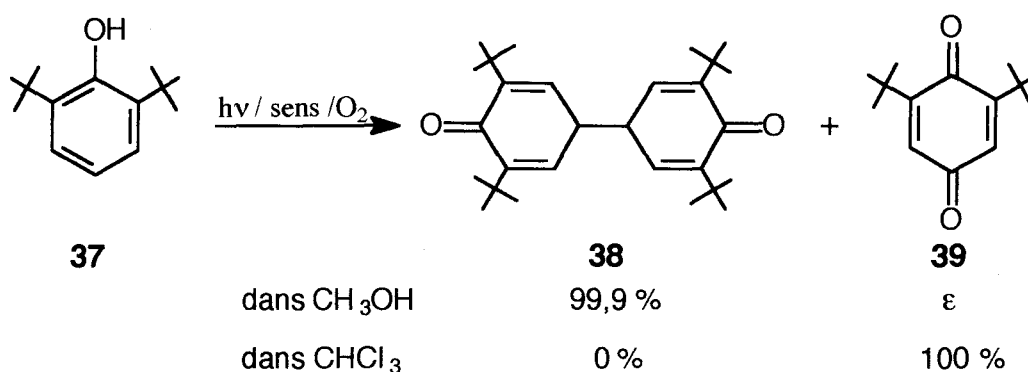


Figure 58 : Photooxydation du 2,6-terbutyl phénol dans différents solvants.

Mais pour le 2,3,6-triméthylphénol (**40**), le produit de photooxydation est, soit le biphénol (**41**), soit la benzoquinone (**42**) selon le solvant utilisé (fig. 59).

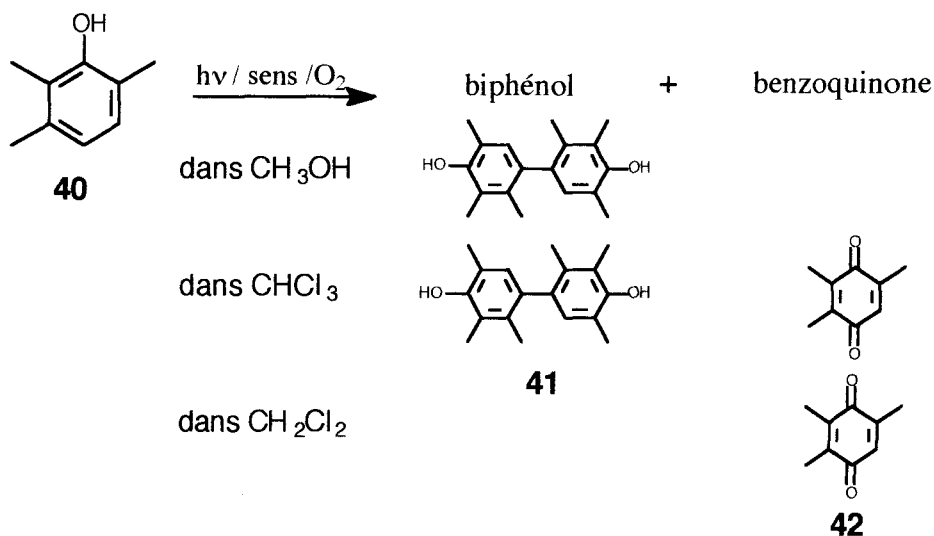


Figure 59 : Photooxydation du 2,3,6-triméthyl phénol dans différents solvants.

#### *β- oxydation du mésitol en microémulsion*

L'oxydation du mésitol par des sources avérées ou probables d'oxygène singulet a déjà été rapportée dans la littérature. Barton<sup>89</sup> et collaborateurs ont réalisé l'oxydation du mésitol à l'aide du système H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / CeO<sub>2</sub> à reflux pendant deux heures dans l'éthanol. Le 4-hydroperoxy-2,4,6-triméthyl-2,5-cyclohexadien-1-one (perquinol, **31**) est obtenu avec un rendement de 71,4 %. Le système Ti(IV) / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a permis à Bacon<sup>123</sup> d'obtenir le perquinol comme produit majoritaire. Une autre réaction en milieu eau / méthanol fut effectuée par Hayashi<sup>124</sup> et collaborateurs sur le 2,6-ditertiobutyl-4-méthylphénol par le système H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> maintenu à 25-30°C pendant 4-5 heures. Le rendement pour le 2,6-ditertiobutyl-4-méthyl-4-hydroperoxy-2,5-cyclohexadien-1-one atteint 80-95 %. Une photooxydation du mésitol en solution dans l'acétonitrile a été réalisée en présence

d'oxygène et de dicyanoanthracène. Après huit heures d'irradiation, le seul produit obtenu est le perquinol correspondant avec un taux de conversion de 33%.

L'oxydation des phénols par l'oxygène singulet est difficile à réaliser à l'échelle préparative. En effet, leur interaction avec l'oxygène singulet s'effectue principalement par un processus de "quenching" physique tandis que le "quenching" chimique qui conduit au produit recherché est généralement très minoritaire ( $k_q \gg k_r$ ). Il faut donc utiliser un large excès d'oxygène singulet par rapport à la quantité de phénol de départ. Cela signifie que, dans notre cas où l'oxygène singulet provient de la dismutation de  $H_2O_2$  catalysée par  $MoO_4^{2-}$ , l'oxydation d'un phénol tel que le mésitol nécessitera un nombre d'équivalents de  $H_2O_2$  bien supérieur à la valeur 2 qui correspond à la situation idéale à toutes les molécules de  $^1O_2$  formées sont utilisées pour oxyder le substrat.

Phénol	Source d' $^1O_2$	Conditions	Perquinol (%)	$\frac{[H_2O_2]}{[phénol]}$	Réf
2,4,6-triméthyl	$H_2O_2 / CeO_2$	EtOH / reflux / 2h	71,4		87
2,4,6-triméthyl	Ti(IV) / $H_2O_2$	40°C / butanol		0,25	123
2,6-ditertiobutyl- 4-méthyl	$H_2O_2$ $Na_2MoO_4$	eau / méthanol 25-30°C / 4-5 h	80-95	20	124
2,4,6-triméthyl	hv / DCA / $O_2$	$CH_3CN$ / 8 h	32		121

Tableau 39: Oxydation du mésitol ou de phénols apparentés par des sources probables d'oxygène singulet rapportées dans la littérature.

Cependant, une étude cinétique réalisée par V. Nardello a montré que deux paramètres peuvent modifier considérablement les valeurs de  $k_r$  et  $k_q$  du phénol. Le premier d'entre eux est la nature du solvant : lorsqu'on compare les valeurs de la constante de vitesse globale ( $k_r + k_q$ ) dans un solvant organique peu polaire (benzène), dans un solvant organique polaire (méthanol) ou dans l'eau, on constate que la réactivité du mésitol s'accroît d'un facteur 78 lorsqu'on passe du benzène à l'eau.

Substrat	ArOH			ArO <sup>-</sup>	
	$C_6D_6$	$CH_3OD$	$D_2O$	$CH_3OD$	$D_2O$
$10^{-4}(k_r + k_q)$ en $M^{-1} s^{-1}$	1,0	3,8	78	7380	trop rapide

Tableau 40: Constantes de vitesse globale du phénol (ArOH) et de sa base conjuguée (ArO<sup>-</sup>) avec  $^1O_2$  dans différents solvants.

D'autre part, il apparaît que la réactivité de la base conjuguée du mésoitol ( $\text{ArO}^-$ ) dans l'eau est 10 fois plus élevée que celle de la forme protonée ( $\text{ArOH}$ ) dans le même solvant. De plus, le rapport  $k_r / (k_r + k_q)$  atteint 50 % dans l'eau. Or ce rapport est égal à la proportion maximale d'oxygène singulet utilisable pour oxyder le mésoitol. On peut donc espérer oxyder une mole de mésoitol avec 4 moles d'eau oxygénée.

Malheureusement, il n'est pas envisageable d'oxyder le mésoitol dans l'eau pure en raison de sa solubilité limitée ( $\leq 5 \times 10^{-3}$  M à pH 7 et 0,4 M à pH 12,2) et de l'instabilité du perquinol en milieu aqueux basique. Nous avons donc essayé d'effectuer cette oxydation en opérant dans deux microémulsions constituées de cyclohexane ou de dichlorométhane / BuOH + SDS / eau + molybdate = 75 / 19 / 9, présentant un rapport BuOH / SDS égal à 1 et une concentration en molybdate de sodium dans l'eau égale à 0,8  $M_{\text{aq}}$ . Nous espérons ainsi modifier quelque peu le schéma réactionnel de la figure 2 grâce à l'hydrophilie de  $\text{ArO}^-$ . Au pH auquel se déroule la réaction de formation de l'oxygène singulet (pH = 10,5), une grande partie du mésoitol ( $\approx 43$  %) présent dans la phase aqueuse se trouve sous la forme basique ( $pK_a = 10,86$ ). Celle-ci étant plus hydrophile que le mésoitol, on s'attend à ce que l'équilibre de partage en milieu basique  $(\text{ArOH})_{\text{slvt. org}} \rightleftharpoons (\text{ArO}^-)_{\text{aq}}$  soit plus déplacé vers la droite que l'équilibre de partage en milieu neutre  $(\text{ArOH})_{\text{slvt. org}} \rightleftharpoons (\text{ArOH})_{\text{aq}}$ . En conséquence, les microgouttelettes aqueuses devraient contenir une concentration notable en  $\text{ArO}^-$  et une partie de l'oxygène singulet devrait réagir avec lui dans les conditions cinétiques les plus favorables ( $k_r \approx k_q$ ). Le produit d'oxydation (perquinol) devrait être extrait dans la phase solvant au fur et à mesure de sa formation et être ainsi préservé d'une dégradation ultérieure. Dans ce schéma réactionnel, la phase organique ne servirait que de "réservoir" pour le mésoitol (**30**) et le perquinol (**31**), mais l'essentiel de la réaction se déroulerait dans la phase aqueuse. La microémulsion à base de cyclohexane devrait être la plus favorable car la solubilité du mésoitol doit être plus faible dans le cyclohexane que dans le dichlorométhane et l'équilibre de partage devrait être plus déplacé vers la droite (fig. 60).

Pour comparer les comportements cinétiques de ces deux microémulsions, nous avons suivi l'oxydation de 0,1 mol/kg de mésoitol dans chaque microémulsion. Après chaque ajout de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , le milieu réactionnel était analysé par CLHP en détectant à 224 nm (point isobestique du système mésoitol / perquinol) la disparition du mésoitol et l'apparition du perquinol. Après 2 h à 20°C, un ajout de 3,6 mol/kg de peroxyde d'hydrogène est suffisant pour un taux de conversion de 98 %, soit un taux de fixation de l'oxygène singulet de 5,5 %.

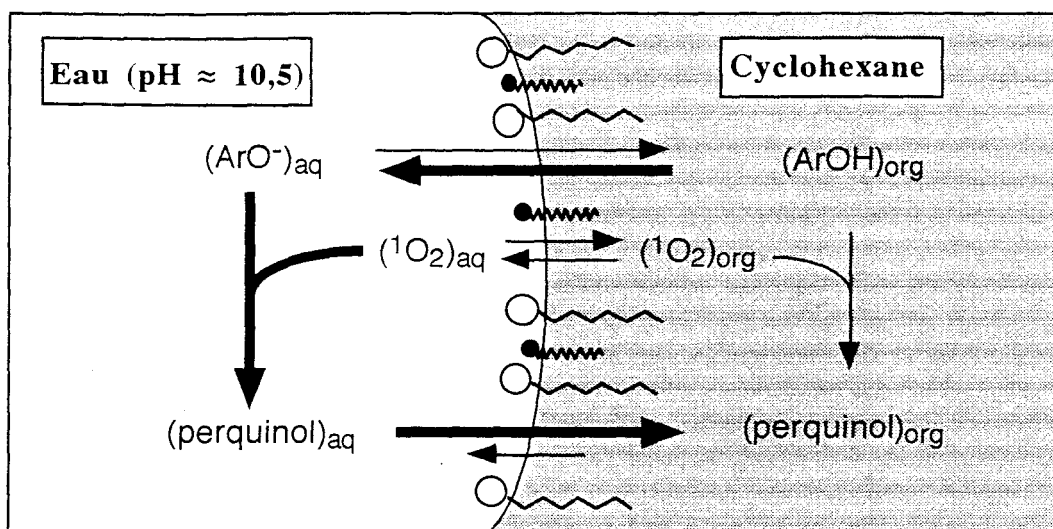


Figure 60: Oxydation du mésitol par une source chimique d'oxygène singulet dans une microémulsion à base de cyclohexane. (Les flèches épaisses correspondent au schéma réactionnel recherché).

Les résultats étaient ensuite traités selon une analyse cinétique décrite précédemment (p 118) en portant les valeurs de  $\Delta [\text{Mésitol}] / [^1\text{O}_2]_{\text{cumulé}}$  en fonction de  $\ln \{[\text{Mésitol}]_0 / [\text{Mésitol}]_\infty\} / [^1\text{O}_2]_{\text{cumulé}}$  (fig. 61).

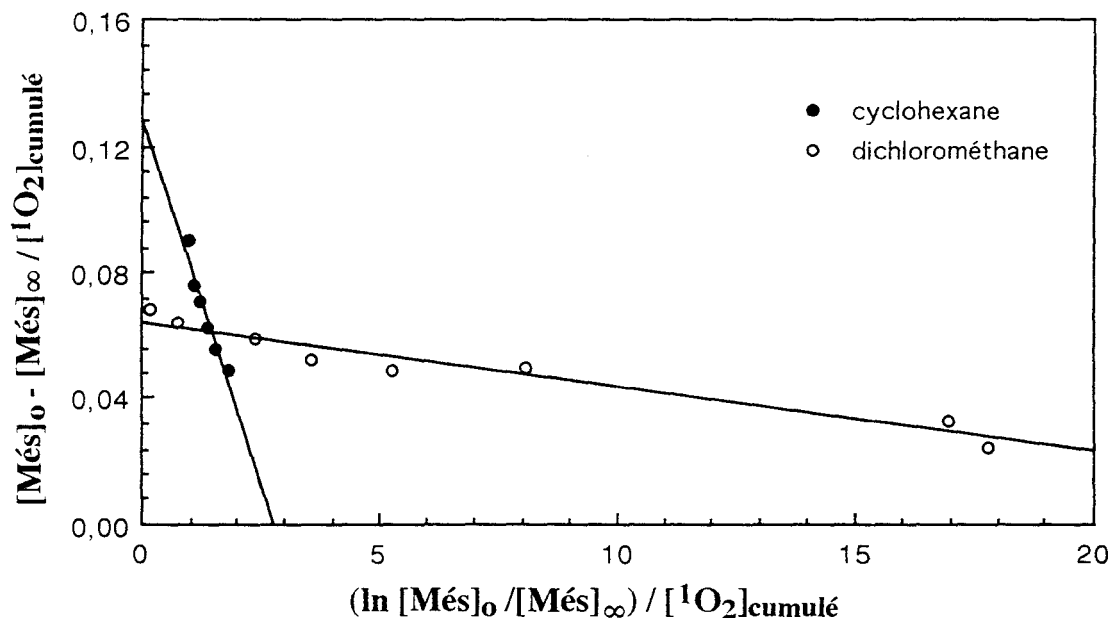


Figure 61 : Analyse cinétique de l'oxydation chimique du mésitol au sein des microémulsions 75 / 19 / 6 = Solvant organique / BuOH + SDS / Eau.

Nous constatons sur la figure 61 que les droites de régression sont très différents pour chacun des solvants. En particulier, les ordonnées à l'origine correspondant au pourcentage de mésitol oxydé lorsque la désactivation de  $^1\text{O}_2$  par le milieu réactionnel

devient négligeable. Elles sont égales à  $k_r / (k_r + k_q)$  où  $k_r$  et  $k_q$  sont des constantes apparentes qui résultent de l'ensemble des phénomènes décrits ci-dessus. Dans la microémulsion à base de cyclohexane, ce rapport est égal à 13% et dans celle à base de dichlorométhane, il ne dépasse pas 7%. Les prévisions annoncées se révèlent donc qualitativement exactes mais le taux maximal de fixation de  $^1\text{O}_2$  s'avère sensiblement moins élevé que celui espéré (50 %). Cela signifie probablement que la concentration en  $\text{ArO}^-$  dans les microgouttelettes aqueuses est insuffisante pour interagir avec tout l'oxygène singulet disponible et qu'une partie de  $^1\text{O}_2$  diffuse dans la phase solvant où il n'oxyde que très inefficacement ( $k_q \gg k_r$ ) la forme protonée du mésitol (fig. 60).

En s'appuyant sur ces résultats, nous avons entrepris l'oxydation préparative d'une solution à 0,1 mol/kg de mésitol dans une microémulsion à base de cyclohexane. L'ajout progressif de 3,9 mol/kg de peroxyde d'hydrogène a permis de convertir 97 % du mésitol en perquinol en moins de deux heures (fig. 62).

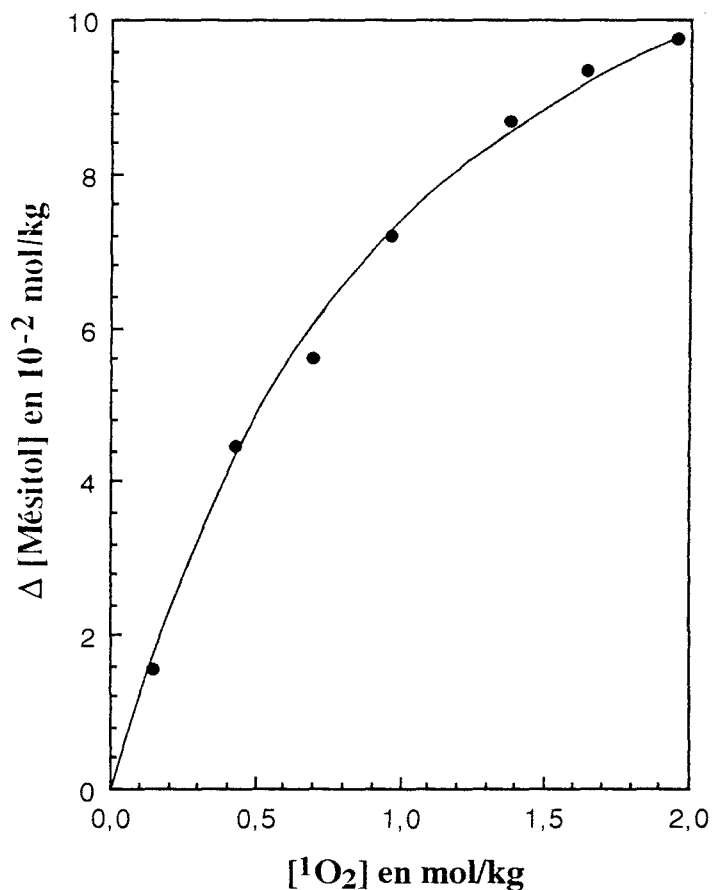


Figure 62 : Oxydation du mésitol au sein d'une microémulsion à base de cyclohexane.

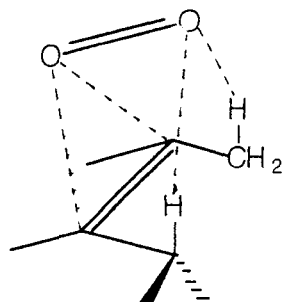
Ces 39 équivalents de  $\text{H}_2\text{O}_2$  s'accordent bien avec la quantité théorique de  $\text{H}_2\text{O}_2$  prévue par l'équation 61 dans laquelle le rapport  $k_d / (k_r + k_q) = 0,046$  est égal à la pente de la droite (points noirs de la figure 61) et  $k_r / (k_r + k_q) = 0,13$ .

## b- Dérivés de l'acide acrylique

*α- Réactivité vis à vis de l'oxygène singulet*

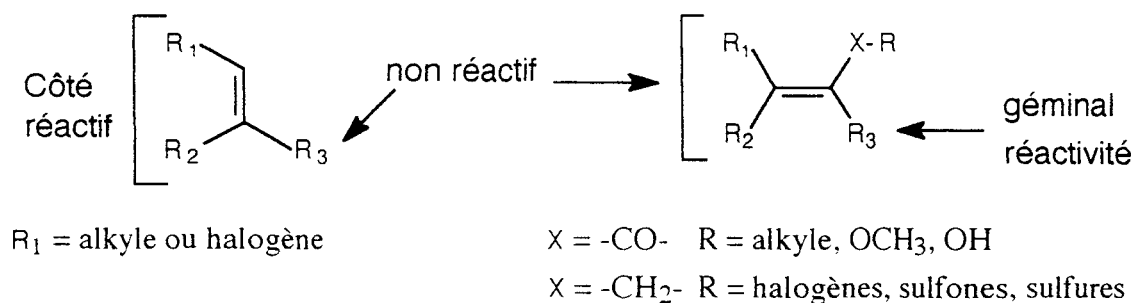
L'oxygène singulet est un réactif électrophile, il manifeste une préférence marquée pour les oléfines substituées riches en électrons. La réaction est une ène-réaction conduisant à un hydroperoxyde avec migration simultanée de la double liaison. La réaction est stéréospécifique : l'attaque de l'oxygène singulet et l'arrachement de l'hydrogène allylique s'effectue du même côté de l'oléfine. De plus, l'approche de l'oxygène singulet, assez sensible aux effets stériques, intervient préférentiellement du côté le moins encombré de l'oléfine.

Lorsque l'oléfine est disubstituée en position cis, "l'effet cis" oriente l'attaque énoophile de l'oxygène singulet du côté du substrat qui peut aligner deux hydrogènes allyliques perpendiculaires au plan de l'oléfine et voisin de l'oxygène terminal<sup>125</sup>.

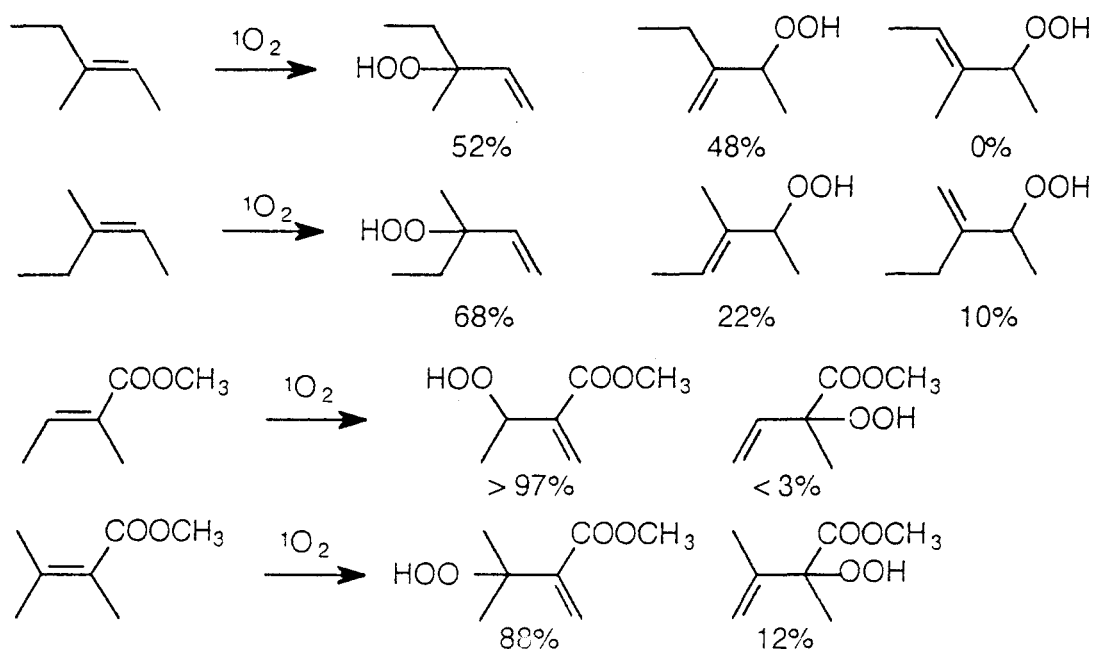


Le départ de l'hydrogène allylique s'effectue pour le proton aligné perpendiculairement au plan de la double liaison dans la conformation la plus faible en énergie de l'oléfine.

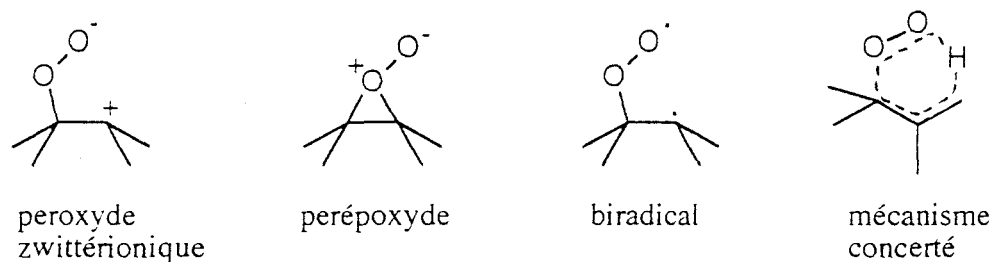
De plus, la ène-réaction est régiospécifique. En effet, dans le cas d'oléfines disubstituées, la réaction montre un départ préférentiel de l'hydrogène allylique sur le groupe alkyle le plus volumineux de la double liaison. Par contre, si l'oléfine est trisubstituée, le départ de l'atome d'hydrogène s'effectue de préférence du côté disubstitué de l'oléfine. Pour les esters ou acides carboxyliques- $\alpha,\beta$  insaturés, le départ de l'hydrogène allylique s'effectue principalement sur le groupe alkyle géminale à l'ester ou à l'acide carboxylique<sup>126-128</sup>.





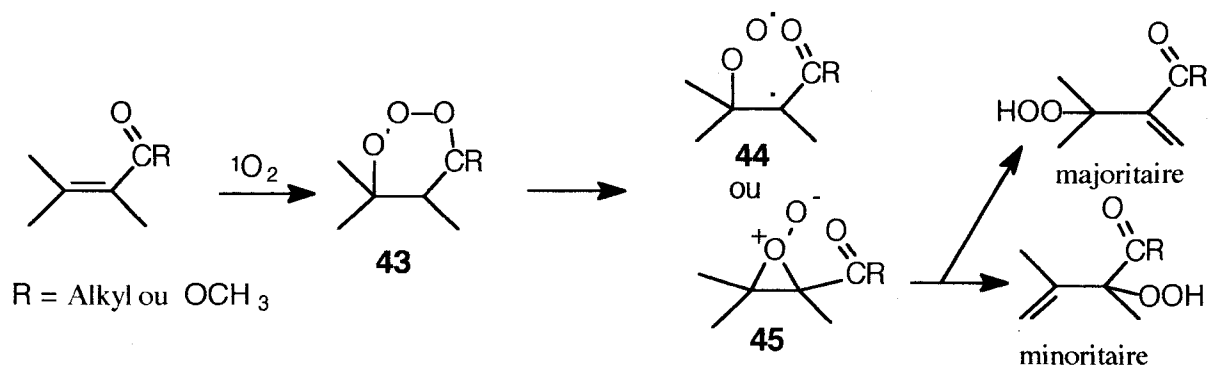


Cependant, le schéma réactionnel détaillé de la ène-réaction sur les oléfines substituées n'est pas établi de façon définitive. Plusieurs intermédiaires de réaction ont été avancés<sup>129,130</sup> :

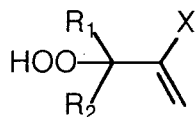


A l'heure actuelle, l'hypothèse d'un intermédiaire perépoxyde semble la plus vraisemblable. En effet, les considérations stériques de l'état de transition concerté, lors de la réaction de l'oxygène singulet sur les oléfines trisubstituées, amèneraient aux résultats opposés à ceux obtenus<sup>128</sup>. Récemment Foote et collaborateurs<sup>131</sup> ont proposé un intermédiaire perépoxyde ou zwitterionique pour rendre compte de la régiosélectivité géminale. L'hypothèse d'un intermédiaire perépoxyde a été renforcée par une publication récente d'Adam<sup>132</sup> et collaborateurs sur la réaction de l'oxygène singulet avec les oxazolines chirales.

Dans le cas des esters insaturés- $\alpha,\beta$ , le schéma mécanistique proposé par Ensley est un intermédiaire trioxène (**43**) formé dans un état de transition  $[4+2] \pi$  qui se réarrange par clivage de la liaison O-O pour donner un intermédiaire biradicalaire (**44**) ou un perépoxyde<sup>126,131</sup> (**45**).



Nous nous sommes intéressés aux dérivés de l'acide acrylique et plus particulièrement à l'acide tiglique, au tiglate d'éthyle et à l'acide méthacrylique sur la demande de la société Akzo-Nobel. L'une des activités de cette société est la préparation d'initiateurs de polymérisation radicalaire constitués de peroxydes ou d'hydroperoxydes. Les hydroperoxydes allyliques sont particulièrement intéressants lors des polymérisations radicalaires puisqu'ils servent en même temps d'initiateurs et d'agents de transfert de chaîne. Ils permettent donc de réguler le poids moléculaire du polymère résultant. Les hydroperoxydes cités dans le brevet d'Akzo ont pour formule générale<sup>133</sup> :



où R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> sont soit des résidus alkyles (C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>) ou des cycles aliphatiques (C<sub>5</sub> à C<sub>7</sub>).

X est un groupe électro-attracteur (esters, acides, carbonyle, alkoxy carbonyle, phényl...) capable d'accroître la réactivité de la double liaison vis à vis de l'addition.

X est sélectionné sur la base de son effet sur le coefficient de transfert de chaîne de l'hydroperoxyde.

Les composés les plus intéressants, pour le transfert de chaîne, sont les hydroperoxydes de l'acide acrylique et de ses dérivés tels que l'acide méthacrylique, l'acide tiglique, l'acide angélique, l'acide 3-méthyltiglique.

Les seuls hydroperoxydes comportant un motif acrylique et décrits dans la littérature sont dérivés des acides tiglique, angélique, 3,2-méthylbutèn-2-oïque, 3-méthyl-2-éthylbutèn-2-oïque, 4-phényl-3,2-méthylpentèn-2-oïque et leurs esters méthylique et éthylénique. Le mode principal d'obtention de ces hydroperoxydes est la voie photochimique (tableau 41). Le solvant le plus usité est le tétrachlorure de carbone dans lequel la durée de vie de l'oxygène singulet est très longue ( $\tau = 700 \mu\text{s}$ ). La température de réaction est assez basse (-15 et 10°C) pour éviter une dégradation de l'hydroperoxyde

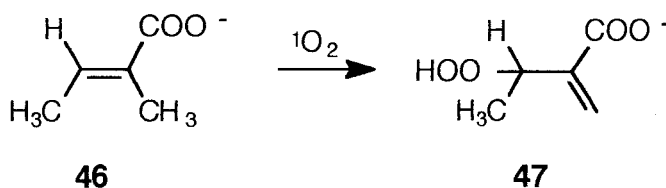
formé. L'irradiation est réalisée le plus couramment à l'aide d'une lampe à sodium en utilisant la tétraphénylporphyrine ou le rose bengale comme photosensibilisateurs. L'inconvénient majeur de cette méthode est le temps de réaction nécessaire (> 10h) pour oxyder plus de 90% de substrat.

Ainsi, Navarro chercheur dans le laboratoire de chimie organique et organométallique dirigé par le Dr Maillard (Université de Bordeaux) est parvenu à la photooxygénation presque totale de 0,1 mole d'acide tiglique en 20 à 25 heures d'irradiation mais 95% du produit était déjà formé après 12 heures. En revanche, 0,1 mole de tiglate d'éthyle a pu être totalement photooxygénée en 10 heures<sup>134</sup> car le tiglate d'éthyle est plus réactif que l'acide tiglique vis à vis de l'oxygène singulet.

En dépit de la faible réactivité de ces substrats, l'utilisation d'une source chimique d'oxygène singulet devrait permettre de réduire le temps de réaction. En effet, le système molybdate / peroxyde d'hydrogène est capable d'engendrer des flux considérables d'oxygène singulet en solution aqueuse. Le principal facteur limitatif sera donc l'hydrosolubilité du substrat. Pour l'acide tiglique et l'acide méthacrylique, hydrosolubles en milieu basique, le milieu réactionnel pourra être de l'eau pure (deutérée ou non). Par contre, pour le tiglate d'éthyle, insoluble dans l'eau, les milieux réactionnels envisageables sont, soit un mélange mixte eau / alcool, soit une microémulsion.

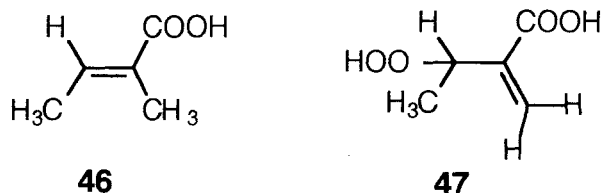
#### *β*- Acide tiglique

Dans un premier temps, nous avons réalisé deux expériences préliminaires dont l'objectif était de comparer l'oxydation de l'acide tiglique par voie chimique et par voie photochimique. Sa solubilité dans l'eau est faible ( $1,05 \times 10^{-2}$  mol/l). Par conséquent, les oxydations ont été réalisées sur la base conjuguée de l'acide tiglique (46) en ajoutant à la solution un équivalent de soude.



Vu la faible réactivité de l'acide tiglique vis à vis de l'oxygène singulet ( $k_r + k_q = 2,6 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ), nous avons choisi l'eau deutérée comme milieu réactionnel car la durée de vie de l'oxygène est égale à 67  $\mu\text{s}$  dans  $\text{D}_2\text{O}$  et 4,4  $\mu\text{s}$  dans  $\text{H}_2\text{O}$ . Par voie photochimique, une solution aqueuse  $6 \times 10^{-2}$  mol/l de tiglate de sodium, maintenue à  $-10^\circ\text{C}$ , était irradiée en présence d'un photosensibilisateur et d'oxygène à l'aide d'une lampe au sodium. Par voie chimique, à une solution aqueuse contenant  $6 \times 10^{-2}$  M de tiglate de sodium et 0,5 M de molybdate de sodium, était ajoutée par fraction du peroxyde d'hydrogène. L'avancement de la réaction est suivi par RMN du proton par observation de la disparition des protons des

molybdate de sodium, était ajoutée par fraction du peroxyde d'hydrogène. L'avancement de la réaction est suivi par RMN du proton par observation de la disparition des protons des groupes CH<sub>3</sub> de l'acide tiglique (**46**) et de l'apparition du groupe méthyle de l'hydroperoxyde (**47**) correspondant<sup>135</sup>.



La quantification du nombre de moles d'oxygène singlet formées par photooxygénation a été réalisée à l'aide d'un diène très réactif, l' $\alpha$ -terpinène qui "piège" presque tout l'oxygène disponible en solution (cf p 173). Lors de la photolyse continue, la concentration "cumulée" d'oxygène singlet engendré est exprimée par l'équation 61 :

$$\frac{k_r}{k_r + k_q} [^1\text{O}_2]_{\text{cumulé}} = \frac{k_d}{k_r + k_q} \ln \frac{[S]_0}{[S]_\infty} + [S]_0 - [S]_\infty \quad (61)$$

Comme la constante de "quenching" physique ( $k_q$ ) pour l' $\alpha$ -terpinène est négligeable devant  $k_r$ , l'équation (61) se simplifie en (70) :

$$[^1\text{O}_2]_{\text{cumulé}} = \beta \ln \frac{[S]_0}{[S]_\infty} + [S]_0 - [S]_\infty \quad \text{avec } \beta = \frac{k_d}{k_r} \quad (70)$$

De plus, connaissant la valeur de  $k_r$  pour l' $\alpha$ -terpinène ( $1 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) et celle de  $k_d$  pour le tétrachlorure de carbone ( $k_d = 1/\tau_\Delta = 1,4 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ ), on en déduit  $\beta$  ( $1,4 \times 10^{-4} \text{ M}$ ). Or, pour toute concentration en  $\alpha$ -terpinène très supérieure à  $\beta$ , le processus de désactivation de l'oxygène singlet par le solvant devient négligeable. Dans nos conditions opératoires, la concentration en  $\alpha$ -terpinène était égale à  $2 \times 10^{-2} \text{ M}$  ou  $4 \times 10^{-2} \text{ M}$ , le terme en  $\beta \ln [S]_0 / [S]_\infty$  est également négligeable et la concentration "cumulée" en oxygène singlet est tout simplement égale à la concentration en  $\alpha$ -terpinène ayant disparu. Dans nos conditions opératoires et après 3 min d'irradiation, nous observons la disparition de  $(1,45 \pm 0,05) \times 10^{-2} \text{ M}$  d' $\alpha$ -terpinène. Cette valeur nous permet d'évaluer la quantité d'oxygène singlet formé pendant un temps donné et donc de calculer le taux de fixation ( $\Delta [\text{ac. tiglique}] / [^1\text{O}_2]_{\text{cumulé}}$ ). Les résultats obtenus pour l'oxydation de l'acide tiglique par une source chimique et une source photochimique sont regroupés dans le tableau 42.

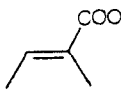
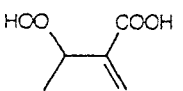
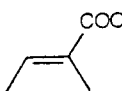
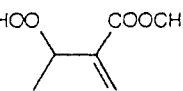
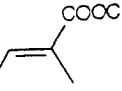
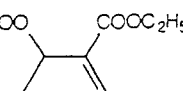
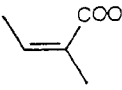
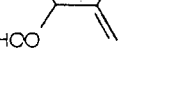
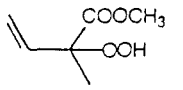
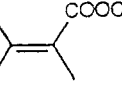
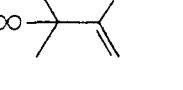
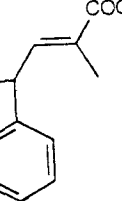
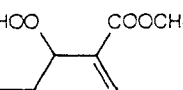
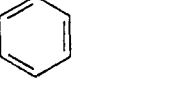
Substrat	Solvant	hv (W)	$\Delta t$ (h)	T (°C)	Sensibilisateur	Rdt (%)	Produit	Réf
 <i>acide tiglique</i>	CCl <sub>4</sub>	Na (150)		10	TPP	92		136
	CCl <sub>4</sub>	Na (150)	24	-10	TPP	95		134
	CCl <sub>4</sub>	Na (150)	50	0	TPP	92		135
 <i>tiglate de méthyle</i>	CCl <sub>4</sub>	Na (150)	26	0	TPP	81		135
	acétone	halogène		-15	rose bengale			131
 <i>tiglate d'éthyle</i>	CCl <sub>4</sub>	Na (150)	17	0	TPP	89		135
	CCl <sub>4</sub>	Na	10	-10	TPP	99		134
 <i>angélate de méthyle</i>	acétone	halogène (150)		13	rose bengale	86	  	137
						14		
 <i>3-méthyle tiglate de méthyle</i>							 majoritaire	131
 <i>acide 4-phényl-2,3-méthyl pentèn-2-oïque</i>	CHCl <sub>3</sub>	Na (150)	48	0	TPP	(R;S): E=80% Z=65%  (S;S): E=20% Z=35%	  	125

Tableau 41 : Photooxygénations des dérivés de l'acide acrylique décrites dans la littérature.

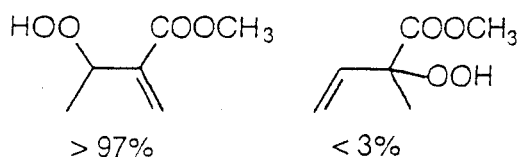
Après 5h30 d'irradiation, 95% de l'acide tiglique est photooxygéné et le taux de fixation d'oxygène singlet est égal à 1%. Par voie chimique, tout l'acide tiglique est oxydé en 4h et le taux de fixation atteint 3%.

Une analyse par RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  confirme l'identité des produits obtenus par voie chimique ou photochimique et la comparaison avec les données spectrales disponibles dans la littérature démontre la structure attendue<sup>135</sup>.

[acide tiglique] (mol/l)	Source $^1\text{O}_2$	Temps de réaction	$[\text{}^1\text{O}_2]_{\text{cumulé}}$ mol/l	Rendement en hydroperoxyde	$^1\text{O}_2$ fixé
$5,8 \times 10^{-2}$	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{MoO}_4^{2-}$	4 h 00 (20°C)	2,55	100 %	3 %
$5,8 \times 10^{-2}$	$h\nu / \text{O}_2$	5 h 30 (10°C)	6,3	95 %	1 %

Tableau 42 : Comparaison des méthodes chimique et photochimique pour réaliser l'oxydation de l'acide tiglique par l'oxygène singlet.

Il faut noter que, quelque soit la voie employée, nous obtenons exclusivement le produit d'addition de l'oxygène singlet sur la double liaison en position  $\beta$ . L'autre isomère, s'il est présent, ne peut être détecté par RMN. Un résultat analogue avait été obtenu par Foote et Orfanopoulos<sup>126</sup>, lors de la phooxygénation du tiglate de méthyle, puisqu'ils détectaient moins de 3% du produit d'addition de l'oxygène singlet en position  $\alpha$ .



Au vu des résultats encourageants obtenus par la voie chimique, nous avons poursuivi dans cette direction en augmentant progressivement la concentration en acide tiglique (0,6 M et 2 M) de façon à nous rapprocher de concentrations véritablement préparatives et à favoriser le processus de "quenching" chimique au détriment de la désactivation de l'oxygène singlet par le solvant. Auparavant, une réaction de contrôle a été effectuée en l'absence de molybdate mais au même pH pour s'assurer que l'oxydation était bien due à l'oxygène singlet et non au peroxyde d'hydrogène lui-même. Les résultats obtenus sont réunis dans le tableau 43 et représentés graphiquement sur la figure 63.

[acide tiglique] (mol/l)	Solvant	Temps de réaction	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ajouté (mol/l)	Rendement en hydroperoxyde	<sup>1</sup> O <sub>2</sub> fixé
6 × 10 <sup>-2</sup>	D <sub>2</sub> O	4 h 00 (20°C)	5,1	100 %	3 %
6 × 10 <sup>-1</sup>	D <sub>2</sub> O	1 h 30 (25°C)	13,3	100 %	13 %
2	D <sub>2</sub> O	1 h 40 (25°C)	15,3	100 %	40 %

Tableau 43 : Peroxydation chimique l'acide tiglique à différentes concentrations effectuées dans D<sub>2</sub>O.

Si l'on compare les courbes de la figure 63, on constate que la vitesse initiale de réaction augmente avec la concentration en acide tiglique. En effet, la probabilité de rencontre d'une molécule d'oxygène singlet, avant sa désactivation par le solvant, avec une molécule d'acide tiglique augmente proportionnellement à la concentration en acide tiglique. Les valeurs obtenues pour le taux de fixation de l'oxygène singlet confirment cette observation (tableau 43).

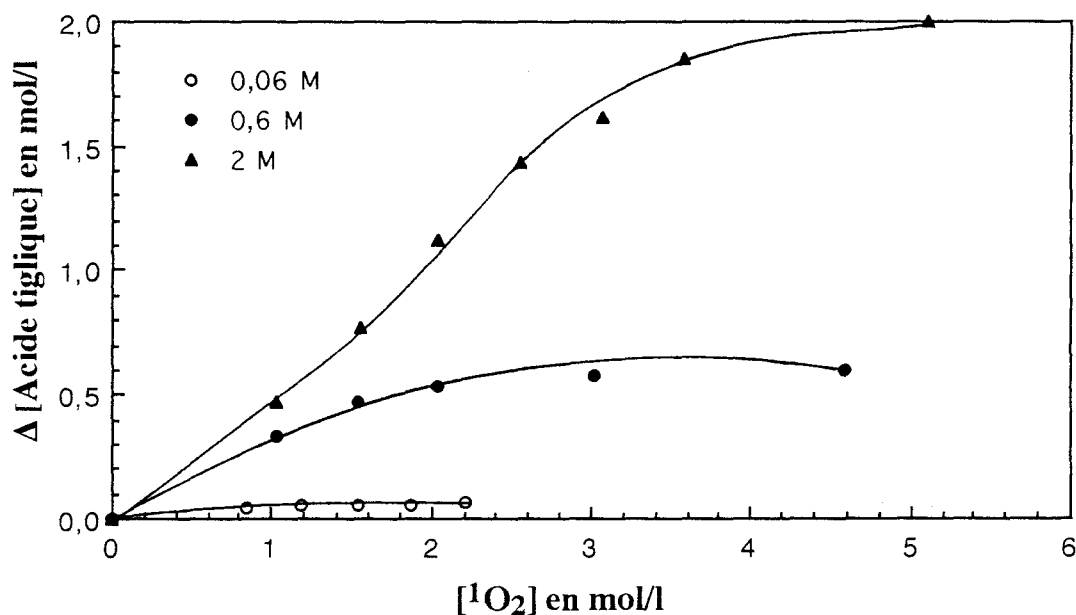


Figure 63: Peroxydation de l'acide tiglique à différentes concentrations dans D<sub>2</sub>O.

Cependant, l'intérêt de ces résultats très prometteurs est amoindri par le coût du solvant, D<sub>2</sub>O, qui rend ce protocole inapplicable à grande échelle. En conséquence, l'oxydation de concentrations croissantes d'acide tiglique a été étudiée dans l'eau ordinaire. La solubilité du tiglolate de sodium, en milieu basique, s'élève à 9 M. En présence de molybdate de sodium (0,5 M), sa solubilité n'est plus que de 5,5 M. Pour faciliter la comparaison des résultats, les expériences ont été conduites en maintenant constantes la

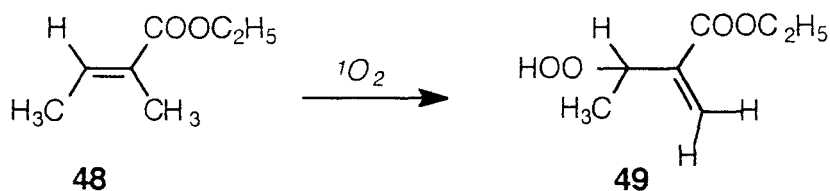
concentration en molybdate (0,5 M) et la température (25°C). La vitesse de formation de l'oxygène singulet est en effet proportionnelle à la concentration en molybdate et augmente rapidement avec la température<sup>71,105</sup> (vitesse doublée tous les 5°C). Le suivi de la réaction est effectué par chromatographie liquide haute performance en détectant à 210 nm. Les résultats obtenus pour chaque concentration étudiée sont représentés dans le tableau 44.

Il apparaît qu'une concentration très élevée (5,5 M) d'acide tiglique peut-être peroxydée avec seulement trois équivalents de peroxyde d'hydrogène. De plus, l'hydroperoxyde formé peut-être aisément séparé du molybdate de sodium qui peut être recyclé pour une autre opération. Le seul inconvénient est le temps de réaction (3 h 30) mais il est facile de l'écourter en augmentant de 5 à 10°C la température de réaction.

[acide tiglique] (mol/l)	Solvant	Temps de réaction	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mol/kg)	Rendement en hydroperoxyde	<sup>1</sup> O <sub>2</sub> fixé
2	H <sub>2</sub> O	1h10	11,2 M	92 %	33 %
3	H <sub>2</sub> O	1h30	13,26 M	98 %	45 %
4	H <sub>2</sub> O	2h00	15,3 M	100 %	56 %
5,5	H <sub>2</sub> O	3h30	14,72 M	91 %	68 %

Tableau 44 : Peroxydation chimique de l'acide tiglique effectuées dans l'eau ordinaire.

$\gamma$  - Tiglate d'éthyle



Le deuxième substrat envisagé est le tiglate d'éthyle (**48**) mais étant donné sa faible solubilité dans l'eau ( $2 \times 10^{-3}$  M), son oxydation ne peut être effectuée en milieu aqueux. En conséquence, la première méthode qui vient à l'esprit est la photooxydation dans le tétrachlorure de carbone ( $\tau_{\Delta} = 700 \mu s$ ) en utilisant la tétraphénylporphyrine comme photosensibilisateur. Le principal inconvénient de cette méthode est la durée de réaction prohibitive et la faible quantité de substrat oxydable en une seule opération. En revanche,



si l'on souhaite utiliser la voie chimique, une des méthodes envisageables, pour pallier le problème de solubilité, est le recours à un milieu biphasique Eau / ROH. Dans ce cas, l'alcool sert de "réservoir" pour le tiglate d'éthyle et, au fur et à mesure de son oxydation, le produit d'oxydation (**49**) migre dans la phase alcoolique tout en maintenant constant la concentration aqueuse en tiglate d'éthyle. Le milieu utilisé, pour cette oxydation, est un mélange 60 eau / 40 propanol avec une concentration en molybdate de sodium de 1 M et de 0,2 M en tiglate d'éthyle. L'autre méthode possible est l'emploi d'une microémulsion tout à fait adaptée dans le cas de substrat hydrophobe. La microémulsion employée pour la réalisation de cette oxydation est la suivante :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 / \text{BuOH} + \text{SDS} / \text{Eau} = 69 / 22 / 9$  avec le rapport  $\text{BuOH} / \text{SDS}$  égal à 0,75 et la concentration aqueuse en molybdate de sodium égale à 0,8  $\text{M}_{\text{aq}}$ . Une concentration élevée en molybdate de sodium est employée de façon à produire un flux important en oxygène singulet pour essayer de contrebalancer la faible réactivité du tiglate d'éthyle et la désactivation importante de l'oxygène singulet par le milieu réactionnel. La réaction d'oxydation du tiglate d'éthyle a été réalisée dans ces trois milieux réactionnels afin de pouvoir comparer les résultats (tableau 45). L'évolution de la réaction est suivie par RMN  $^1\text{H}$  80 MHz pour la voie photochimique tandis qu'en milieu biphasique et en microémulsion, le suivi de la réaction était effectué par chromatographie liquide haute pression en détectant à 220 nm.

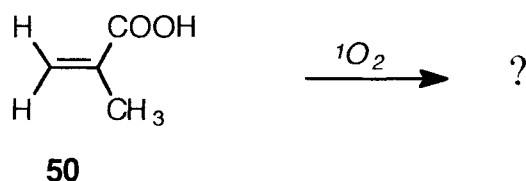
[tiglate d'éthyle] (mol/l)	Milieu réactionnel	Temps de réaction	[ $^1\text{O}_2$ ] (mol/l)	Rendement en hydroperoxyde	$^1\text{O}_2$ fixé
0,1	hv / $\text{CCl}_4$	7 h 00	3,6	71 %	2 %
0,5	hv / $\text{CCl}_4$	9 h 00	4,7	67 %	7 %
0,2	Eau / PrOH	4 h 00	5,1	53 %	2 %
0,1	microémulsion	7 h 30	7,1	86 %	1 %

Tableau 45 : Peroxydation chimique et photochimique du tiglate d'éthyle effectuée dans différents milieux réactionnels.

La lecture du tableau 45 nous montre qu'aucune méthode n'est véritablement satisfaisante sur un plan préparatif. Les concentrations initiales en substrat sont assez faibles ( $\leq 0,5 \text{ M}$ ), la conversion en hydroperoxyde est incomplète ( $\leq 86 \%$ ) même après un temps de réaction prolongée ( $> 7 \text{ h}$ ). De plus, le taux de fixation de  $^1\text{O}_2$  est très bas (1 à 7%). Il est donc bien préférable d'effectuer l'oxydation sur le tiglate de sodium plutôt que sur le tiglate d'éthyle. Cette différence entre ces deux substrats s'explique sur la base de trois arguments : i) le groupe  $\text{COO}^-$  est moins électroattracteur que  $\text{COOEt}$  ii) la réactivité ( $k_r$ ) d'un substrat est toujours plus élevée dans l'eau que dans un solvant organique iii) la solubilité du tiglate de sodium dans l'eau est bien plus élevée que celle de l'ester. Tous ces

éléments concourent à accroître la réactivité du tiglato de sodium et à minimiser la part d'oxygène singulet perdu par désactivation au contact du solvant.

δ - Acide méthacrylique



Le substrat le plus attractif pour la société Akzo-Nobel est l'acide méthacrylique (**50**). Malheureusement, aucune publication ne mentionne l'obtention d'hydroperoxydes à partir de cet acide. La réaction entre l'oxygène singulet et l'acide méthacrylique est donc probablement difficile voire impossible. En conséquence, pour nous rendre compte si l'acide méthacrylique présente tout de même une certaine réactivité vis à vis de l'oxygène singulet, nous avons réalisé un essai en nous plaçant dans les conditions les plus favorables possibles : concentration élevée en substrat (1 M) et en catalyseur (1 M), eau deutérée comme solvant. Malgré ces conditions drastiques, aucune réaction ne fut détectée même après avoir engendré 16 équivalents d'oxygène singulet par rapport à l'acide méthacrylique.

#### D- Peroxydation en microémulsion des substrats hydrophobes peu solubles

Pour effectuer l'oxydation des substrats hydrophobes par la source chimique d'oxygène singulet  $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{MoO}_4^{2-}$ , le milieu réactionnel le mieux adapté est une microémulsion localisée dans la zone riche en huile du diagramme quaternaire (fig. 12). Dans ce cas, nous sommes en présence de micelles inverses E / H. La taille des microgouttelettes permet la formation de l'oxygène singulet dans la phase aqueuse et sa diffusion, avant désactivation, dans la phase organique où se situe le substrat à oxyder (fig. 2). Ces microémulsions permettent une solubilisation efficace des substrats organiques et une récupération "aisée" du produit d'oxydation. De plus, la durée de vie apparente de l'oxygène singulet est plus longue dans cette zone de diagramme de phase que partout ailleurs (tableau 34 p 122).

Le choix de la composition de la microémulsion s'effectue en fonction de la solubilité des substrats. Pour les substrats peu solubles, la microémulsion utilisée est une microémulsion dite de "type classique" avec un rapport CoTA / TA égal à deux. Ces substrats étant peu solubles et la quantité d'eau oxygénée nécessaire pour réaliser l'oxydation totale peu importante, ces réactifs ne perturberont pas la stabilité de la

microémulsion. Par conséquent, il n'est pas indispensable, pour conduire à leur terme ces oxydations, de disposer d'un large domaine de microémulsion ni d'une concentration très élevée en molybdate. L'observation des diagrammes de phases pseudo-ternaires, contenant des concentrations croissantes en molybdate (fig. 21) nous a amené à retenir la microémulsion ayant 0,1 M de molybdate dans la phase aqueuse. Cette composition présente l'avantage de faciliter la récupération du produit d'oxydation en raison de sa faible teneur en dodécylsulfate de sodium. En revanche, pour les substrats très solubles, la microémulsion doit contenir une concentration élevée en molybdate et doit être capable de dissoudre des volumes d'eau importants pour permettre l'oxydation complète de ces substrats en un temps raisonnable. Le rapport CoTA / TA utilisé est alors pris égal à 0,75 car les domaines de microémulsion dans la zone riche en huile sont les plus larges en présence de concentrations élevées en molybdate de sodium (fig. 14 et 17). Dans les deux cas, nous nous plaçons dans la zone du diagramme riche en huile pour faciliter la récupération du produit d'oxydation, du catalyseur et du tensioactif. La méthode utilisée pour le traitement milieu réactionnel est décrite sur les figures 64 et 65.

Au départ de la réaction d'oxydation, nous sommes en présence de la microémulsion contenant le substrat à oxyder (point 1 des figures). A la fin de la réaction, après avoir ajouté la quantité de peroxyde d'hydrogène nécessaire pour obtenir une conversion totale, nous nous sommes déplacés dans le diagramme pseudo-quaternaire jusqu'au point 2. Le milieu réactionnel est alors composé du produit d'oxydation, du dichlorométhane, du butanol, du dodécylsulfate de sodium et d'eau. Le dichlorométhane, très volatil, est alors éliminé sous pression réduite à 20°C à l'aide d'un évaporateur rotatif. Nous nous situons maintenant dans le diagramme pseudo-quaternaire H<sub>2</sub>O / SDS + MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> + produit d'oxydation / BuOH / CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> au point 3 sur la figure 64. L'eau et le butanol, moins volatils, sont éliminés du milieu réactionnel par évaporation rotative à 35-40°C. Pour obtenir une évaporation complète, le reste d'eau est évaporé à l'aide d'une pompe à palettes. Nous obtenons un résidu pâteux blanc contenant le dodécylsulfate de sodium, le molybdate de sodium et le produit d'oxydation (point 4 de la figure 64). Le produit d'oxydation est récupéré par dissolution sélective dans le dichlorométhane, le dodécylsulfate de sodium et le molybdate étant insolubles. Cet ajout de dichlorométhane au résidu se traduit par un déplacement le long de l'arête SDS - dichlorométhane jusqu'au point 5. Après une vive agitation et filtration de la suspension (produit d'oxydation dissous dans le dichlorométhane, dodécylsulfate et molybdate de sodium) sur verre fritté, on récupère le filtrat obtenu qui est composé du dichlorométhane et du produit d'oxydation. Le précipité subsistant sur le fritté est composé d'un mélange de SDS et de molybdate de sodium qui pourra être réutilisé pour une autre oxydation. Finalement, le dichlorométhane est évaporé et nous obtenons le produit d'oxydation seul.

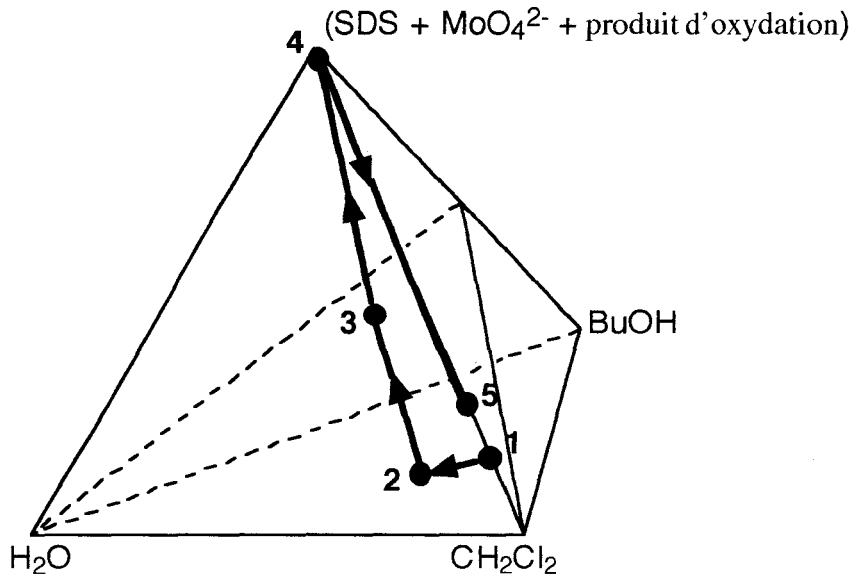


Figure 64 : Suivi de l'évolution du milieu réactionnel au cours de son traitement dans le diagramme pseudo-quaternaire  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 / \text{H}_2\text{O} / \text{BuOH} / \text{SDS} + \text{MoO}_4^{2-} + \text{produit d'oxydation}$ .

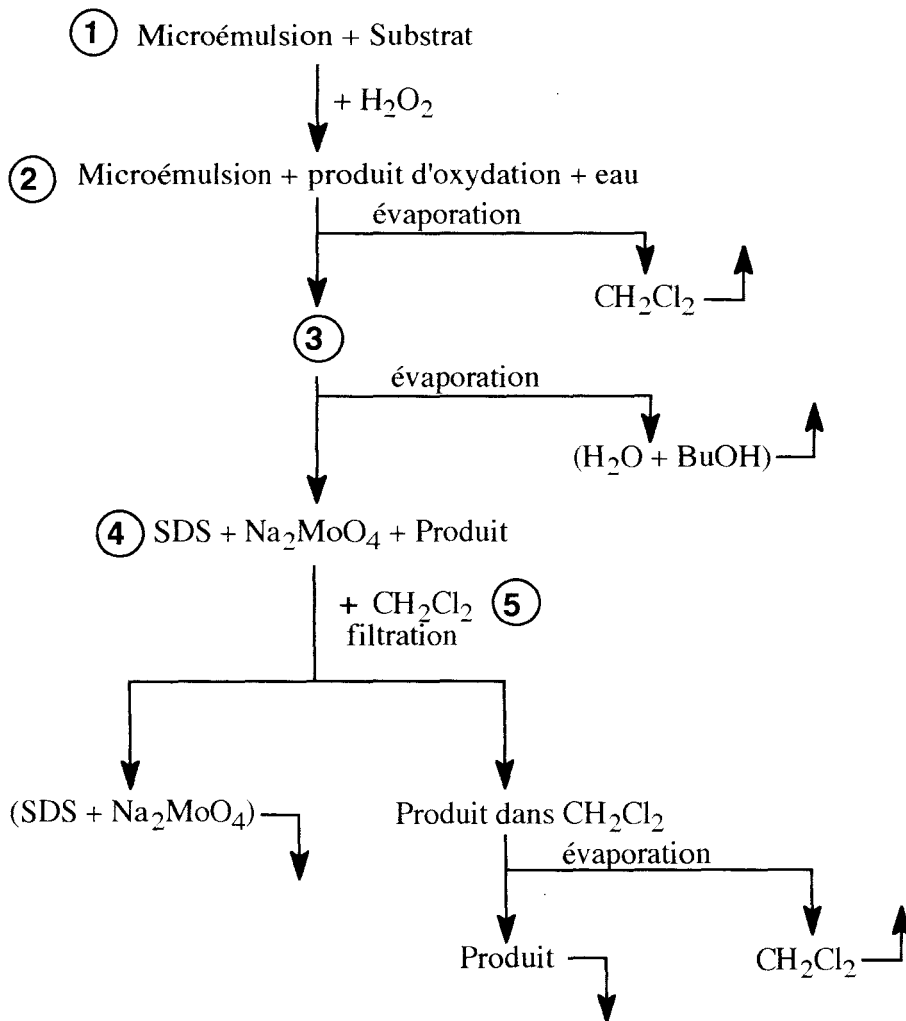


Figure 65 : Schéma du traitement du milieu réactionnel.

Le choix des substrats hydrophobes s'est effectué de façon à illustrer les trois mécanismes principaux de l'oxygène singulet vis à vis des composés insaturés : la cycloaddition [4 + 2] avec les diènes conjugués pour donner des endoperoxydes, la ène-réaction avec les alcènes pour obtenir des hydroperoxydes allyliques et la cycloaddition [2 + 2] avec certains alcènes pour former les 1,2-dioxétanes. Notre choix s'est porté sur rubrène (**1**), le 9,10-diphénylanthracène (**3**), l' $\alpha$ -terpinène (**5**), le tétracyclone (**56**) et le 1,3-diphénylisobenzofuranne (**59**) pour illustrer la cycloaddition [4 + 2]. La ène-réaction, découverte par Schenck<sup>8</sup> en 1943, est illustrée par l'oxydation du  $\beta$ -citronellol (**7**), précurseur de l'oxyde de rose préparé photochimiquement à l'échelle industrielle par les sociétés Dragoco et Firmenich<sup>9</sup>. La cycloaddition [2 + 2] conduit à la formation de 1,2-dioxétanes, généralement peu stables, cependant, l'adamantylidène adamantane (**51**), sélectionné comme substrat, présente la particularité de donner un 1,2-dioxétane très stable. Tous ces substrats appartiennent à cinq grandes familles : les terpènes (**5** et **7**), les hydrocarbures aromatiques polycycliques (**1** et **3**), les diènes cycliques (**56**), les hétérocycles (**59**) et les oléfines riches en électrons (**51**). Par ailleurs, nous avons également étudié l'action oxydante de  $^1\text{O}_2$  au niveau d'un hétéroatome (soufre) en examinant le cas d'un thiophénol (**69**) et de deux sulfures (diphényl (**77**) et dibenzyl (**79**)).

Toutes les réactions d'oxydation ont été effectuées au sein d'une microémulsion  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 / \text{BuOH} + \text{SDS} / \text{Eau} = 72 / 23 / 5$  à l'obscurité car certains de ces substrats sont sensibles à la lumière. Par exemple, le rubrène peut subir une photooxydation autosensibilisée. Avant d'entreprendre les oxydations à une échelle préparative, nous avons déterminé la limite de solubilité de chaque substrat dans cette microémulsion. Les constantes de vitesse de réaction  $k_r$  des accepteurs varient entre  $1,51 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  pour le 9,10-diphénylanthracène et  $6,3 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  pour le 1,3-diphénylisobenzofuranne<sup>114</sup>. Dans tous les cas, la réactivité des accepteurs est suffisante pour permettre la peroxydation de plus de 95% du substrat par simple addition de peroxyde d'hydrogène à 50% sans provoquer la démixtion de la microémulsion. Si nous notons  $V_0$  le volume initial de la microémulsion et  $V$  le volume de peroxyde d'hydrogène ajouté à la concentration  $\alpha$ , le rapport  $V / V_0$  doit être inférieur à 0,1 pour éviter la démixtion. Dans ces conditions, nous pouvons considérer que le volume de la microémulsion reste constant. De même, la constante de vitesse de désactivation de l'oxygène singulet par le milieu réactionnel  $k_d$  est peu modifiée (fig. 51). Pour effectuer les calculs, une valeur moyenne de  $k_d$  a été retenue :  $2,57 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$  (microémulsions 1 et 2 du tableau 34 p 122).

En résumé, nos contraintes expérimentales se traduisent par les relations suivantes :

$$[\text{S}]_{\infty} = 0,05 [\text{S}]_0 \quad (\text{oxydation de 95 \% du substrat})$$

$$k_d = 2,57 \times 10^4 \text{ s}^{-1} \quad (\text{constante de désactivation moyenne})$$

$$[{}^1\text{O}_2]_{\text{cumulé}} = \frac{V}{V_0} \times \frac{\alpha}{2} \quad (2 \text{ molécules de } \text{H}_2\text{O}_2 \text{ donnent une molécule de } {}^1\text{O}_2)$$

$$\alpha = 17 \text{ M} \quad (\text{concentration de } \text{H}_2\text{O}_2 \text{ à } 50 \%)$$

$$\frac{V}{V_0} \leq 0,1 \quad (10 \% \text{ de } \text{H}_2\text{O}_2 \text{ peut être ajouté sans démixtion})$$

Lorsque ces conditions sont appliquées à l'équation (61), on aboutit à l'équation (71) sous forme littérale.

$$\frac{k_d}{k_r + k_q} \ln \frac{[S]_0}{[S]_\infty} + [S]_0 - [S]_\infty = \frac{k_r}{k_r + k_q} \frac{V \times \alpha}{V_0 \times 2} \quad (71)$$

et en remplaçant les paramètres fixés par leurs valeurs numériques, on peut exprimer la concentration minimale de substrat pouvant être oxydé dans cette microémulsion (éq. 72).

$$[S]_0 \leq \frac{0,89 k_r - 8,1 \times 10^4}{k_r + k_q} \quad (72)$$

Cette inégalité montre que seuls les substrats ayant une certaine réactivité ( $k_r \geq 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) pourront être oxydés à 95 %. D'autre part, on ne pourra pas oxyder plus de 0,89 mol/kg de substrat même si celui-ci est très réactif ( $k_r \rightarrow \infty$  et  $k_r \gg k_q$ ).

Une autre manière, plus visuelle, d'exprimer l'inégalité 72 consiste à représenter les courbes de niveaux correspondant à  $[S]_0 = 0,01 - 0,01 - 0,1 - 0,3 - 0,5 - 0,7 - 0,85 \text{ mol/kg}$  dans un diagramme  $k_r / (k_r + k_q) = f(\log(k_r + k_q))$ . L'ordonnée  $k_r / (k_r + k_q)$  est égale au rapport entre la concentration en oxygène singulet qui oxyde le substrat et la quantité totale d'oxygène singulet qui interagit avec lui, elle varie entre 0 (quenching purement physique) et 1 (quenching purement chimique). L'abscisse  $\log(k_r + k_q)$  traduit la réactivité globale du substrat vis à vis de l'oxygène singulet. Son domaine de variation étant très étendu ( $10^4$  à  $10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ), il est préférable d'adopter une échelle logarithmique pour pouvoir faire figurer l'ensemble des substrats (fig. 66).

Les valeurs de  $k_r$  et  $k_q$  sont connus pour un grand nombre de substrats, Wilkinson et collaborateurs<sup>114</sup> en ont établi une compilation dont une remise à jour vient de paraître (document non disponible au moment de la rédaction de la thèse). Pour un substrat donné, il est donc facile d'estimer la concentration maximale susceptible d'être oxydée dans cette microémulsion en plaçant son point représentatif dans la figure 66. Ainsi, en nous aidant du tableau 46, nous avons pu localiser les points correspondants aux composés étudiés ci-après.

Ce tableau montre que pour certains substrats (rubrène, adamantylidène adamantane, 1,3-diphénylisobenzofuranne, 9,10-diphénylanthracène et tétracyclone), c'est la solubilité dans la microémulsion qui est le facteur limitant et non pas la réactivité. Dans la suite, nous détaillons l'oxydation de chaque substrat pris individuellement.

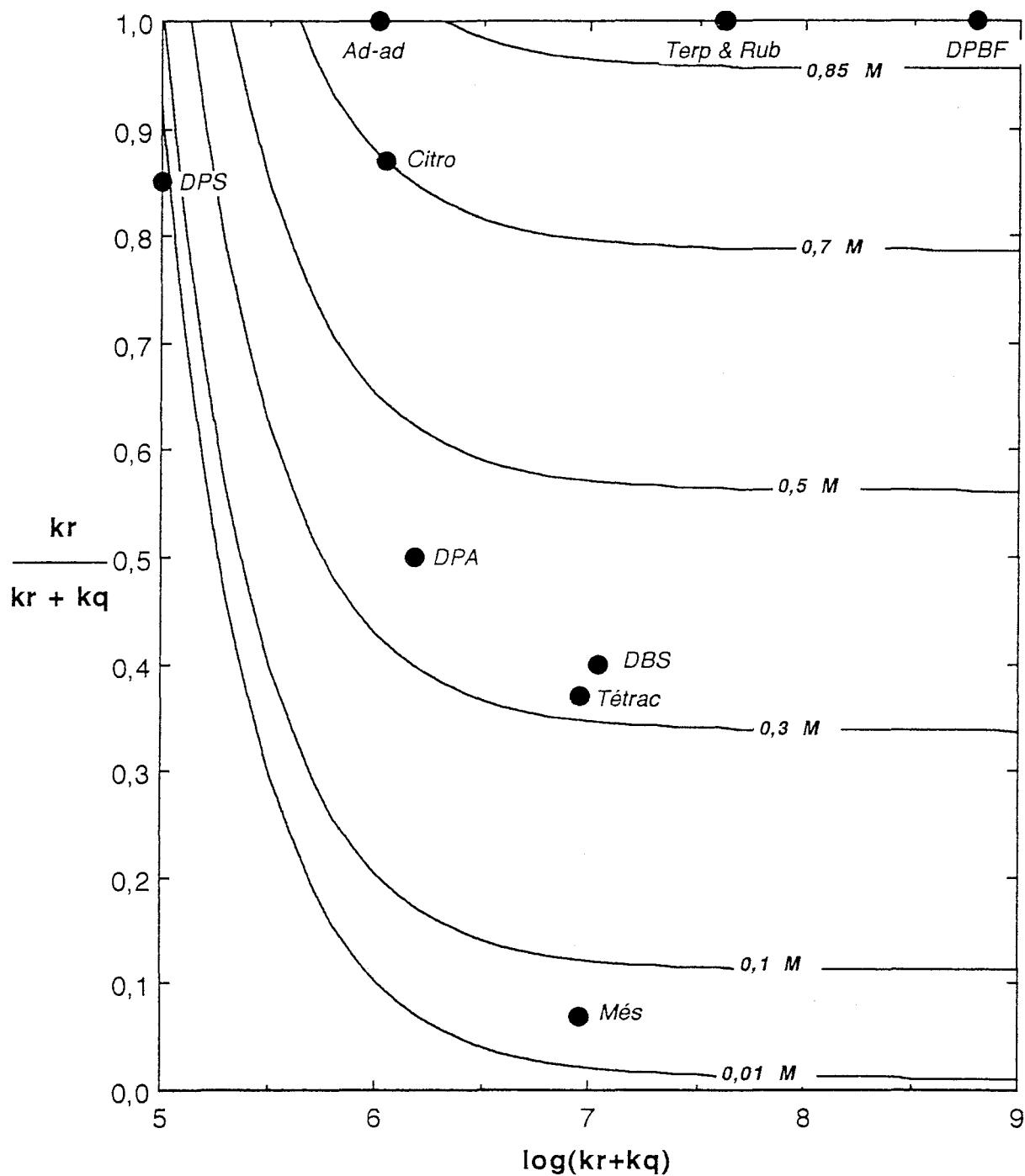


Figure 66 : Concentrations maximales de substrat pouvant être oxydé à 95 % dans une microémulsion  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 / \text{BuOH} + \text{SDS} / \text{H}_2\text{O} / \text{MoO}_4^{2-} = 72 / 23 / 4,9 / 0,1$  en fonction des constantes de quenching chimique et physique.

Substrat	$k_r + k_q / (M^{-1} s^{-1})$ solvant	$\frac{k_r}{k_r + k_q}$	$[S]_0 \text{ max}$	Solubilité (mol/kg)
9,10-diphénylanthracène	$1,5 \times 10^6$ $CHCl_3^{(a)}$	0,5 $CHCl_3^{(a)}$	0,39	0,06
Rubrène	$4,2 \times 10^7$ $C_6H_6^{(a)}$	1 $C_6H_6^{(a)}$	0,89	0,01
1,3- diphénylisobenzofuranne	$6,3 \times 10^8$ $C_6H_6^{(a)}$	1 $C_6H_6^{(a)}$	0,89	0,19
Tétracyclone	$8,9 \times 10^6$ $CCl_2FCClF_2^{(a)}$	0,37 $CCl_2FCClF_2^{(a)}$	0,33	0,09
Adamantylidène adamantane	$1,02 \times 10^6$ $CHCl_3^{(a)}$	1?	0,81	0,12
dibenzylsulfure	$1,1 \times 10^7$ $MeOH^{(a)}$	0,4 <sup>(b)</sup>	0,35	> 1
diphénylsulfure	$1 \times 10^5$ $MeOH^{(a)}$	0,85 <sup>(b)</sup>	0,00	> 1
Citronellol	$1,1 \times 10^6$ microémulsion <sup>(b)</sup>	0,87 <sup>(b)</sup>	0,70	> 1
$\alpha$ -terpinène	$4,15 \times 10^7$ microémulsion <sup>(b)</sup>	1 <sup>(b)</sup>	0,89	> 1
mésitol	$9 \times 10^6$ microémulsion <sup>(b)</sup>	0,07 <sup>(b)</sup>	0,06	> 1

Tableau 46 : Réactivité, vis à vis de  $^1O_2$ , des différents substrats organiques<sup>1</sup> concentration maximale de substrat susceptible d'être oxydée à 95 % et solubilité maximale dans la microémulsion. (a) réf 114 et (b) notre travail.

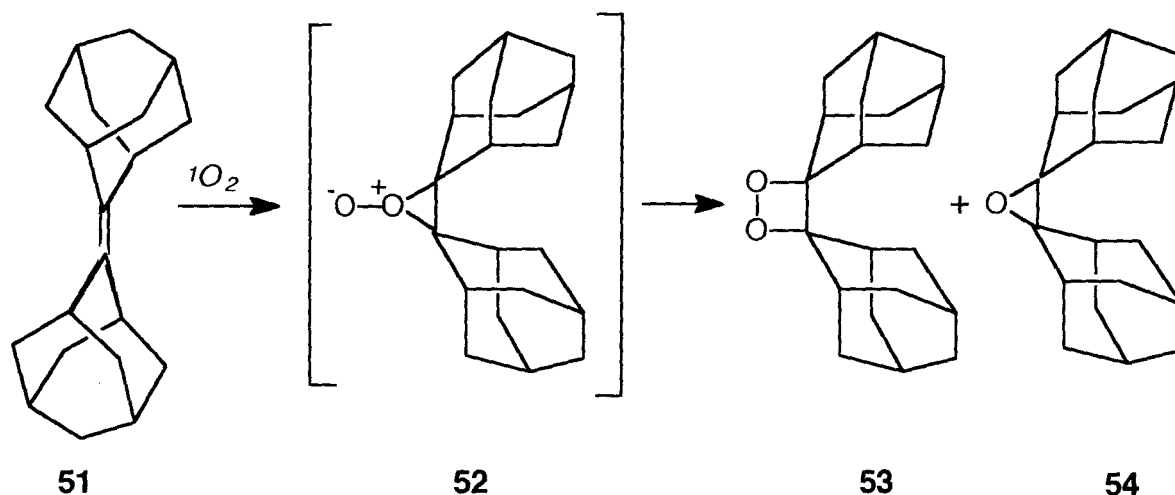
#### a - Adamantylidène adamantane

L'adamantylidène adamantane (**51**) présente la particularité de conduire à un dioxétane stable en réagissant avec l'oxygène singulet selon une cycloaddition [2 + 2]. Cependant, sa photooxygénation conduit à deux produits, le dioxétane et l'époxyde avec un rapport qui dépend de la nature et de la quantité de sensibilisateur<sup>138</sup> mais pas du solvant.

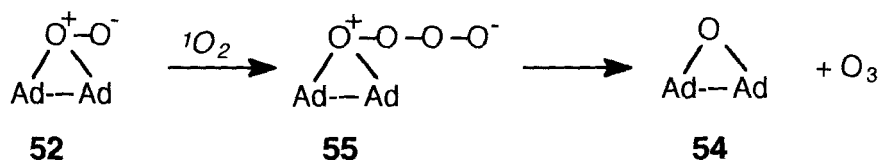


En présence de tétraphénylporphyrine et de bleu de méthylène, le dioxétane est le produit d'oxydation majoritaire tandis qu'en présence de rose bengale, c'est l'époxyde. Tous ces éléments militent en faveur d'un double processus d'oxydation : l'un, faisant intervenir l'oxygène singulet, conduirait au dioxétane tandis que l'autre s'effectuerait *via* un transfert d'électron en donnant l'époxyde.

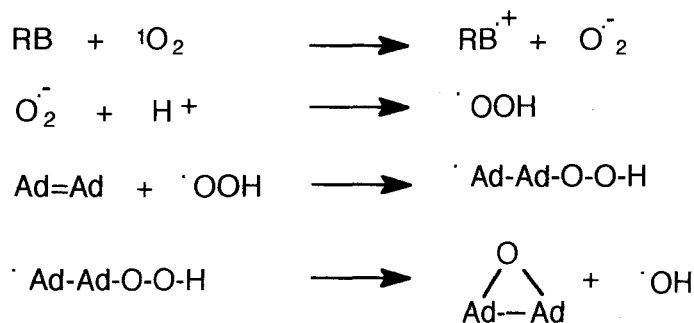
Dans la majorité des solvants en présence de tétraphénylporphyrine, seul le dioxétane (**53**) se forme mais dans le dichlorométhane et le benzène, on note la formation de 10 à 25% d'époxyde (**54**). Le même intermédiaire de réaction est avancé pour l'obtention de ces deux produits : un perépoxyde (**52**)<sup>138,139</sup>.



Pour l'obtention de l'époxyde, le schéma réactionnel proposé est le suivant : l'oxygène singulet viendrait lui-même se fixer sur le perépoxyde (**52**) pour former un zwitterion (**55**) composé de quatre atomes d'oxygène liés qui, en libérant une molécule d'ozone fournirait l'époxyde (**54**)<sup>138</sup>.



En présence de rose bengale, une voie d'accès à l'époxyde est proposée : le rose bengale se dimériserait en solution pour former un complexe de transfert de charge qui céderait un électron à l'oxygène singulet pour produire un ion superoxyde  $O_2^{\cdot -}$ <sup>138</sup>. Celui-ci fixerait un proton issu du milieu réactionnel pour engendrer le radical  $HOO^{\cdot}$ . L'addition de ce dernier sur l'adamantylidène adamantane, suivie d'une cyclisation fournirait l'époxyde en libérant un radical hydroxy  $HO^{\cdot}$ .

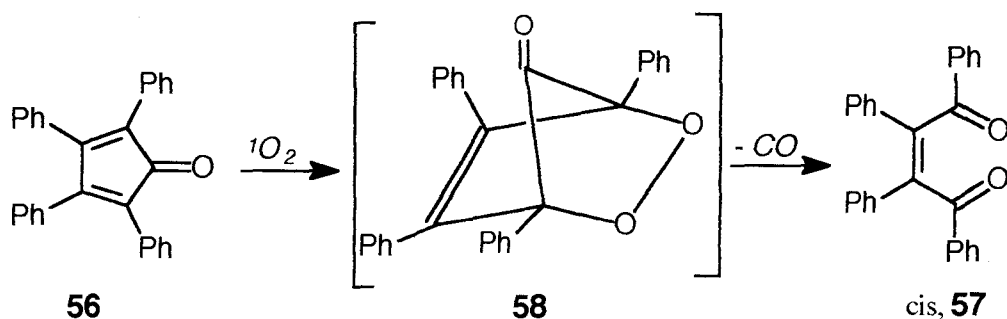


Par ailleurs, Jefford<sup>139</sup> et collaborateurs ont obtenu uniquement l'époxyde en faisant réagir l'adamantylidène adamantane dans le méthanol en présence de peroxyde d'hydrogène à 30%.

Dans notre situation, l'utilisation de la source chimique d'oxygène singulet permet de s'affranchir du problème lié à l'utilisation d'un photosensibilisateur. Nous avons réalisé l'oxydation de 0,12 M d'adamantylidène adamantane au sein de la microémulsion choisie précédemment. L'ajout de 0,784 M de peroxyde d'hydrogène a permis l'oxydation totale de l'adamantylidène adamantane, en trois heures à température ambiante, en dioxétane. L'excès de peroxyde d'hydrogène ajouté (6,7 au lieu de 2 dans le cas idéal où tout l'oxygène disponible sert à l'oxydation du substrat) signifie que l'interaction de l'adamantylidène adamantane avec l'oxygène singulet par le processus de "quenching" physique n'est pas négligeable devant le processus de "quenching" chimique. L'analyse par RMN <sup>13</sup>C du produit formé s'est révélée conforme aux données spectrales citées dans la littérature. En effet, d'après les travaux de Schuster<sup>140</sup>, le déplacement chimique pour le carbone lié à l'atome d'oxygène diffère selon la fonction obtenue : 133,5 ppm pour l'adamantylidène adamantane; 72,7 ppm pour l'époxyde et 95 ppm pour le 1,2-dioxétane. L'analyse RMN <sup>13</sup>C n'indique que la présence du pic à 95,81 ppm du dioxétane. Ce résultat conforte l'hypothèse selon laquelle l'époxyde ne proviendrait pas de l'oxygène singulet.

#### b - 2,3,4,5-tétraphénylcyclopentadiènone (tétracyclone)

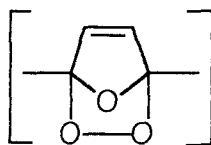
La cycloaddition-1,4 de l'oxygène singulet s'effectue sur le 2,3,4,5-tétraphénylcyclopentadiènone (tétracyclone, **56**) pour produire le 1,2,3,4-tétraphényl-2-butène-1,4-dione (dibenzoylstilbène, **57**) sous ses conformations cis et trans. Bikales et Becker<sup>141</sup> ont postulé que la réaction de photooxydation passerait par un intermédiaire (**58**) qui conduirait au dibenzoylstilbène, majoritairement dans sa conformation trans, en libérant une molécule de monoxyde de carbone. Par photooxydation autosensibilisée, Foote et Wexler<sup>142</sup> ont obtenu le dibenzoylstilbène dans sa conformation cis avec un rendement de 65% et il est de 50% par oxydation chimique au moyen du système HClO<sup>-</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.



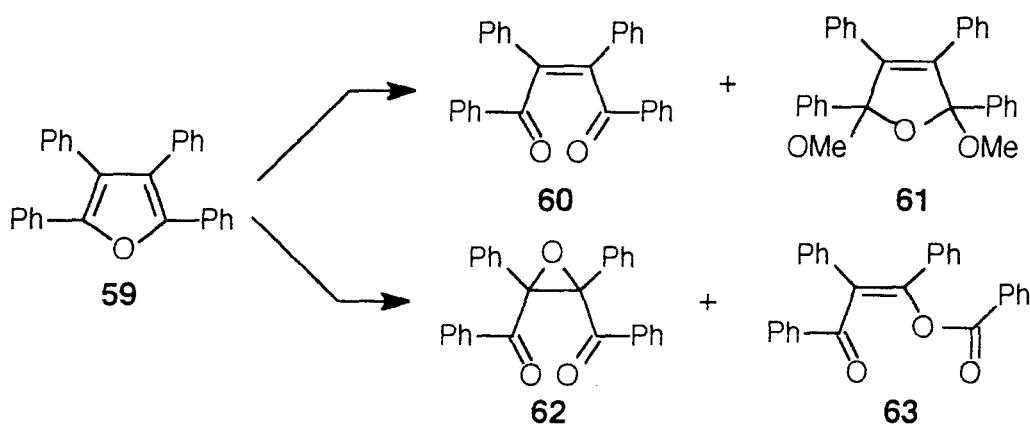
Au sein de la microémulsion, 0,09 M de tétracyclone ont été oxydés totalement en dibenzoylstilbène en trois heures à température ambiante avec 1,22 M de peroxyde d'hydrogène soit  $[^1O_2] / [\text{tétracyclone}]$  égal à 7. L'interaction du tétracyclone avec l'oxygène singlet s'effectue principalement par le processus de "quenching" physique. L'analyse par RMN  $^{13}C$  a permis de déterminer la structure du produit formé et la comparaison des valeurs des déplacements chimiques obtenus pour les carbones éthyléniques (144,56 ppm) et les carbones des cétones (196,92 ppm) avec celles calculées à partir de tables (188,3 ppm et 144,4 ppm) confirme la structure attendue. Nous n'obtenons qu'un seul produit et en raison de l'encombrement stérique dû à la présence des groupements phényles, la conformation, la plus probable, est la conformation cis.

#### c - 1,3-diphénylisobenzofuranne

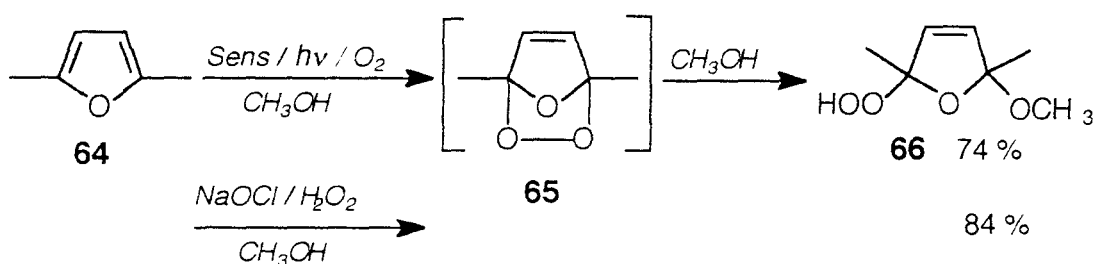
Les furannes réagissent avec l'oxygène singlet suivant une cycloaddition-[4+2]. L'endopéroxyde formé comme produit d'oxydation primaire peut être envisagé comme un mono-ozonide du cyclobutadiène, extrêmement instable.



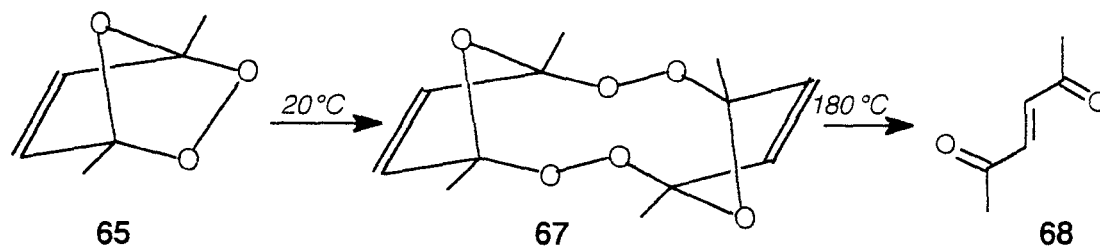
Wasserman<sup>143</sup> a montré que les produits d'oxydation du 1,3-diphénylisobenzofuranne (59), résultant de l'évolution de cet ozonide, diffèrent selon les conditions de réaction. L'intermédiaire peut subir, soit une solvolysse, soit un réarrangement pour conduire à un 1,4-dione (60), un époxy-1,4-dione (62), un ester vinylique (63) ou un cétal cyclique (61).



Sur l'exemple de la photooxydation du 2,5-diméthylfuranne (**64**), Foote<sup>142,11</sup> et collaborateurs ont démontré l'influence du milieu réactionnel sur la nature du produit d'oxydation. En milieu méthanolique, l'addition nucléophile du méthanol sur l'intermédiaire conduit au méthoxy hydroperoxyde (**65**). De même, l'oxydation, par voie chimique au moyen du système ions hypochlorites / peroxyde d'hydrogène dans le méthanol, fournit avec de hauts rendements le 2-méthoxy-5-hydroperoxy-2,5-diméthylidihydrofuranne (**66**).



Mais si la réaction est réalisée dans un solvant non polaire comme le dichlorométhane ou le benzène à température ambiante, un ozonide dimère (**67**) se forme à partir de l'endoperoxyde qui se décompose à 180°C et donne un produit final stable : une ènedione (**68**)<sup>10</sup>.

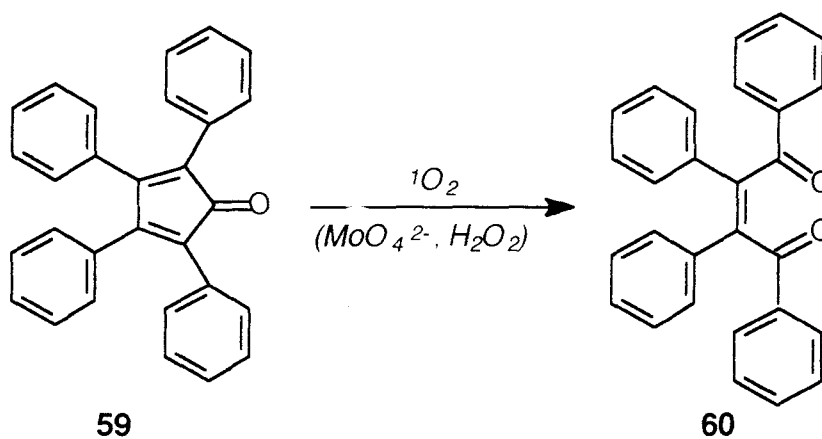


La constante de "quenching" chimique ( $k_r$ ) de l'oxygène singlet par le 1,3-diphényl isobenzofuranne est égale à  $6,3 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  et la constante de vitesse globale ( $k_r + k_q$ ) a pour valeur  $8,2 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  dans le dichlorométhane<sup>114</sup>. Connaissant la valeur de la constante de désactivation de l'oxygène singlet par la microémulsion, nous pouvons

calculer la concentration de peroxyde d'hydrogène nécessaire (éq. 73) pour une conversion de 99% du substrat en remplaçant  $k_r$ ,  $k_d$ ,  $k_f$  +  $k_q$  par leur valeur dans l'équation (61).

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = 2 [^1\text{O}_2] = \frac{8,2 \times 10^8}{6,3 \times 10^8} \left\{ \frac{2,57 \times 10^4}{8,2 \times 10^8} \ln 100 + 0,99 \times 0,1 \right\} = 0,26 \text{ M} \quad (73)$$

Nous avons entrepris l'oxydation de 0,1 M de 1,3-diphénylisobenzofuranne (**59**) à température ambiante. L'ajout progressif de 0,312 M de peroxyde d'hydrogène en 4 h 30 a permis la conversion de 99% du 1,3-diphénylisobenzofuranne en dibenzoylstilbène (**60**). L'analyse par RMN  $^{13}\text{C}$  confirme la structure du produit obtenu par comparaison avec un échantillon authentique préparé photochimiquement.



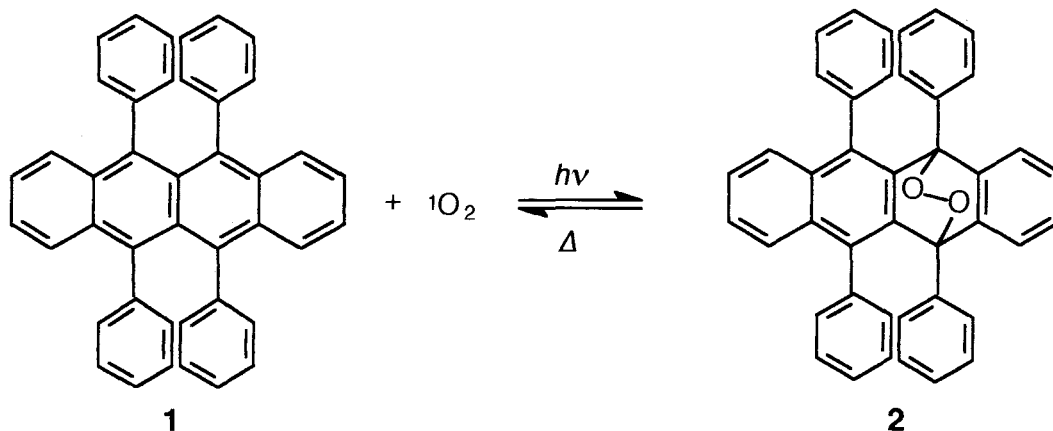
#### d - Rubrène

En 1926, Dufraisse et Dear<sup>6,144</sup> ont obtenu un hydrocarbure coloré, par la suite dénommé rubrène (**1**), par pyrolyse d'un halogénure acétylénique. Cet hydrocarbure possédait la propriété jusque là inconnue de fixer l'oxygène de l'air, lorsqu'on l'irradiait en solution, en fournissant un peroxyde (**2**) qui se dissociait quasiment intégralement par chauffage en rubrène et en oxygène gazeux. Charles Dufraisse dénomma ce phénomène "union labile de l'oxygène au carbone". Sa structure fut seulement déterminée quelques années plus tard comme étant le 5,6,11,12-tétraphénylnaphtacène.

D'autres méthodes d'oxydation ont été tentées sur les hydrocarbures aromatiques polycycliques. En 1967, Phelps<sup>145</sup> a effectué l'oxydation électrochimique du rubrène et du 9,10-diphénylanthracène, dont les résultats suggèrent un départ réversible d'un électron de l'hydrocarbure correspondant pour former un radical cation. En 1984, Sugimoto<sup>146</sup> et collaborateurs ont réussi à oxyder le rubrène dans l'acétonitrile par le système peroxyde d'hydrogène / Fe(II) avec un taux de fixation de 83% en oxygène singulet.



Ce résultat étonnant mériterait d'être confirmé par identification non ambiguë des endoperoxydes car le système Fe II / Fe III conduit généralement à des transferts monoélectroniquement avec formation de radicaux.

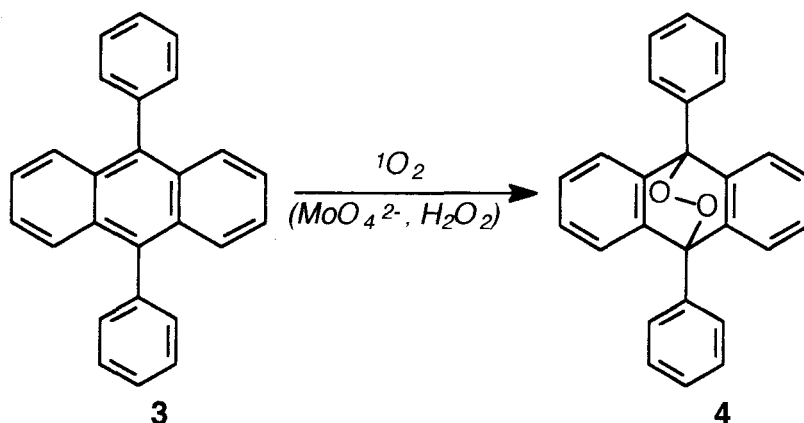


Nous sommes parvenus à oxyder en 2h30  $8,5 \times 10^{-3}$  M de rubrène, dissous dans la microémulsion. L'ajout de  $3,9 \times 10^{-2}$  M de peroxyde d'hydrogène a permis la conversion de 99% du rubrène en son endoperoxyde correspondant. Ces 4,6 équivalents en  $H_2O_2$  sont un peu supérieurs à la quantité de  $H_2O_2$  prévue théoriquement (3,8 équivalents). Une analyse par RMN  $^{13}C$  confirme l'identité du produit obtenu par comparaison avec les données spectrales disponibles dans la littérature<sup>147</sup>. Le déplacement chimique observé à 84,47 ppm témoigne de la présence d'un pont peroxyde et la symétrie du spectre est en accord avec la symétrie axiale de l'endoperoxyde (2).

#### e - 9,10-diphénylanthracène

En 1935, Dufraisse et Etienne<sup>144</sup> ont démontré que le 9,10-diphénylanthracène (3) se photooxyde en solution comme le rubrène en donnant un peroxyde décomposable à chaud. Ce composé aromatique réagit avec l'oxygène singulet par une cycloaddition-[4 + 2]. L'anthracène lui-même donne, avec quelques difficultés, un endoperoxyde peu stable mais la présence de groupements méthyl, phényl, méthoxy sur les carbone 9,10 ou 1,4 du noyau anthracénique augmente sa réactivité vis à vis de l'oxygène singulet<sup>148</sup>.

Nous avons oxydé en 4h10  $6,4 \times 10^{-2}$  M de 9,10-diphénylanthracène en solution dans la microémulsion en endoperoxyde (4) avec 0,4 M de peroxyde d'hydrogène, soit un taux de fixation de  $^1O_2$  égal à 11,5%. Une analyse spectrale RMN  $^{13}C$  confirme l'identité du produit obtenu. La présence du pic à 84 ppm prouve la présence d'un pont peroxyde et les autres déplacements chimiques obtenus sont en accord avec ceux fournis par la littérature<sup>147</sup>.



#### f - Thiophénol : 2-méthyl-5-tertiobutylthiophénol

Le thiophénol retenu est le 2-méthyl-5-tertiobutylthiophénol, fourni par la société Hoechst. Nous l'avons choisi car il est beaucoup moins odorant que les thiophénols habituels. Il est particulièrement efficace comme agent de transfert de chaînes. Il est aussi utilisé comme antioxydant et stabilisant dans les plastiques. Sa solubilité dans l'eau est très faible :  $4 \times 10^{-3}$  M alors qu'elle est de 5 M dans le dichlorométhane. Par conséquent, pour réaliser son oxydation par voie chimique au moyen du système  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MoO}_4^{2-}$ , le milieu réactionnel le mieux adapté est la microémulsion. Notre choix s'est porté sur la microémulsion  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 / \text{BuOH} + \text{SDS} / \text{Eau} = 75 / 19 / 6$  avec  $R = \text{BuOH} / \text{SDS} = 1$  et une concentration aqueuse en molybdate de sodium égale à 0,8  $\text{M}_{\text{aq}}$ . Cette microémulsion présente l'avantage de posséder un large domaine d'existence avec des concentrations élevées en molybdate (cf fig. 17). Nous sommes parvenus à oxyder ainsi 0,1 mol/kg de 2-méthyl-4-tertiobutylthiophénol en trois heures avec 0,8 mol/kg de peroxyde d'hydrogène ce qui correspond à un taux de fixation de l'oxygène singulet de 28 %. Le produit d'oxydation est récupéré avec un rendement de 88%.

Expérimentalement la réaction se déroule de façon inhabituelle : en particulier, nous n'observons pas les changements de couleur trahissant la présence des complexes du molybdate. Cette observation suggère que le thiophénol jouerait le rôle de ligand et interviendrait dans le cycle catalytique en se fixant sur un ou plusieurs sites de coordinance des peroxomolybdates ce qui induirait une modification de leur spectre d'absorption dans le visible. A l'appui de cette hypothèse, il faut signaler l'existence de peroxomolybdates ligandés par des sulfures organiques<sup>149</sup>. De plus, un ajout de 0,2 mol/kg de peroxyde d'hydrogène suffit à faire disparaître tout le produit de départ tandis que le produit d'oxydation final n'apparaît que progressivement (fig. 67). Le produit primaire d'oxydation serait donc instable dans les conditions opératoires et subirait à son tour une réaction d'hydrolyse ou d'oxydation. En tout cas, l'oxydation ne peut être imputée au molybdate ou au peroxyde d'hydrogène seuls. En effet, des expériences de contrôle réalisées au même

pH mais en omettant le molybdate ou le peroxyde d'hydrogène, ne présentent aucune évolution du milieu réactionnel.

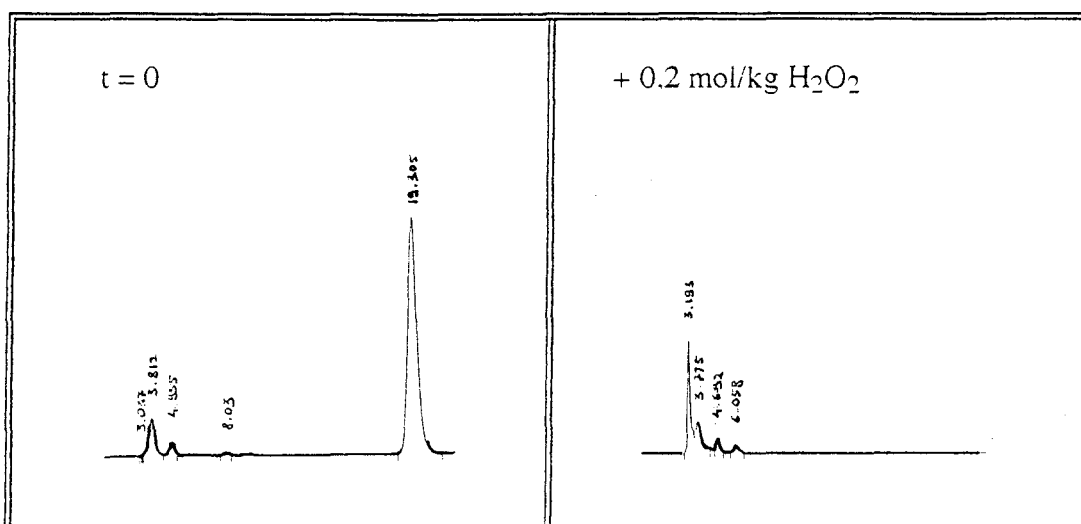
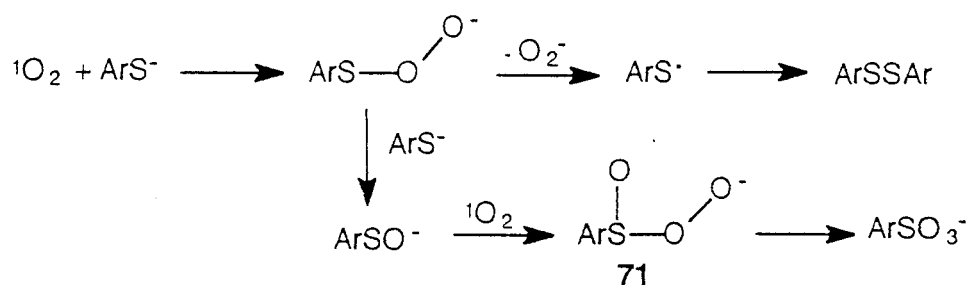


Figure 67 : Evolution du milieu réactionnel correspondant à l'oxydation d'une solution à 0,1 mol/kg de 2-méthyl-4-tertiobutylthiophénol dans une microémulsion.

Mais quel est le produit formé? Les thiols sont habituellement oxydés en disulfure par la plupart des oxydants. Une simple exposition à l'air peut induire cette oxydation. En revanche, Huang et Hemminger<sup>150</sup> ont photooxydé par UV des couches monomoléculaires de thiophénols et ont obtenu invariablement le sulfonate correspondant ( $\text{ArSO}_3^-$ ). Dans le cas des thiophénolates, les produits de photooxydation obtenus par Jongsma et Correlisse<sup>151</sup> sont le sulfonate comme produit majoritaire accompagné de quantité variable de disulfure. L'intervention de l'oxygène singulet, comme intermédiaire réactionnel, est probable puisque la réaction effectuée en présence de  $\text{CD}_3\text{OD}$  est cinq plus rapide que celle réalisée dans le méthanol ordinaire  $\text{CH}_3\text{OH}$ . De plus, il a été observé que l'augmentation de la concentration initiale en thiophénolate induit une diminution de la quantité de disulfure. Le chemin réactionnel proposé rend compte de ces observations.



Le sulfonate proviendrait donc du réarrangement du peroxosulfinate (71).

Dans notre cas, l'oxydation par voie chimique par le système  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MoO}_4^{2-}$ , ne conduit quasiment qu'à un seul produit. Par CCM, la présence d'un second produit



d'oxydation est détecté mais en quantité très minoritaire de même qu'en CLHP, nous notons au cours de la réaction la présence d'un pic très faible sortant après 6 min, qui disparaît par la suite. De plus, les spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  du produit récupéré ne décèlent pas la présence d'un second produit d'oxydation. L'analyse par spectrométrie de masse révèle la formation du sulfonate attendu mais pas de disulfure.

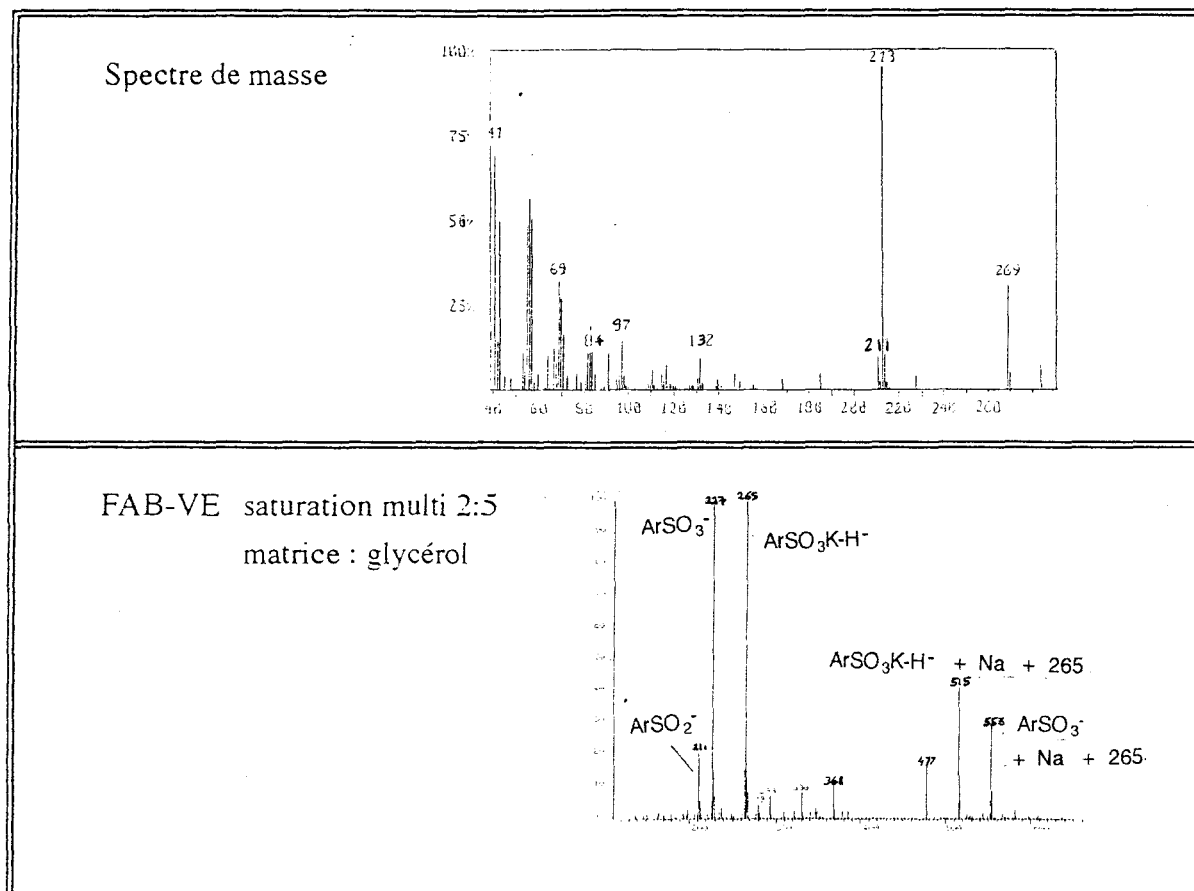
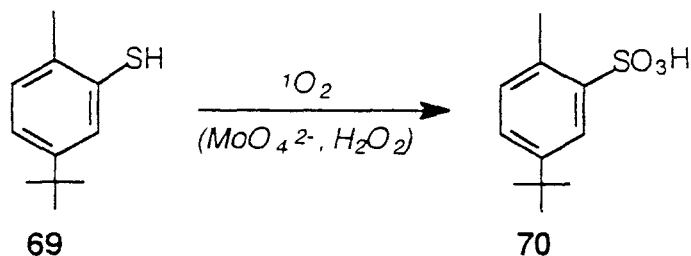


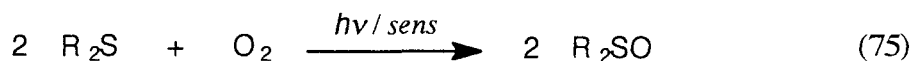
Figure 68 : Analyse par spectrométrie de masse du produit d'oxydation du 2-méthyl-4-tertiobutylthiophénol par le système  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MoO}_4^{2-}$ .

Si nous calculons le déplacement chimique du carbone attaché au groupement  $\text{SO}_3\text{H}$  à l'aide des tables de déplacements chimiques, nous obtenons la valeur de 144 ppm qui doit être comparée à la valeur expérimentale 148,1 ppm. Tous ces éléments nous amène à la conclusion que nous avons formé majoritairement le 2-méthyl-4-tertiobutylbenzène sulfonate (**70**).

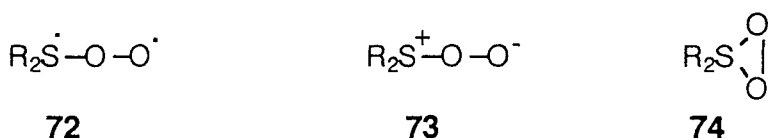


## g- Sulfures organiques

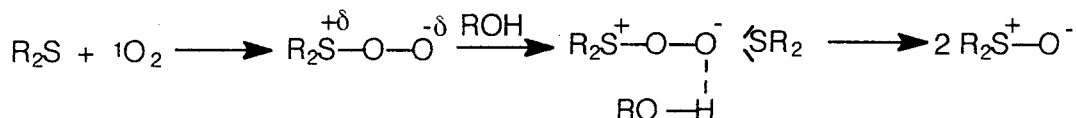
En 1962, Schenck<sup>152</sup> a décrit le premier la photooxydation des sulfures (éq. 75).



La photooxydation des sulfures conduit principalement à la formation de sulfones et de sulfoxides. Les proportions de ces deux produits varient en fonction des conditions de réaction : température, nature du solvant, concentration du substrat. Trois intermédiaires de réaction ont été avancés : un diradical (**72**) proposé en 1968 par Gollnick<sup>152,153</sup>, un persulfoxyde (**73**) ou un thiadioxirane (**74**) envisagés par Foote et Peter<sup>152</sup> en 1971.



En milieu protique, un seul intermédiaire de réaction entre en jeu : le persulfoxyde<sup>152-154</sup>. Le solvant protique stabilise l'intermédiaire nucléophile par une liaison hydrogène. Il diminue la densité de charge négative de l'oxygène et promeut l'attaque nucléophile d'un second sulfure pour former deux molécules de sulfoxydes<sup>153,155</sup>.



En milieu méthanolique, l'interaction du sulfure avec l'oxygène singulet s'effectue uniquement par "quenching" chimique. D'autre part, Clennan et Yang<sup>155</sup> ont démontré qu'une faible concentration en méthanol dans un mélange acétone / méthanol favorise la formation de sulfone alors qu'une concentration élevée l'inhibe (fig. 69).

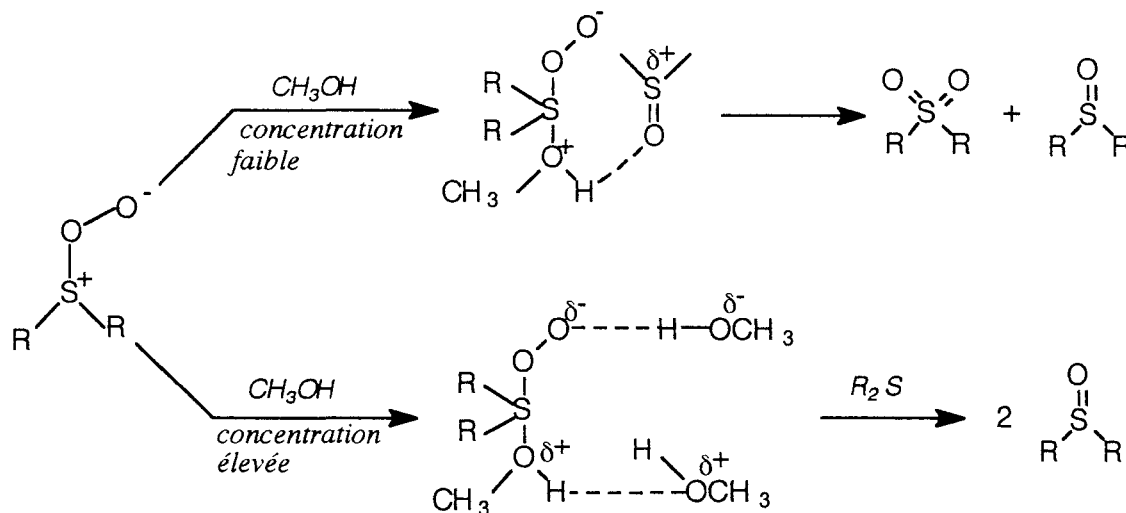


Figure 69 : Schéma réactionnel de l'oxydation de sulfure en fonction du pourcentage de méthanol présent dans le milieu réactionnel<sup>155</sup>.

En revanche, en milieu aprotique, la réaction d'oxydation de sulfures conduit à la formation de sulfones et de sulfoxydes. L'interaction des sulfures avec l'oxygène singulet s'effectue principalement par "quenching" physique tandis que le "quenching" chimique qui conduit aux produits recherchés est généralement très minoritaire ( $k_r / (k_r + k_q) < 5\%$ ). Liang et collaborateurs expliquent la photooxydation du diéthylsulfure en milieu aprotique en présence de diphenylsulfoxyde par le schéma suivant<sup>152</sup>.

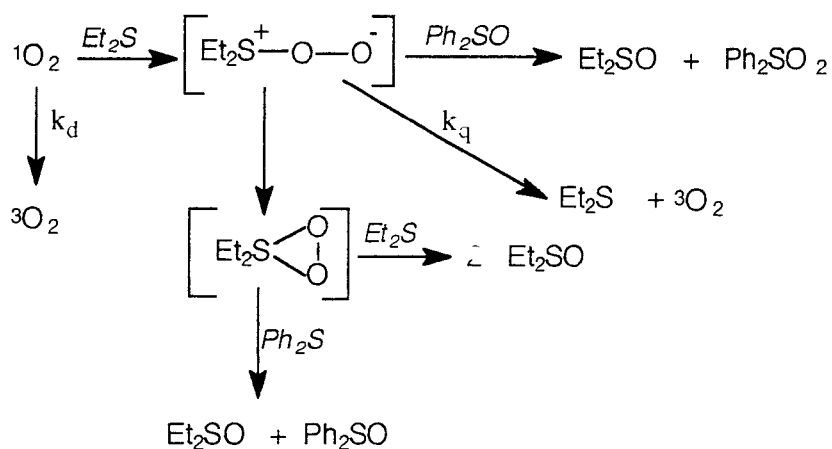


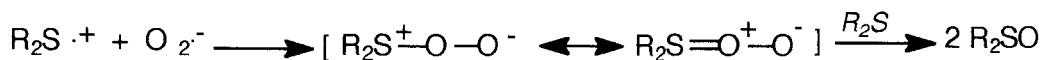
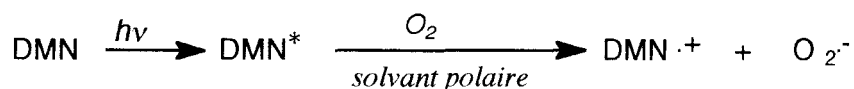
Figure 70: Schéma réactionnel proposé par Liang<sup>152</sup> de l'oxydation du diéthylsulfure en présence de diphenylsulfoxyde dans un solvant aprotique.

L'intermédiaire (75), réagissant avec le diphenylsulfoxyde, doit présenter un caractère nucléophile d'après les résultats de Sawaki et Ogata<sup>152</sup> tandis que l'intermédiaire (76), capté par le diéthylsulfure doit être électrophile d'après les travaux d'Ando<sup>156</sup>. La structure envisagée pour chacun des deux intermédiaires est<sup>152</sup> est la suivante :



Pour étudier l'action oxydante de l'oxygène singulet sur l'hétéroatome soufre, notre choix s'est porté sur le diphenylsulfure et le dibenzylsulfure. L'oxydation de ces deux composés a déjà été rapportée dans la littérature. L'autooxydation du diphenylsulfure en présence d'oxygène a été obtenue avec de faibles rendements<sup>158</sup> après 5 heures d'irradiation (17% dans MeOH, 13% dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). En 1994, Bhalerao et Sridhar<sup>159</sup> ont effectué une photooxydation de ces sulfures en utilisant par le 1,4-diméthoxynaphtalène (DMN) comme sensibilisateur. Cette photooxydation s'effectuerait par un mécanisme de transfert d'électron du 1,4-diméthoxynaphtalène à l'état excité à la molécule d'oxygène pour produire un ion superoxyde O<sub>2</sub><sup>•-</sup>. Le radical cation du DMN ainsi obtenu capterait un électron du sulfure, en donnant un radical cation R<sub>2</sub>S<sup>•+</sup>. L'ion superoxyde se couplerait

avec le radical cation pour former un intermédiaire qui réagirait avec une molécule de sulfure pour donner deux molécules de sulfoxydes.



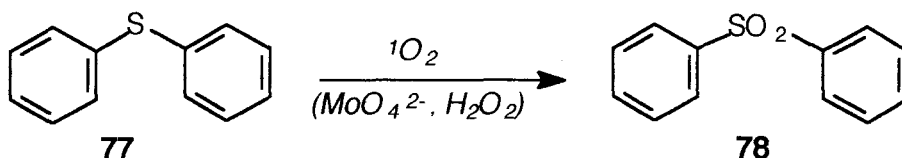
Bortolini et collaborateurs<sup>160</sup> ont réalisé l'oxydation de sulfures en milieu biphasique 1,2-dichloroéthane / peroxyde d'hydrogène en utilisant un catalyseur Mo(VI) ou W(IV) et un ligand neutre lipophile comme agent d'extraction. Du point de vue mécanistique, les complexes  $\text{MO}(\text{O}_2)_2\text{L}$  sont solubles dans beaucoup de solvants organiques et sont utilisés comme oxydant. Un transfert d'un oxygène "externe" du complexe peroxomolybdate ou tungstate est suggéré pour expliquer cette oxydation.

Sulfure	Conditions	Sulfoxyde (%)	Réf
pClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SCH <sub>3</sub>	10 min, 40°C, HMPT, Mo(VI), ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	52	160
(PhCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> S	DMN, CH <sub>3</sub> CN, 4h, O <sub>2</sub> , hv	80	159
(Ph) <sub>2</sub> S	DMN, CH <sub>3</sub> CN, 6h, O <sub>2</sub> , hv	98	159
(Ph) <sub>2</sub> S	MeOH, 5h, O <sub>2</sub> , hv	17	158
(Ph) <sub>2</sub> S	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 4h, O <sub>2</sub> , hv	13	158

### *α-Diphénylsulfure*

L'oxydation du diphénylsulfure par l'oxygène singulet est difficile à réaliser à l'échelle préparative. En effet, Gu<sup>152</sup> et collaborateurs ont mentionné que le diphényl sulfure et le diphénylsulfoxyde sont inertes vis à vis de l'oxygène singulet. Effectivement, Monroe a mesuré la constante de vitesse de réaction du diphénylsulfure avec l'oxygène singulet, et l'a trouvée très faible ( $8 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )<sup>157</sup>. En raison de la faible réactivité de ce substrat, il faut donc utiliser un large excès d'oxygène singulet par rapport à la quantité de sulfure au départ. Cela signifie que l'oxydation de ce sulfure nécessitera un nombre d'équivalent de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bien supérieure à 2, qui correspond à la situation idéale où tout l'oxygène singulet engendré est utilisé pour oxyder le substrat. Le diphénylsulfure étant insoluble dans l'eau, nous avons entrepris l'oxydation de 0,1 mol/kg de diphényl sulfure dans une microémulsion capable d'accepter une quantité de peroxyde d'hydrogène très

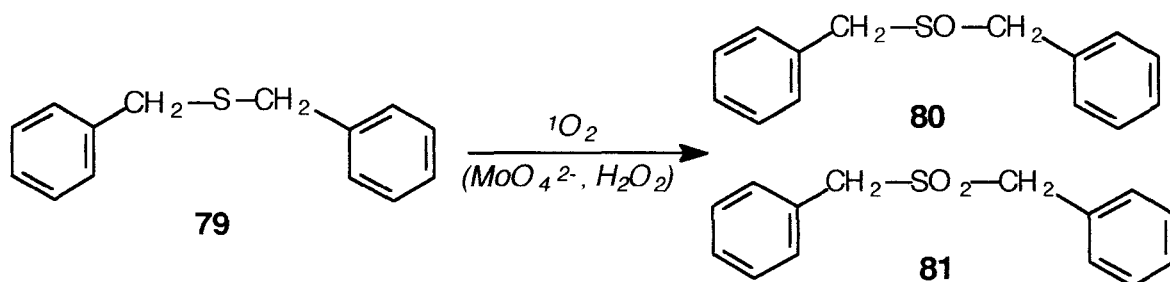
élevée :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 / \text{BuOH} + \text{SDS} / \text{Eau} = 75 / 19 / 6$ , possédant un rapport  $\text{BuOH} / \text{SDS}$  égal à 1 et une concentration en molybdate de sodium dans l'eau égale à  $0,8 \text{ M}_{\text{aq}}$ . L'ajout de 11 mol/kg de peroxyde d'hydrogène à température ambiante a permis de convertir 42% du diphénylsulfure (**77**) en diphénylsulfone (**78**). Une analyse par RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  a confirmé la structure du produit formé par voie chimique par comparaison avec les données spectrales répertoriées dans le catalogue Aldrich.



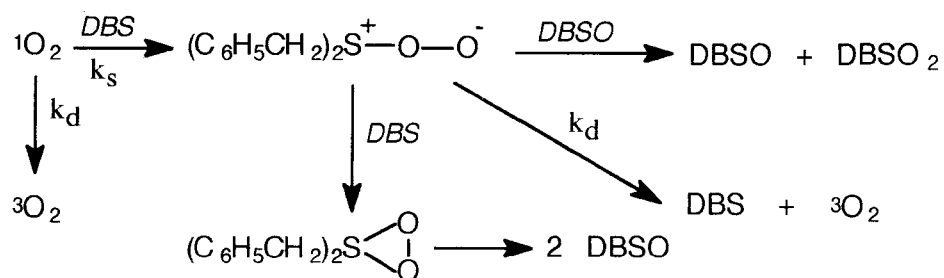
Ces 109 équivalents de  $\text{H}_2\text{O}_2$  nécessaires pour obtenir une conversion de 42% confirment la très faible réactivité du diphénylsulfure vis à vis de l'oxygène singulet et suggère que la constante de vitesse indiquée par Monroe comporte une part importante de quenching physique. Par contre, lors de la photooxydation de 0,1 mol/kg de diphénylsulfure dans le tétrachlorure de carbone ( $\tau_{\Delta} = 700 \mu\text{s}$ ) en présence d'un photosensibilisateur (TPP), aucune réaction n'a été observée même après six heures d'irradiation. Deux réactions de contrôle ont été effectuées en l'absence de molybdate de sodium ou de peroxyde d'hydrogène pour s'assurer que l'oxydation était bien due à l'oxygène singulet et non au peroxyde d'hydrogène lui-même ou à l'oxygène en présence d'un complexe formé avec le molybdate.

*$\beta$ -Dibenzylsulfure (1, 1'-[thiobis(méthylène)] bis benzène)*

La constante de vitesse de réaction du dibenzylsulfure avec l'oxygène singulet est égale à  $1,1 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  dans le méthanol<sup>114</sup>, cette valeur élevée devrait permettre son oxydation à l'échelle préparative. L'oxydation de  $9 \times 10^{-2} \text{ mol/kg}$  de dibenzylsulfure (**79**) a été réalisée dans la même microémulsion que pour le diphénylsulfure. L'ajout de 0,54 mol/kg de peroxyde d'hydrogène à température ambiante a permis de convertir 96% du substrat en un mélange de dibenzylsulfoxyde (**80**) et dibenzylsulfone (**81**) (50 / 50). Une analyse RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  des produits formés et la consultation du catalogue Aldrich confirme les structures attendues.



De plus, nous avons montré que la formation de sulfone ne résulte pas de l'oxydation du sulfoxyde correspondant par l'oxygène singulet. En effet, l'introduction de dibenzylsulfoxyde, dans les mêmes conditions de réaction que précédemment, conduit seulement à 7% de dibenzylsulfone. Par ailleurs, si nous suivons l'évolution du milieu réactionnel pendant l'oxydation du dibenzylsulfure par CLHP en détectant à 210 nm, le sulfoxyde apparaît en premier puis, la proportion de sulfone augmente progressivement. Le dibenzylsulfure et le dibenzylsulfoxyde sont probablement oxydés par deux intermédiaires différents. Le schéma réactionnel proposé pour cette oxydation est le suivant :



Ce schéma correspond à celui proposé par Liang et coll. pour l'oxydation des sulfures en milieu aprotique<sup>152</sup>. La microémulsion pourrait être donc assimilée à un milieu aprotique.

L'augmentation de la température favorise la formation de sulfone. En effet, si la réaction d'oxydation de 0,95 mol/kg de dibenzylsulfure est effectuée dans les mêmes conditions à 20 et à 30°C, le rapport sulfone/sulfoxyde, déterminé à partir des spectres RMN <sup>1</sup>H, prend la valeur de 1,05 à 20°C et 2,2 à 30°C. Le même phénomène a été observé par Watanabe<sup>161</sup> et collaborateurs lors de l'oxydation du ditertiobutylsulfure dans le benzène. A 20°C, le rapport avait pour valeur 1 et 2,73 à 40°C.

### **E -Adaptation de la microémulsion pour les substrats hydrophobes très solubles**

a- Cinétique d'oxydation de l' $\alpha$ -terpinène et du citronellol dans des microémulsions à base de dichlorométhane ou de cyclohexane.

Les valeurs des constantes de vitesse globale ( $k_f + k_q$ ) pour chacun des substrats ont déjà été mesurées par photolyse éclair lors de l'étude de l'influence du solvant organique sur la réactivité globale du substrat avec l'oxygène singulet. Pour le citronellol, elle est égale à  $1,11 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  dans la microémulsion à base de dichlorométhane et à  $0,58 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  pour celle à base de cyclohexane. Pour l' $\alpha$ -terpinène, elles sont respectivement égales à  $41,5 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  et à  $23 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Mais l'interaction du citronellol ou de l' $\alpha$ -terpinène s'effectue-t-il principalement par "quenching" chimique ou physique? Pour

et  $k_q$ ) en mettant en oeuvre une méthode cinétique décrite précédemment (p 117) qui consiste à porter sur un graphe les valeurs de  $\Delta [S] / [^1O_2]_{\text{cumulé}}$  en fonction de  $\ln \{[S]_0 / [S]_\infty\} / [^1O_2]_{\text{cumulé}}$ . Les points expérimentaux s'alignent selon une droite de pente égale à  $k_d / k_r + k_q$  et d'ordonnée à l'origine  $k_r / k_r + k_q$  (fig. 49).

Pour permettre le traçage de cette droite, nous avons réalisé deux séries d'expériences choisies de façon à représenter les régimes cinétiques limites (croix de la figure 49). La première série rassemble les points proches de l'axe des abscisses pour lesquels la désactivation de  $^1O_2$  est principalement due au solvant, les points de la deuxième série sont situés à proximité de l'axe des ordonnées, et correspondent au cas où l'essentiel de  $^1O_2$  disparaît par interaction avec le substrat ( $(k_r + k_q) [S] \gg k_d$ ). Pour nous placer dans ces deux situations extrêmes, nous avons utilisé au minimum deux concentrations en substrat variant entre elles d'un facteur dix. Pour chaque concentration de substrat, nous introduisons la quantité nécessaire de peroxyde d'hydrogène pour produire environ 50% d'oxydation (1 équivalent de  $H_2O_2$  pour l' $\alpha$ -terpinène et environ 1,5 pour le citronellol). Par ailleurs, pour chaque concentration en substrat, une solution témoin était préparée en remplaçant le peroxyde d'hydrogène par la quantité d'eau correspondante. Après 14h à température ambiante, le milieu réactionnel était analysé par CLHP en détectant, à 206 nm pour l' $\alpha$ -terpinène et à 210 nm pour le citronellol, la disparition du substrat et l'apparition du produit d'oxydation.

#### *Choix de la composition de la microémulsion et de la concentration du substrat*

L' $\alpha$ -terpinène et le citronellol présentent une solubilité importante en microémulsion inverse. Mais il faut être capable de solubiliser la quantité d'eau nécessaire à l'oxydation totale du substrat sans provoquer la démixtion de la microémulsion utilisée. Après consultation des diagrammes de phases pseudo-ternaires contenant des concentrations croissantes en molybdate, le rapport 0,75 semble le mieux adapté à notre problème puisqu'il présente de larges domaines de microémulsion dans la zone riche en solvant organique pour le dichlorométhane et le cyclohexane (fig. 17) même en présence de concentrations élevées en molybdate de sodium (0,8 M<sub>aq</sub>). Dans le cadre d'une étude préliminaire, nous avons choisi cinq compositions de microémulsion Solvt. org / BuOH + SDS / Eau situées dans la partie commune aux deux domaines de microémulsion.

**1-** 70 / 22 / 8      **2-** 75 / 18 / 7      **3-** 85 / 15 / 5      **4-** 73 / 20 / 7      **5-** 77 / 15 / 7

Dans chacune de ces microémulsions contenant 0,5 mol/kg de substrat, nous avons ajouté progressivement la quantité de peroxyde d'hydrogène nécessaire pour obtenir l'oxydation totale du substrat (1 mol/kg de  $H_2O_2$  pour l' $\alpha$ -terpinène et environ 1,5 mol/kg pour le citronellol). Seule la microémulsion 1 s'est avérée adapter à l'oxydation des deux substrats. Pour faciliter la comparaison des résultats, les expériences ont été conduites au sein de la même microémulsion Solvt. org / BuOH + SDS / Eau = 70 / 22 / 8, présentant un

sein de la même microémulsion Solvt. org / BuOH + SDS / Eau = 70 / 22 / 8, présentant un rapport BuOH / SDS égal à 0,75 et une concentration en molybdate de sodium dans l'eau de 0,8 M<sub>aq</sub>. La concentration maximale en substrat que peut dissoudre la microémulsion à base de cyclohexane est de 0,5 mol/kg pour le citronellol et de 0,3 mol/kg pour l' $\alpha$ -terpinène. En revanche, la microémulsion à base de dichlorométhane peut aisément solubiliser 0,5 mol/kg de chaque substrat.

Les résultats ont été ensuite traités selon une analyse cinétique décrite au préalable en portant sur un graphe les valeurs de  $\Delta [S] / [^1O_2]_{\text{cumulé}}$  en fonction de  $\ln \{[S]_0 / [S]_\infty\} / [^1O_2]_{\text{cumulé}}$  (fig. 71 et 72). Pour l' $\alpha$ -terpinène, les équations des droites de régression obtenues sont égales à  $Y = 0,99 - 4,09 \times 10^{-3} X$  pour le cyclohexane et  $Y = 1 - 1,8 \times 10^{-3} X$  pour le dichlorométhane. Pour le citronellol, les droites ont pour équation  $Y = 0,89 - 4,97 \times 10^{-2} X$  pour le dichlorométhane et  $Y = 0,94 - 0,33 X$  pour le cyclohexane.

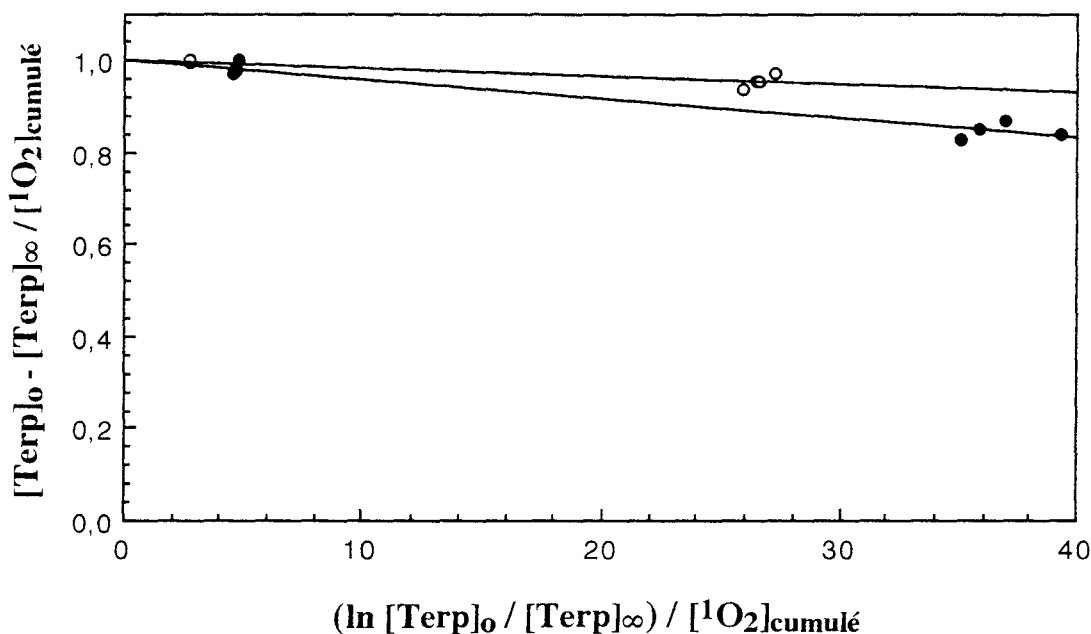


Figure 71 : Analyse cinétique de l'oxydation chimique de l' $\alpha$ -terpinène au sein des microémulsions 70 / 22 / 8 Solvt. org / BuOH + SDS / Eau. Solvt. org = cyclohexane (●) ou dichlorométhane (○).

Nous constatons sur la figure 71 que les droites de régression sont très proches pour chacun des solvants contrairement à ce que nous observons sur la figure 72. Les ordonnées à l'origine correspondent au pourcentage de substrat oxydé lorsque la désactivation de l'oxygène singulet par le milieu réactionnel devient négligeable. Elle est égale à  $k_r / k_r + k_q$  où  $k_r$  et  $k_q$  sont les constantes apparentes de "quenching" chimique et physique. Pour l' $\alpha$ -terpinène, ce rapport est quasiment égal à 1 dans les deux cas. L' $\alpha$ -terpinène "piège" donc presque tout l'oxygène singulet disponible en phase organique. Pour le citronellol, ce



rapport vaut environ 0,9 pour les deux microémulsions. La désactivation de l'oxygène singulet par "quenching" physique atteint donc 11% dans ces milieux réactionnels.

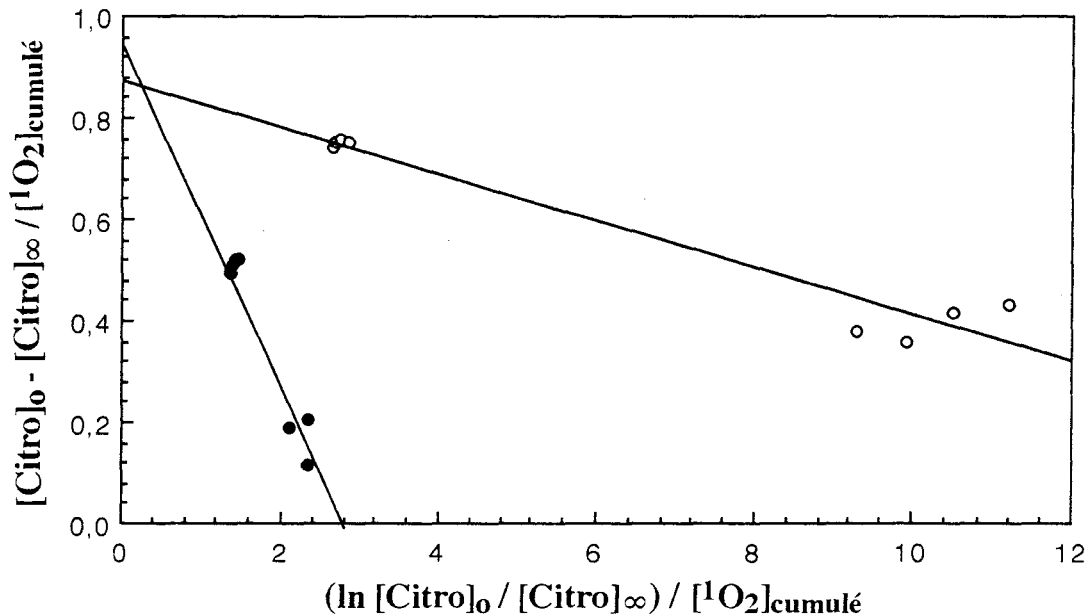


Figure 72 : Analyse cinétique de l'oxydation chimique du citronellol au sein des microémulsions 70 / 22 / 8 Solvt. org / BuOH + SDS / Eau. Solvt. org = cyclohexane (●) ou dichlorométhane (○).

Les valeurs de  $(k_r + k_q)$  déterminées par photolyse éclair nous ont permis de calculer les constantes de "quenching" chimique ( $k_r$ ) et physique ( $k_q$ ) pour chaque substrat (tableau 47).

		$k_r + k_q$ ( $M^{-1} s^{-1}$ )	$\sqrt{F(k_r ; k_r + k_q)}$	$k_d$ ( $s^{-1}$ )	$k_q$ ( $M^{-1} s^{-1}$ )	$k_r$ ( $M^{-1} s^{-1}$ )
Cyclohexane	$\alpha$ terpinène	$2,3 \times 10^7$	0,99	$4,43 \times 10^4$	$\approx 0$	$2,3 \times 10^7$
	citronellol	$5,8 \times 10^5$	0,92	$4,5 \times 10^4$	$0,47 \times 10^5$	$5,33 \times 10^5$
Dichlorométhane	$\alpha$ terpinène	$4,15 \times 10^7$	1	$2,37 \times 10^4$	$\approx 0$	$4,15 \times 10^7$
	citronellol	$11 \times 10^5$	0,87	$2,36 \times 10^4$	$1,43 \times 10^5$	$9,57 \times 10^5$

Tableau 47 : Constantes de réaction, de quenching physique et de désactivation pour l'oxygène singulet dans des microémulsions à base de cyclohexane ou de dichlorométhane.

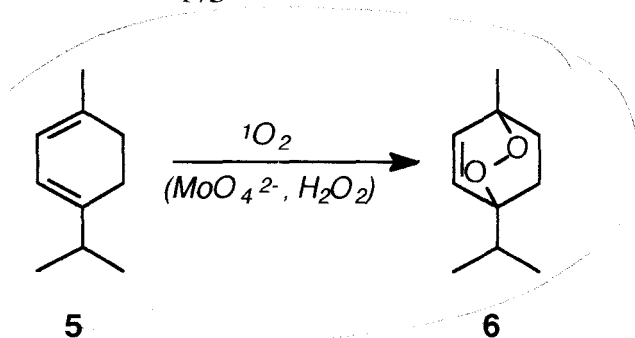
L' $\alpha$ -terpinène réagit donc uniquement avec l'oxygène singulet par un processus de "quenching" chimique. En revanche, le citronellol interagit avec l'oxygène singulet par un processus de "quenching" chimique majoritaire et un "quenching" physique minoritaire.

## b- Oxydation de l' $\alpha$ -terpinène

Le produit d'oxydation de l' $\alpha$ -terpinène, l'ascaridole<sup>162</sup>, est un peroxyde naturel qui fut isolé pour la première fois de l'huile de chenopodium. En 1912, Wallach en établit sa structure qui correspond au produit d'addition 1,4-transannulaire de l'oxygène sur l' $\alpha$ -terpinène. Schenck et Siegler<sup>8</sup> le synthétisèrent à partir d' $\alpha$ -terpinène en utilisant une bonbonne en verre comme photoréacteur, des extraits d'épinard et d'orties brûlantes comme photosensibilisateur et le soleil comme source de lumière. A une échelle plus importante, la synthèse de l'ascaridole fut réalisée à partir de l' $\alpha$  terpinène sur des solutions illuminées du 1,3-diène en présence d'oxygène et de chlorophylle comme sensibilisateur<sup>162</sup>. Récemment, une photooxygénation a été réalisée dans le toluène en utilisant un photosensibilisateur original, le fullérène<sup>163</sup> C60 avec un rendement proche de 90% et en un temps très bref.

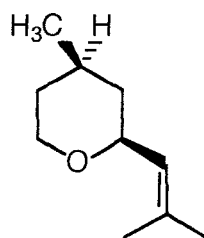
Pour pallier les inconvénients de la photooxygénation, nous avons synthétisé l'ascaridole à partir de l' $\alpha$ -terpinène en microémulsion au moyen de la source chimique d'oxygène singulet,  $H_2O_2 / MoO_4^{2-}$ . L'interaction de l' $\alpha$ -terpinène avec l'oxygène singulet s'effectue presque totalement par un processus de "quenching" chimique très efficace ( $k_f = 4,15 \times 10^7 M^{-1} s^{-1}$ ) conduit à l'ascaridole (p 173). Cela signifie que, dans notre cas où l'oxygène singulet provient de la dismutation du peroxyde d'hydrogène, l'oxydation de l' $\alpha$ -terpinène ne devrait nécessiter qu'un peu plus de deux équivalents de peroxyde d'hydrogène : presque tout l'oxygène singulet disponible serait utilisé pour l'oxydation du substrat, la partie minoritaire restante correspondrait à la désactivation par le milieu réactionnel en fin de réaction.

En s'appuyant sur les résultats du plan d'expériences (cf p. 57), nous avons entrepris de réaliser l'oxydation préparative de 0,36 mol/kg d' $\alpha$ -terpinène dans la microémulsion  $CH_2Cl_2 / BuOH + SDS / Eau = 76,64 / 18,8 / 4,56$ , présentant un rapport BuOH / SDS égal à 1,75 et une concentration en molybdate de sodium dans l'eau égale à 0,2  $M_{aq}$ . L'ajout progressif de 0,73 mol/kg de peroxyde d'hydrogène a permis la conversion de 99% de l' $\alpha$ -terpinène (**5**) en ascaridole (**6**) en 5h à 30°C. Après traitement du milieu réactionnel, l'ascaridole est isolé sous forme d'une huile avec un rendement de 58 %. Ces deux équivalents de peroxyde d'hydrogène s'accordent bien avec la quantité théorique de peroxyde d'hydrogène prévue. Une analyse par RMN  $^1H$  confirme l'identité du produit d'oxydation par voie chimique et la comparaison avec les données spectrales de la littérature désigne la structure attendue<sup>163</sup>.

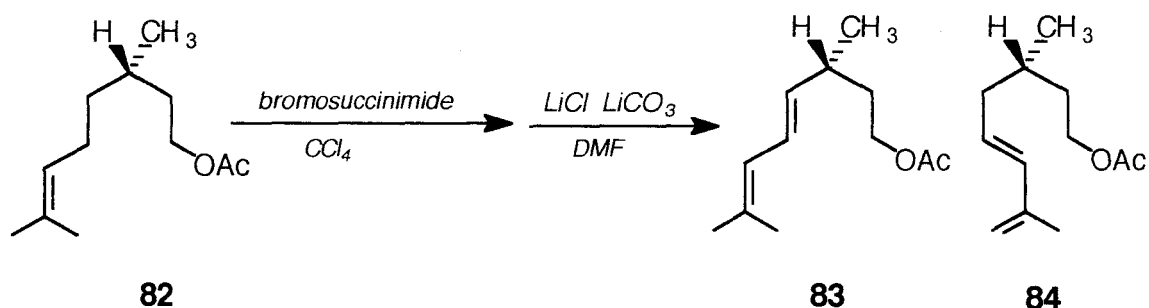


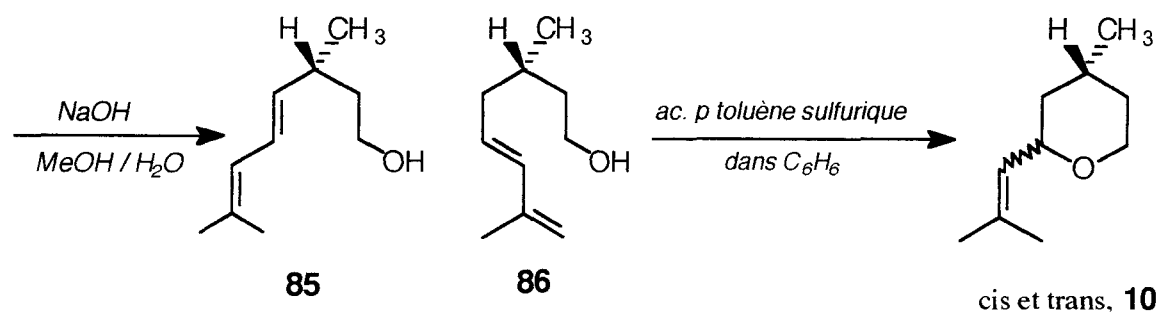
### a- Synthèse de l'oxyde de rose à l'échelle préparative

L'oxyde de rose, isolé de l'huile de rose bulgare, fut découvert en 1959 par Seidel et Stoll<sup>164</sup>. Des analyses spectrométriques ont permis de déterminer la structure de cet oxyde : (-) (4R) cis 2-(2' méthyl-1'-propényl)-4-méthyltétrahydropyrane.

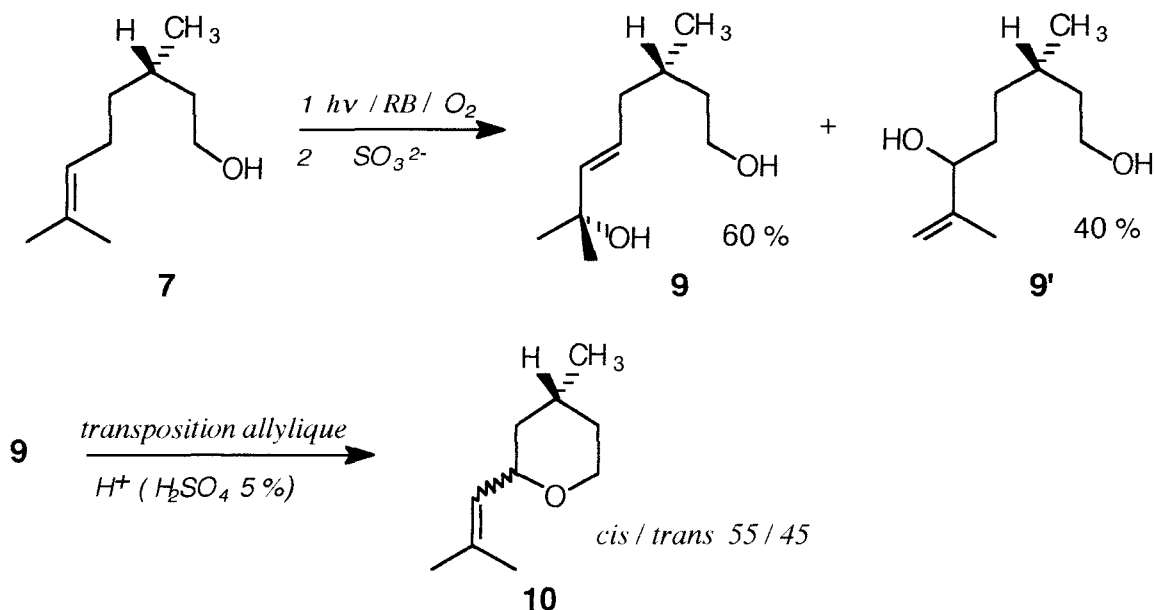


Aussitôt après cette découverte, la synthèse de l'oxyde de rose<sup>164</sup> fut entreprise en partant de l'acétate de citronellyle (**82**). Elle débute par une bromation de l'acétate de citronellyle en présence de bromosuccinimide dans le tétrachlorure de carbone. L'élimination de HBr, induite par un mélange de chlorure de lithium et de carbonate de lithium dans la diméthylformamide, conduit aux acétates de 3,7-méthyl-4,6-octadiène (**83**) et de 3,7-méthyl-5,7-octadiène (**84**). Leur hydrolyse en milieu basique dans un mélange méthanol / eau, entraîne la formation du 3,7-méthyl-5,7-octadièn-1-ol (**85**) et du 3,7-méthyl-5,7-octadièn-1-ol (**86**). L'oxyde de rose (**10**) est obtenu par cyclisation de ce mélange d'alcool en milieu acide. Le cis-oxyde de rose est le plus volatil<sup>164</sup>.





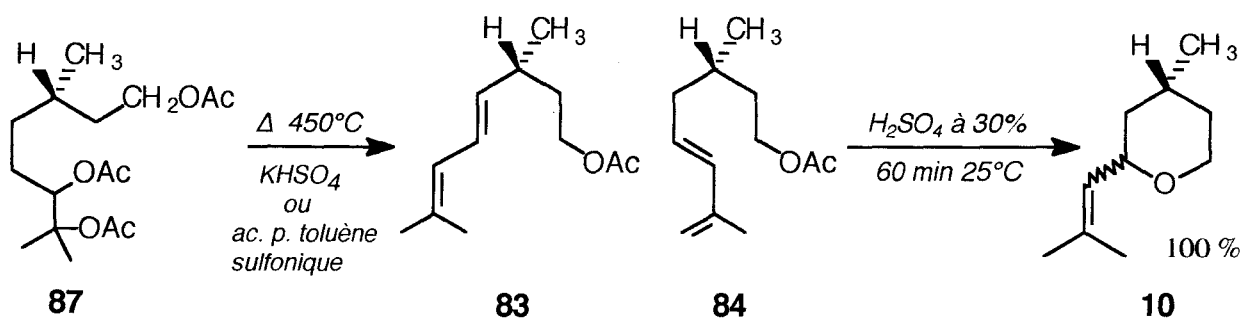
Actuellement, la méthode employée industriellement pour effectuer la synthèse de l'oxyde de rose fait intervenir la photooxygénation du citronellol (**7**) en présence de rose bengale comme photosensibilisateur et conduit à la formation de deux hydroperoxydes isomères (**8**, **8'**). Ils sont ensuite réduits en alcool par les ions sulfites. Puis l'alcool majoritaire (**9**) subit un réarrangement allylique en solution acide et se cyclise en oxyde de rose (**10**) accompagné d'une élimination d'eau. L'autre alcool **9'** reste inchangé dans les mêmes conditions<sup>57,58,165</sup>.



Les autres méthodes décrites dans la littérature n'ont pas recours à l'oxydation du citronellol par l'oxygène singulet.

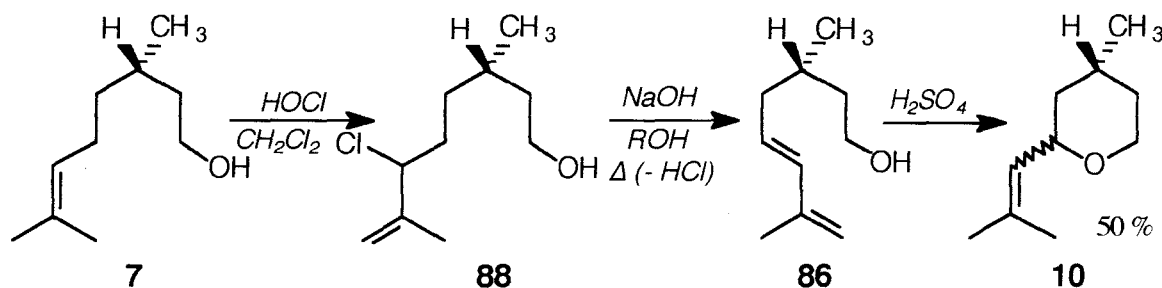
### 1<sup>ère</sup> méthode<sup>166</sup>

Cette méthode consiste à former les acétates de 3,7-diméthyl-4,6-octadiène (**83**) et de 3,7-diméthyl-5,7-octadiène (**84**) par pyrolyse du 2,6-diméthyl-2,3,8-triacétoxyoctane (**87**) puis à le cycliser en oxyde de rose en présence d'acide sulfurique à 30 %. Le 2,6-diméthyl-2,3,8-triacétoxyoctane provient de l'hydroxylation de l'acétate de citronellyle en milieu acide formique en présence de peroxyde d'hydrogène.



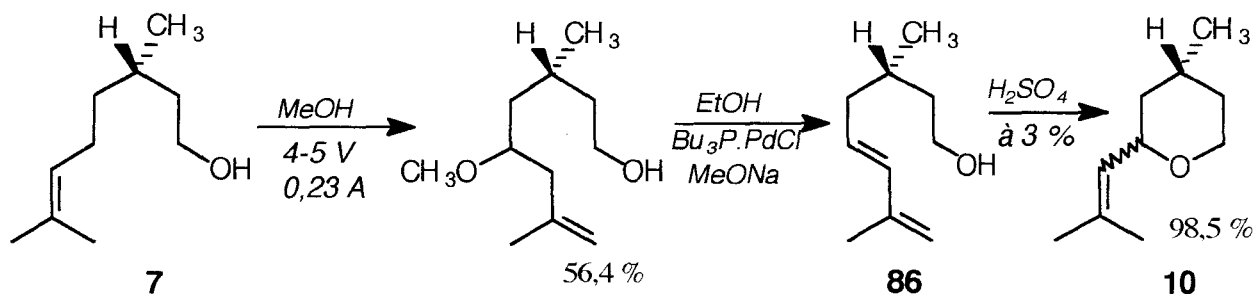
### 2<sup>ème</sup> méthode <sup>167</sup>

A partir du citronellol (3-méthyl-6-octèn-1-ol, **7**) est formé le 3-méthyl-6-chloro-7-octèn-1-ol (**88**) sous l'action de HOCl. Le 3,7-méthyl-5,7-octèn-1-ol (**86**) est obtenu par élimination d'acide chlorhydrique sous l'action de la soude en présence d'alcool. Sa cyclisation s'effectue en milieu acide et conduit à 50 % d'oxyde de rose (**10**).



### 3<sup>ème</sup> méthode <sup>168</sup>

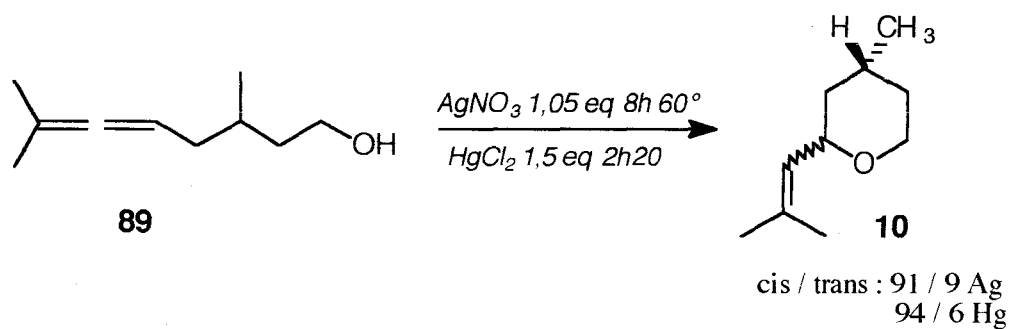
La première étape est une méthylation électrochimique du citronellol (**7**), suivie d'une déalkoxylation qui conduit au 3,7-méthyl-5,7-octandièn-1-ol (**86**). Sa cyclisation en oxyde de rose (**10**) s'effectue en milieu sulfurique.



### 4<sup>ème</sup> méthode <sup>60</sup>

Cette méthode consiste à partir de l'alcool allénique (**89**) correspondant du citronellol et de le cycliser soit par le nitrate d'argent ou le dichlorure de mercure. L'alcool allénique

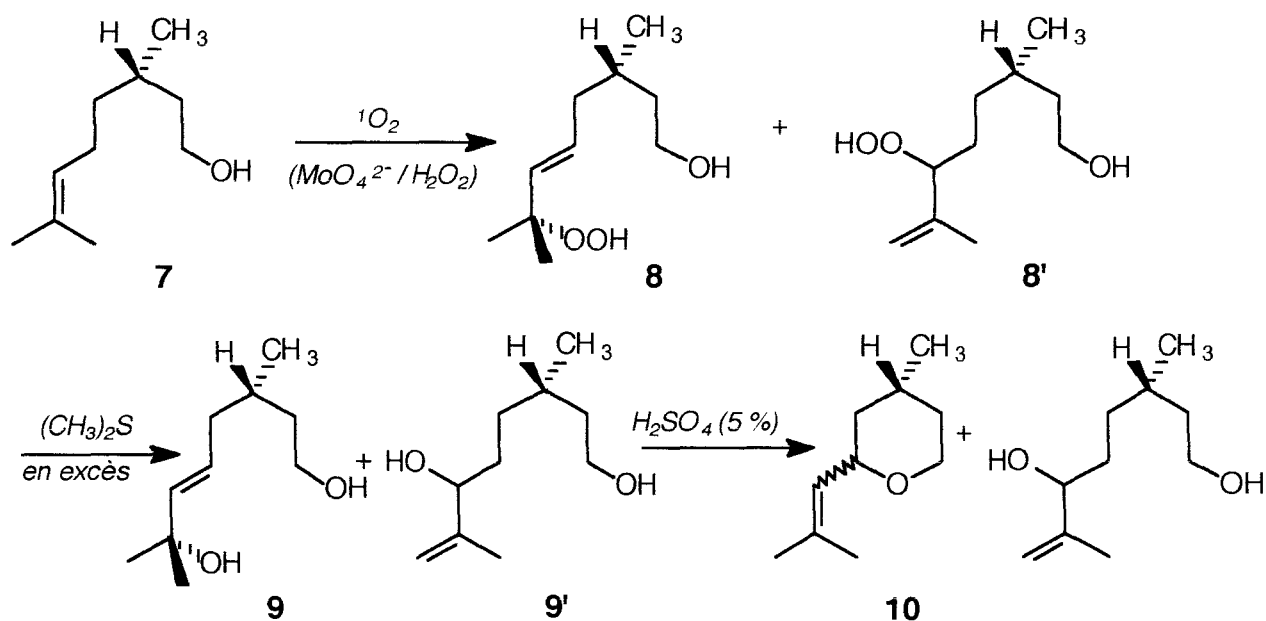
est obtenu à partir du 3-méthyl-6-octyn-1,5-diol. Ce dernier est préparé par ouverture de la 4-méthyl- $\delta$ -valérolactone par le dérivé lithié du propyne puis par réduction par  $\text{NaBH}_4$ .



La stéréosélectivité de cette réaction s'avère intéressante puisque l'oxyde de rose est obtenu majoritairement sous la configuration cis (94% en présence de dichlorure de mercure et de 91% en présence de nitrate d'argent).

La dernière méthode est l'oxydation anodique du citronellol, réalisée, soit en présence de  $\text{Et}_4\text{NClO}_4$  dans l'acétonitrile, soit en présence d'acide chlorhydrique 0,1M dans un mélange acétonitrile 30/eau 70 (en volume).

La méthode de synthèse, que nous avons développée, suit une stratégie analogue à la synthèse industrielle. Notre objectif consistait à remplacer la méthode photochimique de formation des hydroperoxydes par une méthode chimique faisant intervenir la source chimique d'oxygène singulet  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MoO}_4^{2-}$ . La réduction des hydroperoxydes en alcool était réalisée en présence du diméthylsulfure en milieu méthanolique, plus rapide et plus facile à mettre en oeuvre que la réduction au sulfite de sodium. La cyclisation de l'alcool en oxyde de rose s'effectue en milieu sulfurique, après avoir subi un réarrangement allylique.



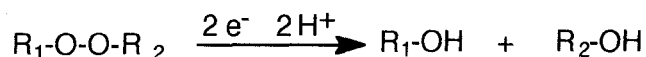
*$\alpha$ -Oxydation du citronellol*

L'interaction du citronellol avec l'oxygène singulet s'effectue principalement (90 %) par un processus de "quenching" chimique qui conduit aux hydroperoxydes tandis que le "quenching" physique est minoritaire (p 173). Il faut donc utiliser un excès de peroxyde d'hydrogène par rapport à la quantité de citronellol de départ. Pour trouver le milieu réactionnel le mieux adapté à l'oxydation totale d'une concentration maximale de citronellol en un temps raisonnable, nous avons eu recours à une méthode d'optimisation séquentielle, le simplex, couplé à une "fonction de désirabilité" (voir chapitre I E). En s'appuyant sur ces résultats, nous avons réalisé l'oxydation préparative d'une concentration de 1,5 mol/kg de citronellol dans la microémulsion  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / BuOH + SDS / Eau = 66 / 23 / 11, présentant un rapport égal à 0,75 et une concentration en molybdate de sodium dans l'eau égale à 0,8  $M_{\text{aq}}$ . L'ajout progressif de 4,5 mol/kg de peroxyde d'hydrogène a permis l'oxydation de 98% de citronellol en hydroperoxydes (isolés à 89%) en 5h à 25°C. Une analyse par RMN  $^1\text{H}$  confirme l'identité des produits formés par voie chimique et la comparaison avec les données spectrales dans la littérature démontre la structure attendue. Ces trois équivalents en peroxydes d'hydrogènes sont supérieurs à la valeur théorique (2,4) calculée en remplaçant les constantes de réaction ( $k_r$ ), de "quenching" physique ( $k_q$ ) et de désactivation ( $k_d$ ) par leurs valeurs (tableau 47) dans l'équation 61.

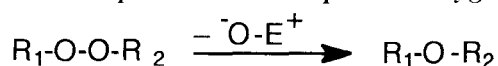
 *$\beta$ - Réduction des hydroperoxydes*

Deux mécanismes principaux sont proposés pour la réduction des peroxydes<sup>169</sup> :

\* *hydrogénolyse*



\* *déoxygénation en présence d'accepteur d'oxygène E*



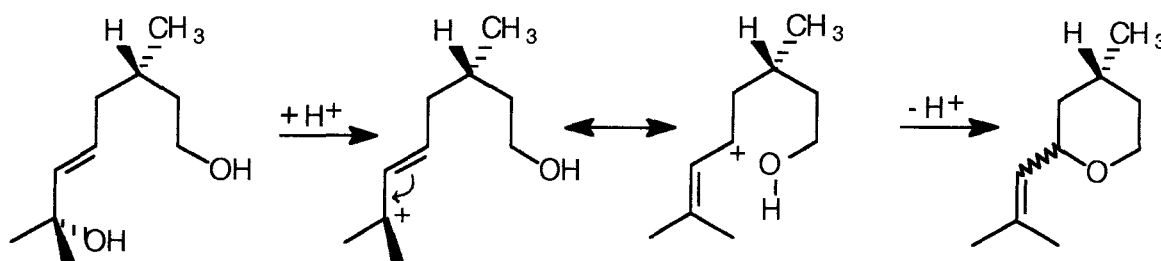
L'hydrogénolyse des hydroperoxydes aliphatiques est parfois réalisée avec le système Sodium / Alcool. Cependant le système réducteur, le plus communément utilisé est le sulfite de sodium  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ <sup>57,58,165</sup> dans le méthanol. Les autres agents réducteurs souvent cités dans la littérature sont le triphényl phosphite  $\text{Ph}_3\text{P}$ <sup>170</sup>, le borohydrure de sodium  $\text{NaBH}_4$ <sup>171</sup>, le diméthylsulfure  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ <sup>169</sup>, l'hydruure de lithium et d'aluminium  $\text{LiAlH}_4$ <sup>172,173</sup>.

Les trois agents réducteurs ayant retenu notre attention sont  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{NaBH}_4$  et  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ . La réduction des hydroperoxydes du citronellol par  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  nécessite de travailler à 60°C tandis que la réaction s'effectue à température ambiante pour les deux autres. La principale différence réside au niveau de la récupération du produit de réduction. Pour  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  et  $\text{NaBH}_4$ , il faut d'abord les dissoudre dans de l'eau et extraire ensuite le

produit de réduction par l'éther. Par contre, le diméthylsulfure étant très volatil, l'excès n'ayant pas réagi pourra être facilement éliminé par évaporation sous pression réduite. Cependant, au cours de la réaction, son produit d'oxydation, le diméthylsulfoxyde (DMSO) se forme. Sa présence ne gêne pas pour la suite de la synthèse; sa séparation de l'oxyde de rose s'effectue au niveau de la dernière étape lors de la distillation sous vide ( $Eb_5$  (DMSO) =  $55^\circ\text{C}$  tandis que  $Eb_{12}$  (oxyde de rose) =  $70-71^\circ\text{C}$ ). Quelques essais préalables nous ont montré que le nombre d'équivalents nécessaires par rapport à celui des hydroperoxydes est de 3 pour le sulfite de sodium, de 2 pour le borohydrure de sodium et 1,5 pour le diméthylsulfure. Par conséquent, nous avons sélectionné la méthode de réduction des hydroperoxydes par un excès de diméthylsulfure (1,5 éq) maintenu à température ambiante pendant une nuit. Après évaporation du méthanol et du diméthylsulfure, seuls subsistent les diols du citronellol obtenus avec un rendement de 87% et le DMSO formé au cours de la réaction. L'analyse spectrale RMN  $^1\text{H}$  confirme l'identité des produits obtenus. La composition du mélange des diols 9 / 9' obtenus est de 49 / 51 d'après le spectre de RMN  $^1\text{H}$ .

#### *$\gamma$ - Cyclisation du diol*

La dernière étape de la synthèse de l'oxyde de rose est la cyclisation des diols catalysée par les acides (transposition allylique), seul le diol obtenu à 49% se cyclise.



La cyclisation s'effectue en 3h en présence d'une solution aqueuse d'acide sulfurique à 5%. L'oxyde de rose est récupéré par extraction à l'éther et purifié par distillation sous vide de pompe à palettes. Après purification, le rendement global de la réaction, calculé sur la base du citronellol de départ, s'élève à 24 %. Les analyses spectrales (CLHP et RMN  $^1\text{H}$ ) confirment l'identité du produit obtenu<sup>166,165</sup> et sa pureté par comparaison avec un échantillon authentique d'oxyde de rose 98% provenant de chez Interchim.



PARTIE  
EXPERIMENTALE  
DU CHAPITRE II

### I- Mesure de la durée de vie de l'oxygène singulet par photolyse éclair

La photoproduction sensibilisée de l'oxygène moléculaire singulet était réalisée par transfert d'énergie entre l'oxygène et l'état triplet de la tétraphénylporphyrine obtenu par excitation avec un éclair d'une durée de 6 ns émis à 532 nm par un laser Quantel Nd/YAG. Les énergies de ces pulses sont contrôlées sur un appareil de mesure RJP. Ces pulses lasers excitateurs passent au travers de filtres Schott B 639 et K 65 pour éliminer toute trace de radiation fondamentale résiduelle à 1,06  $\mu\text{m}$ . Le pulse laser de 8 mm de diamètre passe au travers de solution contenues dans des cellules en quartz spectro-sil. Dans une cellule en quartz spectro-sil (10 x 10 x 45 mm), on introduit 0,2 ml d'une solution  $7 \times 10^{-4}$  M de méso-tétraphénylporphyrine (TPP) dans le dichlorométhane. Cette concentration en TPP est choisie de façon à obtenir, après dilution au 1/10, une absorbance comprise entre 0,4 et 0,8 à 352 nm, produisant en moins d'une microseconde une concentration d'oxygène singulet égale à  $5 \times 10^{-6}$  M. Le dichlorométhane était ensuite évaporé à l'air comprimé. Dans cette cellule contenant le TPP, était introduit 2 ml de solution. L'émission caractéristique de l'oxygène singulet à 1270 nm était détectée à 90° du rayonnement incident par une photodiode au germanium Judson. Le signal obtenu passait par un amplificateur Judson et le signal résultant est transmis à un intégrateur interfacé avec un ordinateur Hemlet-Packard 9816. Ce protocole est reproduit pour chaque microémulsion. La mesure est effectuée deux fois pour chaque solution étudiée.

- 1- Dans les différentes microémulsions  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / BuOH+SDS / Eau avec BuOH / SDS = 2

Chaque microémulsion est préparée dans un tube SVL à partir de w g de dodécylsulfate de sodium (SDS), x g de butanol, y g d'eau et z g de dichlorométhane ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). On prélève 2 ml de chaque microémulsion que l'on introduit dans la cellule contenant le TPP. Après avoir agité la solution, la mesure de la durée de vie de l'oxygène singulet est effectuée suivant le protocole décrit précédemment.

N°	w g de SDS	x g de BuOH	y g d'eau	z g de $\text{CH}_2\text{Cl}_2$
1	0,2841	0,56	0,055	4,02
2	0,3666	0,73	0,418	3,51
3	0,4337	0,87	0,700	3,02
4	0,4837	0,97	1,060	2,52
5	0,5002	1,00	1,510	2,03
6	0,5001	1,01	2,010	1,52
7	0,48	0,97	2,500	1,06
8	0,4166	0,84	3,150	0,62
9	0,3001	0,61	3,810	0,31
10	0,1666	0,33	4,410	0,13

Tableau 48 : Poids des différents constituants de chaque microémulsion.

2- Dans une microémulsion  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ou  $\text{C}_6\text{H}_6$  / BuOH+SDS / Eau avec BuOH / SDS = 0,75 contenant du citronellol ou de l' $\alpha$ -terpinène.

Dans un tube SVL, sont introduits 0,155 g de molybdate, 0,81 g d'eau, 1,26 g de SDS, 0,94 g de BuOH et 7,02 g de dichlorométhane. Dans un autre tube SVL, on introduit 0,154 g de molybdate, 0,8 g d'eau, 1,26 g de SDS, 0,95 g de BuOH et 7,02 g de cyclohexane. Une solution limpide est obtenue après une agitation de quelques secondes de ces mélanges.

Dans une cellule en quartz spectrosil (10 x 10 x 45 mm) contenant le TPP, sont introduits 2 ml de microémulsion et des quantités croissantes du substrat. La mesure de la durée de vie de l'oxygène singulet est réalisée suivant le processus décrit au préalable après avoir agité la solution quelques secondes. Ce protocole est reproduit pour chaque substrat dans chacune des microémulsions. L' $\alpha$ -terpinène est ajouté par fraction à partir d'une solution mère dans le dichlorométhane ( $9,91 \times 10^{-3}$  M) et dans le cyclohexane ( $1,25 \times 10^{-2}$  M) tandis que le citronellol est additionné par pesée.

### Citronellol

	Poids ajouté (mg)	Concentration ( $10^{-2}$ mol/l)	$K_{\text{obs}}$ ( $10^4$ s $^{-1}$ )
Dichlorométhane	0	0	2,36/2,3
	1,2	0,39	2,79/2,75
	5,2	2,05	4,55/4,58
	3,4	3,13	5,95/6,03
Cyclohexane	0	0	4,57/4,5
	0,9	0,29	4,66/4,64
	2,4	1,05	5,08/5,23
	4,4	2,46	5,94/6,01

Tableau 49 : Influence du citronellol et du solvant sur la durée de vie de l'oxygène singulet.

### $\alpha$ -Terpinène

	Volume ajouté ( $\mu\text{l}$ )	Concentration ( $10^{-4}$ mol/l)	$k_{\text{obs}}$ ( $10^4$ s $^{-1}$ )
Dichlorométhane	0	0	2,37/2,34
	10	0,495	2,64/2,64
	20	1,486	3,06/3,08/2,92
	40	3,468	3,81/3,78

Cyclohexane	0	0	4,43/4,47
	5	0,31	4,46/4,5
	10	0,94	4,69/4,66
	20	2,18	4,97/4,96
	40	4,69	5,69/5,5
	50	7,81	6/5,92

Tableau 50 : Influence de l' $\alpha$  terpinène et du solvant sur la durée de vie de l'oxygène singulet.

## II Peroxydation des dérivés de l'acide acrylique

### 1- Dosage de l'oxygène singulet formé par photochimie

Dans un tube SVL, on introduit successivement 0,003g de tétraphénylporphyrine TPP (photosensibilisateur, Aldrich), 0,0346 g ( $2,16 \times 10^{-2}$  M) d' $\alpha$ -terpinène (97%, Aldrich) et 10 ml de tétrachlorure de carbone ( $\text{CCl}_4$ , Prolabo). La solution est maintenue à  $-10^\circ\text{C}$  à l'aide d'un bain thermorégulé. Avant chaque irradiation d'une minute à l'aide d'une lampe à sodium (Philips SON/T 250W) distante de 36 cm du tube SVL, on sature la solution en oxygène (bullage de l'oxygène pendant 10 min). Après chaque irradiation, on effectue un prélèvement de 0,1 ml que l'on dilue dans 2 ml de méthanol ( $10^{-3}$  M en  $\alpha$ -terpinène). Ces solutions sont injectées en HPLC (à 266 nm, 85 MeOH / 15 Eau : temps de rétention de 16,7 min).

Le même protocole est suivi pour une concentration de  $3,97 \times 10^{-2}$  M en  $\alpha$ -terpinène.

### Résultats

Temps (min)	Surface	[ $\alpha$ -terpinène] ( $10^{-2}$ mol/l)	$\Delta$ [ $\alpha$ -terpinène] ( $10^{-2}$ mol/l)	Taux de conversion (%)
0	74260	3,968	0,000	0,00
1	72632	3,567	0,401	10,10
2	62194	3,054	0,914	23,03
3	52583	2,582	1,386	34,93
4	40866	2,007	1,961	49,42
5	30419	1,494	2,474	62,35
6	19900	0,977	2,991	75,38
0	80801	2,16	0,000	0,00
1	69377	1,854	0,306	14,17
2	48135	1,287	0,873	40,42
3	25183	0,673	1,487	68,84
4	6497	0,173	1,987	91,99

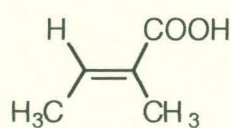
Tableau 51 : Photooxygénation de l' $\alpha$ -terpinène pour les deux concentrations étudiées.

## 2- Peroxydation de l'acide tiglique

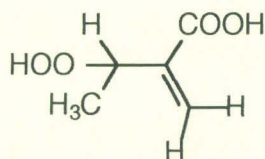
## \* Voie photochimique

Dans un tube SVL, sont introduits 0,029 g ( $5,8 \times 10^{-2}$  M) d'acide tiglique (98%, Aldrich), 0,002 g de chlorure de tétra(n-méthyl-4-pyridyl)porphyrine (photosensibilisateur) dans 5 ml de D<sub>2</sub>O (99,8%, CEA) et 0,3 ml de soude 0,5 M. Le pH de la solution se situe entre 5,5 et 6. Dans cette solution maintenue à -10°C à l'aide d'un bain thermostaté, on fait buller l'oxygène pendant 10 min avant le début de la réaction. La solution est irradiée à l'aide d'une lampe à sodium (Philips SON/T 250 W) distante de 24 cm du tube en maintenant un bullage constant d'oxygène. L'évolution de l'oxydation est suivie par RMN du proton à 80 MHz (spectromètre Bruker) en réalisant des prélèvements réguliers au cours du temps (0,1 ml dilué dans 0,4 ml de D<sub>2</sub>O).

Pour déterminer le pourcentage d'oxydation, tous les calculs ont été basés sur la disparition des protons des groupements méthyles de l'acide tiglique et l'apparition du groupement méthyle de l'hydroperoxyde.



acide tiglique



hydroperoxyde de l'acide tiglique

**Acide tiglique**  $\delta$  : 1,85 (d, 6H,  $\underline{\text{CH}_3}$ ); 7 (m, 1 H, =  $\underline{\text{CH}}$ ); 12,5 (s, 1 H,  $\underline{\text{COOH}}$ )

**Hydroperoxyde** <sup>135</sup>  $\delta$  : 1,38 (d, 3 H,  $\underline{\text{CH-CH}_3}$ ); 6,02 et 6,48 (2 d, 2 H, =  $\underline{\text{CH}_2}$ ); 4,95 (q, 1 H,  $\underline{\text{CHCH}_3}$ ); 9,67 (s, 2 H,  $\underline{\text{COOH}}$  et  $\underline{\text{CHOOH}}$ )

Temps (min)	[acide tiglique] (mol/l)	$\Delta$ [acide tiglique] (mol/l)	[ <sup>1</sup> O <sub>2</sub> ] (mol/l)	% oxydation
0	0,058	0,000	0,00	0,00
66	0,024	0,034	1,28	58,64
120	0,015	0,043	2,328	74,21
150	0,011	0,047	2,91	80,85
180	0,0095	0,0485	3,492	83,51
210	0,0075	0,0505	4,074	86,97
240	0,0074	0,0506	4,656	87,24
270	0,0057	0,0523	5,238	90,23
330	0,0027	0,0553	6,402	95,26

Tableau 52 : Photooxygénation de l'acide tiglique 0,06 M.

\* Voie chimique

**Protocole expérimental**

Dans un tube à centrifugation, sont introduits x g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , y g d'acide tiglique, z g de soude, 0,6 g (0,5 M) de molybdate de sodium dans 5 ml d'eau ou de  $\text{D}_2\text{O}$ . Le nombre de moles de NaOH et de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  introduites est calculé de façon à être légèrement en excès par rapport au nombre de moles d'acide tiglique. Le pH est ajusté entre 9,5 et 10,5 en ajoutant quelques gouttes de soude concentrée. Le tube est immergé dans un bain thermorégulé à  $25^\circ\text{C} \pm 0,1$ . Du peroxyde d'hydrogène à 50% (0,6 ml; 10,2 mmol) est ajouté et la solution rouge-brun obtenue est agitée pendant 8 min jusqu'à ce que la couleur vire au jaune pâle. Les fractions suivantes de 0,3 ml (5,1 mmol) de peroxyde d'hydrogène sont mises à réagir de la même façon en suivant la réaction par RMN du proton à 80 MHz pour les réactions effectuées dans  $\text{D}_2\text{O}$ . Pour celles effectuées dans l'eau, le suivi de la réaction est effectué par CLHP (à 210 nm, 50 MeOH / 50 Eau, injection de solution  $10^{-3}$  M en acide tiglique : temps de rétention de 8,6 min pour l'acide tiglique et de 4,53 min pour l'hydroperoxyde de l'acide tiglique). Le prélèvement de 0,1 ml de la solution s'effectue avant chaque nouvelle addition de peroxyde d'hydrogène.

**Résultats**

Temps (h)	[Acide tiglique] (mol/l)	$\Delta$ [Acide tiglique] (mol/l)	[ $^1\text{O}_2$ ] (mol/l)	% oxydation
0	0,0594	0,000	0,00	0,00
12	0,0159	0,0434	0,85	73,20
23	0,0089	0,0505	1,186	76,50
36	0,005	0,0544	1,53	64,00
46	0,0031	0,0563	1,87	53,75
58	0,0026	0,0568	2,21	42,00
224	0	0,0594	2,21	100,00

Tableau 53 : Peroxydation de l'acide tiglique  $5,94 \times 10^{-2}$  M dans  $\text{D}_2\text{O}$ .

Temps (h)	[Acide tiglique] (mol/l)	$\Delta$ [Acide tiglique] (mol/l)	[ $^1\text{O}_2$ ] (mol/l)	% oxydation
0	0,6	0,000	0,00	0,00
7	0,268	0,332	1,02	55,36
15	0,128	0,472	1,53	78,62
31	0,07	0,53	2,04	88,26
54	0,02	0,58	3,01	96,67
82	0	0,6	4,59	100,00

Tableau 54 : Peroxydation de l'acide tiglique 0,6 M dans  $\text{D}_2\text{O}$ .

Temps (h)	[Acide tiglique] (mol/l)	$\Delta$ [Acide tiglique] (mol/l)	[ $^1\text{O}_2$ ] (mol/l)	% oxydation
0	2	0	0,00	0,00
5	1,53	0,47	1,02	23,53
12	1,25	0,775	1,55	38,75
29	0,88	1,12	2,04	56,00
37	0,564	1,436	2,55	71,80
45	0,387	1,613	3,06	80,64
67	0,154	1,846	3,57	92,31
99	0	2	5,1	100,00

Tableau 55 : Peroxydation de l'acide tiglique 2 M dans  $\text{D}_2\text{O}$ .

Temps (min)	Surface	[Ac tiglique] (mol/l)	$\Delta$ [Ac tiglique] (mol/l)	[ $^1\text{O}_2$ ] (mol/l)	% oxydation
0	63871	1,996	0,000	0,00	0,00
9	47636	1,607	0,389	1,02	19,49
17	39198	1,3965	0,5995	1,53	30,03
23	34588	1,275	0,721	2,04	36,12
31	28395	1,1	1,109	2,55	55,56
49	12951	0,543	1,453	3,57	72,79
65	6027	0,2071	1,7253	4,59	86,44
82	3282	0,157	1,839	5,61	92,13
802	1101	0,053	1,943	5,61	97,34

Tableau 56 : Peroxydation de l'acide tiglique 1,996 M dans l'eau.

Temps (min)	Surface	[Ac tiglique] (mol/l)	$\Delta$ [Ac tiglique] (mol/l)	[ $^1\text{O}_2$ ] (mol/l)	% oxydation
0	28842	3,012	0,000	0,00	0,00
11	17070	1,989	1,023	1,02	33,96
28	13718	1,541	1,471	1,53	48,84
44	9697	1,312	1,700	2,55	56,44
70	3530	0,535	2,477	3,57	82,83
95	530	0,15	2,862	6,63	98

Tableau 57: Peroxydation de l'acide tiglique 3,012 M dans l'eau.

Temps (min)	Surface	[Ac tiglique] (mol/l)	$\Delta$ [Ac tiglique] (mol/l)	[ $^1\text{O}_2$ ] (mol/l)	% oxydation
0	15084	4,02	0,000	0,00	0,00
8	14447	3,99	0,030	0,96	0,80
15	11991	3,442	0,578	1,44	14,40
23	9993	2,96	1,060	1,92	26,40
38	6202	1,99	2,03	2,89	50,50
63	2546	0,92	3,100	4,3	77,10
89	1316	0,53	3,490	5,77	86,80
100	1018	0,41	3,610	6,25	89,80
122	0	0	4,02	7,65	100,00

Tableau 58: Peroxydation de l'acide tiglique 4,02 M dans l'eau.

Temps (min)	Surface	[Ac tiglique] (mol/l)	$\Delta$ [Ac tiglique] (mol/l)	[ $^1\text{O}_2$ ] (mol/l)	% oxydation
0	27093	5,548	0,000	0,00	0,00
7	25847	5,293	0,255	1,70	4,60
50	18046	4,926	0,622	3,40	11,21
113	3394	1,1	4,448	6,27	80,18
139	1794	0,636	4,912	7,36	88,54
194	1484	0,517	5,031	7,36	90,68
1344	1178	0,401	5,147	7,36	92,77

Tableau 59 : Peroxydation de l'acide tiglique 5,548 M dans l'eau.

### Récupération du produit d'oxydation de la réaction réalisée avec la concentration 0,06 M

Le pH est ajusté à 1 (papier pH) avec quelques gouttes d'acide ortho-phosphorique (Prolabo 85 %). La solution est saturée avec du chlorure de sodium (solubilité 6 M dans l'eau) et est extraite avec de l'éther (Prolabo, 5 fractions de 12 ml). Les phases étherées sont séchées sur du sulfate de sodium. L'éther est évaporé sous pression réduite à l'aide d'un évaporateur rotatif. Il reste une huile (1,218 g) soit un rendement de 93%. La phase aqueuse et l'huile sont analysées en RMN  $^1\text{H}$  80 MHz. Dans la phase aqueuse, seul est présent l'éther : 1,2 (t, 3H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-}$ ); 3,45 (q, 2H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-}$ ). De l'éther est encore présent au sein de l'huile mais nous avons bien récupéré l'hydroperoxyde de l'acide tiglique. Les valeurs obtenues pour les déplacements chimiques sont en accord avec les valeurs décrites dans la littérature<sup>135</sup>.

$^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  : 1,38 (d, 3H,  $\text{CH-CH}_3$ ); 5 (q, 1H,  $\text{CH-CH}_3$ ); 6 et 6,5 (t et s, 2H,  $\text{-C=CH}_2$ ); 7 (s, 1H,  $\text{COOH}$ ); 8 (s, 1H,  $\text{CHOOH}$ )



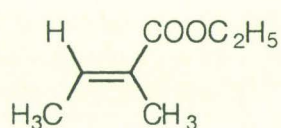
$^{13}\text{C}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  : 20,682 ( $\text{CH}-\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ); 83,736 ( $\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3$ ); 123,162 ( $\text{t}-\text{C}=\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ); 149,012 ( $=\underline{\text{C}}-\text{COOH}$ ); 165,7 ( $=\text{C}-\underline{\text{C}}\text{OOH}$ )

### 3- Peroxydation du tiglate d'éthyle

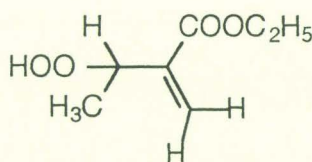
#### \* Voie photochimique

Dans un tube SVL, on introduit successivement 0,1384 g (0,108 M) de tiglate d'éthyle, 0,029 g de TPP dans 10 ml de  $\text{CCl}_4$ . Dans cette solution de couleur rouge-violacée, maintenue à  $-10^\circ\text{C}$  à l'aide d'un bain thermorégulé, on fait buller l'oxygène pendant 10 min avant le début de la réaction. L'irradiation est effectuée à l'aide d'une lampe à sodium (Philips SON/T 250W) distante de 36 cm du tube SVL en maintenant un bullage constant d'oxygène. L'évolution de la réaction est suivie par RMN du proton à 80 MHz en effectuant des prélèvements toutes les heures (0,1 ml dans 0,3 ml de  $\text{CDCl}_3$ ). En suivant le même protocole, la photooxygénation d'une concentration de 0,481 M de tiglate d'éthyle est réalisée.

Pour déterminer le pourcentage d'oxydation, le calcul est basé sur la disparition des protons des groupements méthyles du tiglate d'éthyle et l'apparition du groupement méthyle de l'hydroperoxyde du tiglate d'éthyle.



tiglate d'éthyle



hydroperoxyde du tiglate d'éthyle

**Tiglate d'éthyle**  $\delta$  : 1,3 (t, 3H,  $\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ); 1,75 (d, 6H,  $=\text{CH}\underline{\text{C}}\text{H}_3$  et  $=\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ); 4,2 (q, 2H,  $\underline{\text{C}}\text{H}_2\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ); 6,8 (m, 1H,  $=\text{CH}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )

**Hydroperoxyde**  $^{137}$   $\delta$  : 1,23 (t, 6H,  $\text{CH}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ); 1,14 (d, 3H,  $\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ); 4,07 (q, 2H,  $\underline{\text{C}}\text{H}_2\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ); 4,73 (q, 1H,  $\underline{\text{C}}\text{H}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ); 5,74 et 6,13 (2 s, 2H,  $=\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ); 8,55 (s, 1H,  $\text{CHOOH}$ )

## Résultats

Temps (h)	[tigl. d'éthyle] (mol/l)	$\Delta$ [tigl. d'éthyle] (mol/l)	[ $^1\text{O}_2$ ] (mol/l)	% oxydation
0	0,108	0,000	0,00	0,00
1	0,084	0,024	0,518	22,33
2	0,075	0,033	1,035	30,30
3	0,062	0,046	1,553	42,86
4	0,056	0,052	2,071	47,10
5	0,047	0,061	2,589	56,67
6	0,039	0,069	3,107	63,47
7	0,031	0,077	3,624	71,45

Tableau 60 : Photooxygénation du tiglato d'éthyle 0,108 M.

Temps (h)	[tigl. d'éthyle] (mol/l)	$\Delta$ [tigl. d'éthyle] (mol/l)	[ $^1\text{O}_2$ ] (mol/l)	% oxydation
0	0,481	0,000	0,00	0,00
2	0,353	0,128	1,035	26,56
3	0,287	0,194	1,55	40,31
4	0,281	0,200	2,07	41,59
5	0,252	0,229	2,59	47,50
6	0,222	0,259	3,107	53,85
7	0,217	0,264	3,624	54,80
8	0,201	0,280	4,142	58,10
9	0,158	0,323	4,66	67,04

Tableau 61 : Photooxygénation du tiglato d'éthyle 0,481 M.

\* Voie chimique

### ● milieu biphasique

Dans un ballon de 250 ml équipé d'un agitateur magnétique, on introduit 0,1205 g (0,188 M) de tiglato d'éthyle, 3 ml de  $\text{D}_2\text{O}$ , 2 ml de propanol-1, 0,1202 g (0,099 M) de molybdate de sodium. A cette solution maintenue à 25 °C à l'aide d'un bain thermostaté et sous vive agitation, est additionné 0,15 ml (2,55 mmol) de peroxyde d'hydrogène à 50% (Prolabo). En 7 min, la solution de couleur rouge-brun vire au jaune pâle. 24 autres fractions de 0,075 ml (1,275 mmol) de peroxyde d'hydrogène sont mis à réagir de la même façon en suivant l'évolution de la réaction par CLHP (0,1 ml dans 9,9 ml de MeOH; à 220 nm; 75 MeOH / 25 Eau : temps de rétention de 7,46 min pour le tiglato d'éthyle et de 3,15 min pour le dichlorométhane). Ainsi, après 3h55, un volume total de 3 ml (51 mmol) de peroxyde d'hydrogène ont réagi et 53,72 % de tiglato d'éthyle sont peroxydés.

Temps (min)	Surface	[tigl. d'éthyle] (mol/l)	$\Delta$ [tigl. d'éthyle] (mol/l)	[ $^1\text{O}_2$ ] (mol/l)	% oxydation
0	74283	0,188	0,000	0,00	0,00
16	68134	0,172	0,016	0,51	8,51
30	71492	0,181	0,007	0,765	3,72
57	56518	0,143	0,045	1,27	23,93
83	49583	0,125	0,063	1,91	33,51
234	34270	0,0877	0,101	5,1	53,72

Tableau 62: Peroxydation du tiglato d'éthyle en milieu biphasique eau/propanol-1.

### ● microémulsion

Dans un ballon de 250 ml, on introduit une solution de 0,645 g (0,101 M) du tiglato d'éthyle dissous dans 50 g de microémulsion préparée à partir de molybdate de sodium (0,87 g ; 3,6 mmol; 72 mmol/kg), d'eau (4,5 g), de dodécylsulfate de sodium (6,285 g), de butanol (4,72 g) et de dichlorométhane (34,58 g). A température ambiante, du peroxyde d'hydrogène à 50% (1,6 ml; 27,2 mmol; Prolabo) est ajouté et la solution rouge-brun obtenue est agitée pendant 6 min jusqu'à ce que la couleur vire au jaune pâle. 30 autres fractions de 0,8 ml (13,6 mmol) de peroxyde d'hydrogène sont mis à réagir de la même façon en suivant la réaction par CLHP (mêmes conditions que précédemment). Après 4h de réaction, 41,6 ml (0,7 mol) de peroxyde d'hydrogène à 50% ont réagi et 85% du tiglato d'éthyle est oxydé.

Temps (min)	Surface	[tigl. d'éthyle] (mol/kg)	$\Delta$ [tigl d'éthyle] (mol/kg)	[ $^1\text{O}_2$ ] (mol/kg)	% oxydation
0	110156	0,1000	0,000	0,00	0
47	97266	0,0880	0,012	1,63	12
87	75454	0,0680	0,032	2,45	32
152	47059	0,0430	0,057	3,54	57
262	27555	0,0250	0,075	4,89	75
411	17256	0,0150	0,085	6,53	85
451	15150	0,0137	0,086	7,07	86

Tableau 63: Peroxydation du tiglato d'éthyle en microémulsion.

### Récupération du produit oxydé.

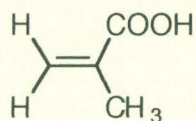
Après une nuit, la coloration de la solution est toujours jaune pâle. Les solvants (dichlorométhane, butanol, eau) sont évaporés à 40°C sous pression réduite à l'aide d'un évaporateur rotatif jusqu'à l'obtention d'un poids constant. Au résidu pâteux jaune obtenu (83,1 g) est ajouté 200 ml de dichlorométhane et le mélange est agité pendant quelques minutes. La suspension obtenue est filtrée sous vide à travers un verre fritté N°3 pour séparer le résidu solide (le molybdate de sodium et le dodécylsulfate de sodium). Le filtrat

est concentré sous pression réduite jusqu'à obtention d'un poids constant. Il subsiste un liquide incolore (0,61 g, 75,5 %) qui est analysé par RMN du proton dans  $\text{CDCl}_3$ . Le produit n'est pas pur. Les déplacements chimiques obtenus sont en accord avec ceux fournis par la littérature<sup>135</sup>.

**Produit obtenu**  $\delta$  : 1,3 (m, 6H,  $=\text{CHCH}_3$  et  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 4,2 (q, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 4,95 (q, 1H,  $\text{CHCH}_3$ ); 5,85 et 6,25 (2s, 2H,  $=\text{CH}_2$ )

### 3- Peroxydation de l'acide méthacrylique

Dans un tube à centrifugation, on introduit successivement 0,1072 g (0,202 M) de carbonate de soude, 0,43 g (1 M) d'acide méthacrylique, 0,9 ml d'une solution de soude 10,5 M pour se situer en milieu basique ( $\text{pH} = 10$ ), 4,1 ml de  $\text{D}_2\text{O}$  et 1,21 g (1 M) de molybdate de sodium. Le tube est immergé dans un bain thermorégulé à  $20^\circ\text{C}$ . Du peroxyde d'hydrogène à 50% (1 ml, 17 mmol, Prolabo) est ajouté et la solution rouge-brun obtenue est agitée pendant 7 min jusqu'à ce que la couleur vire au jaune pâle. 17 fractions de 0,5 ml (8,5 mmol) de peroxyde d'hydrogène ont réagi de la même façon. L'évolution de la réaction est suivie par RMN du proton à 300 MHz. Aucune évolution de la réaction ne fut observée.



acide méthacrylique

$^1\text{H}$  dans  $\text{D}_2\text{O}$  300 MHz  $\delta$  : 1,8 (s, 3H,  $=\text{C}-\text{CH}_3$ ); 5,35 et 5,7 (2s, 2H,  $=\text{CH}_2$ )

$^1\text{H}$  dans  $\text{CDCl}_3$  60 MHz Aldrich  $\delta$  : 1,95 (s, 3H,  $=\text{C}-\text{CH}_3$ ); 6,25 et 5,8 (2s, 2H,  $=\text{CH}_2$ )

### 4- Oxydation du 2,4,6-triméthylphénol (mésitol) en microémulsion

#### - Dichlorométhane

Dans un ballon de 250 ml équipé d'un agitateur magnétique, est introduit une solution de 0,6831 g (5,02 mmol; 99,6 mmol/kg) de mésitol (97% Aldrich) dans 50,43 g d'une microémulsion préparée à partir de molybdate de sodium (0,579 g; 2,39 mmol; 47,5 mmol/kg), d'eau (3,013 g), de dodécylsulfate de sodium (4,757 g), de butanol (4,762 g) et de dichlorométhane (37,9 g). A cette solution maintenue sous vive agitation, est ajoutée 0,9 ml (15,3 mmol) de peroxyde d'hydrogène à 50% (Prolabo). La solution rouge-brun

obtenue est agitée pendant 4 min jusqu'à ce que la couleur vire au jaune pâle. 22 autres fractions de 0,4 ml (6,8 mmol) sont mises à réagir de la même façon en suivant la réaction par CLHP (à 224 nm; 75 MeOH / 25 Eau + 0,2% d'ac.o.phosphorique, injection d'une concentration  $2 \times 10^{-3}$  M : temps de rétention du mésitol de 8,04 min et de 4,68 min pour le perquinol). Ainsi, après 2h05, un volume total de 10,5 ml (0,178 mol) de peroxyde d'hydrogène ont réagi.

Surface	Conc ( $10^{-2}$ mol/kg)	$\Delta$ Conc ( $10^{-2}$ mol/kg)	Volume H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (ml)	Conc <sup>1</sup> O <sub>2</sub> (mol/kg)	Taux de conversion	<sup>1</sup> O <sub>2</sub> / $\Delta$ C
79186	9,96	0	0,0	0	0	0
43966	5,53	4,43	4,1	0,697	44,48	15,73
35864	4,51	5,45	5,7	0,969	54,72	17,78
8670	1,09	8,87	7,7	1,309	89,05	14,76
1880	0,237	9,723	9,3	1,581	97,62	16,26
0	0	9,96	10,5	1,785	100	17,92

Tableau 64 : Résultats pour l'oxydation du mésitol au sein de la microémulsion contenant le dichlorométhane.

#### - Cyclohexane

Dans un ballon de 250 ml équipé d'un agitateur magnétique, est introduit une solution de 0,6796 g (4,997 mmol; 99,8 mmol/kg) de mésitol (97% Aldrich) dans 50,11 g d'une microémulsion préparée à partir de molybdate de sodium (0,58 g; 2,4 mmol; 47,8 mmol/kg), d'eau (3,018 g), de dodécylsulfate de sodium (4,753 g), de butanol (4,752 g) et de cyclohexane (37,61 g). 0,9 ml (15,3 mmol) de peroxyde d'hydrogène à 50% (Prolabo) sont ajoutés et la solution rouge-brun obtenue est agitée pendant 3 min jusqu'à ce que la couleur vire au jaune pâle. 25 autres fractions de 0,4 ml (6,8 mmol) de peroxyde d'hydrogène à 50 % sont mises à réagir de la même façon en suivant l'évolution de la réaction par CLHP (224 nm, 75 MeOH / 25 Eau + 2% d'ac. o.phosphorique, injection d'une concentration de  $2 \times 10^{-3}$  M : temps de rétention de 8,4 min pour le mésitol et de 4,74 min pour le perquinol). Après un ajout de 11,5 ml (0,195 moles) de peroxyde d'hydrogène à 50%, 97,7 % du mésitol sont oxydés en 2h10 .

Surface	Conc ( $10^{-2}$ mol/kg)	$\Delta$ Conc ( $10^{-2}$ mol/kg)	Volume H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (ml)	Conc <sup>1</sup> O <sub>2</sub> mol/kg	Taux de conversion	<sup>1</sup> O <sub>2</sub> / $\Delta$ C
68159	9,98	0	0	0	0	0
57669	8,44	1,54	0,9	0,153	15,43	9,93
37715	5,52	4,46	2,5	0,425	44,7	9,53
29790	4,36	5,62	4,1	0,697	56,3	12,4
18995	2,78	7,2	5,7	0,969	72,1	13,46
8781	1,28	8,7	8,1	1,377	87,2	15,83
4446	0,65	9,33	9,7	1,649	93,5	17,67
1615	0,23	9,75	11,5	1,955	97,7	20,05

Tableau 65 : Résultats de l'oxydation du mésitol au sein de la microémulsion contenant le cyclohexane.

## - Récupération du produit d'oxydation

Les solvants (cyclohexane, eau et butanol) sont évaporés à 40°C à l'aide d'un évaporateur rotatif jusqu'à obtention d'un poids constant (6,05 g). Au résidu pâteux rose-beige est ajouté 160 ml de dichlorométhane. Le mélange est agité vigoureusement pendant 30 min. La suspension est filtrée sous vide à travers un verre fritté n°3 pour éliminer le résidu solide (dodécylsulfate de sodium et le molybdate de sodium) et le filtrat jaune pâle obtenu est concentré sous pression réduite jusqu'à obtention d'un poids constant (0,568 g). Le rendement de la réaction est de 67,7%. Le produit obtenu est analysé en RMN  $^1\text{H}$  à 300 MHz dans  $\text{CDCl}_3$ .

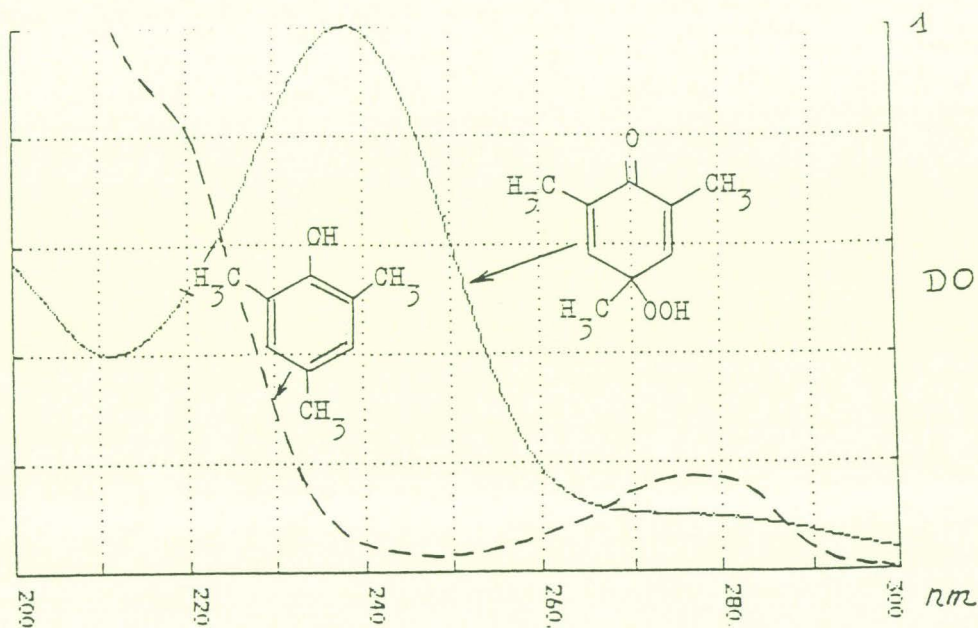
Mésitol (Aldrich)  $\delta$  : 7,78 (s, 2H,  $\text{CH}_3\text{-C}=\underline{\text{C}}\text{H}$ -); 4,48 (s, 1H,  $-\text{C}=\text{C}(\underline{\text{O}}\text{H})-$ ); 2,2 (s, 9H,  $-\text{CH}_3\text{-C}(\text{OH})\text{-CH}_3$  et  $-\text{C}=\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)-$ )

Perquinol  $\delta$  : 8,33 (s, 1H,  $\text{CH-C}(\underline{\text{O}}\text{O}\text{H})\text{-C}=\text{}$ ); 6,66 (s, 2H,  $-\text{C}(\text{CH}_3)=\underline{\text{C}}\text{H}$ -); 1,92 (s, 6H,  $=\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)\text{-CO-C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)=$ ); 1,39 (s, 3H,  $-\text{COOH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)\text{-C}=\text{}$ )

Les valeurs des déplacements obtenus sont en accord avec celles fournies par la littérature <sup>119</sup>.

Caractéristiques physiques

- poudre de couleur orange
- soluble dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , eau, MeOH
- longueur d'onde caractéristique : 237 nm



### III Peroxydation en microémulsion des substrats hydrophobes peu solubles

#### 1- Oxydation de l'adamantylidène adamantane

##### *Préparation de la microémulsion*

Dans un ballon de 100 ml, on introduit successivement du molybdate de sodium (0,06 g; 0,25 mmol), de l'eau (2,47 g), du dodécylsulfate de sodium (3,83 g), du butanol (7,67 g) et du dichlorométhane (36 g). Une solution limpide est obtenue après une agitation de quelques minutes.

##### *Oxydation à l'abri de la lumière*

Dans un ballon de 100 ml équipé d'une agitation magnétique, est introduit une solution de 0,31 g (1,15 mmol; 115 mmol/l) d'adamantylidène adamantane dissous dans 10 ml de microémulsion. Du peroxyde d'hydrogène à 30% (Griffer; 40  $\mu$ l; 0,39 mmol) est ajouté et la solution rouge-brun obtenue est agitée pendant 15 min jusqu'à ce que la couleur vire au jaune pâle. 20 fractions de 40  $\mu$ l de peroxyde d'hydrogène sont mis à réagir de la même façon en suivant l'évolution de la réaction par CLHP (100% MeOH, à 210 nm, injection d'une concentration de  $2,5 \times 10^{-3}$  M : temps de rétention de 20,87 min). Ainsi, après 3h00, un volume total de 0,8 ml (7,84 mmol) de peroxyde d'hydrogène ont réagi.

##### *Récupération du produit d'oxydation*

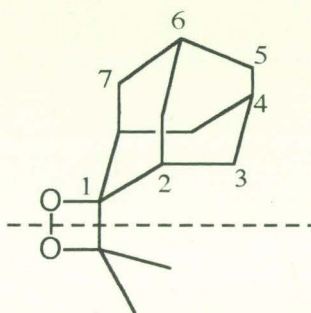
Les solvants (dichlorométhane, butanol et l'eau) sont évaporés à 35°C sous pression réduite à l'aide d'un évaporateur rotatif jusqu'à obtention d'un poids constant. Au résidu pâteux blanc obtenu (1,438 g) est ajouté 50 ml de dichlorométhane et le mélange est agité vigoureusement pendant 30 min. La suspension obtenue est filtrée sous vide à travers un verre fritté n°3 pour récupérer le résidu solide (molybdate de sodium et dodécylsulfate de sodium) et le filtrat est concentré sous pression réduite jusqu'à obtention d'un poids constant. Le produit d'oxydation, récupéré avec un rendement de 96%, se présente sous la forme d'une poudre jaune paille.

##### Caractéristiques physiques

- poudre de couleur jaune paille
- soluble dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , EtOH,  $\text{CDCl}_3$
- longueur d'onde caractéristique :  $\lambda = 204,3$  nm
- RMN

$^1\text{H}$   $\text{CDCl}_3$  : 2,69 (s, 4H, H<sub>2</sub>); 1,7-2,1 (m, 20H, H<sub>3</sub>, H<sub>5</sub> et H<sub>7</sub>); 1,51 (d, 4H, H<sub>4</sub> et H<sub>6</sub>);

$^{13}\text{C}$   $\text{CDCl}_3$  : 95,813 (C<sub>1</sub>); 67,252 (C<sub>5</sub>); 34,62 (C<sub>3</sub> et C<sub>7</sub>); 32,773 et 31,835 (C<sub>2</sub>); 126,711 et 26,507 (C<sub>6</sub> et C<sub>4</sub>)



## 2- Oxydation du 2,3,4,5-tétraphénylcyclopentadiène (tétracyclone)

### *Préparation de la microémulsion*

Dans un ballon de 100 ml, on introduit successivement du molybdate de sodium (0,013 g; 0,053 mmol), de l'eau (0,533 g), du dodécylsulfate de sodium (0,767 g), du butanol (1,54 g) et du dichlorométhane (7,24 g). Une solution limpide est obtenue après une agitation de cinq minutes.

### *Oxydation à l'abri de la lumière*

Dans un ballon de 100 ml équipé d'une agitation magnétique, est introduit une solution de 0,107 g (0,28 mmol; 86,9 mmol/l) de tétracyclone dissous dans 3,2 ml de microémulsion. A cette solution maintenue sous vive agitation, est additionné 20  $\mu$ l (0,196 mmol) de peroxyde d'hydrogène à 30% (Griffer). En 10 min, la solution rouge-brun vire au jaune pâle. 19 fractions de 20  $\mu$ l de peroxyde d'hydrogène sont mis à réagir de la même façon en suivant l'évolution de la réaction par CCM (50 cyclohexane / 50 dichlorométhane) et par CLHP (90 MeOH / 10 Eau, à 255 nm, injection d'une concentration de  $5 \times 10^{-4}$  M : temps de rétention de 10,83 min pour le tétracyclone et de 5,86 min pour le dibenzoylstilbène). Ainsi, après 3h00, un volume total de 0,4 ml (3,92 mmol) de peroxyde d'hydrogène ont réagi.

### *Récupération du dibenzoylstilbène*

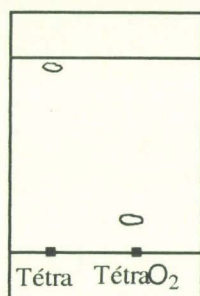
Les solvants (dichlorométhane, butanol et l'eau) sont évaporés à 40°C sous pression réduite à l'aide d'un évaporateur rotatif jusqu'à obtention d'un poids constant. Au résidu pâteux blanc obtenu est ajouté 50 ml d'eau distillée et le mélange est agité vigoureusement pendant 25 min. La solution est mise pendant 3 heures au réfrigérateur. La suspension est filtrée sous vide à travers un verre fritté n°3 et le précipité est lavé à l'eau distillée. Le produit d'oxydation, séché sous vide, est obtenu avec un rendement de 58% (0,0572 g). Il se présente sous la forme d'une poudre crème dont la pureté déterminée par CLHP est de 88% .

### Caractéristiques physiques

- poudre crème

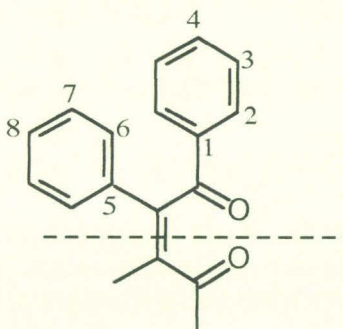


- soluble dans THF,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CDCl}_3$
- longueur d'onde caractéristique :  $\lambda = 255 \text{ nm}$
- CCM : 50 cyclohexane / 50 dichlorométhane



- RMN

$^{13}\text{C}$   $\delta$  : 196,924 (-C=O); 144,561 (-C=C-CO-); 136,329 ( $\text{C}_1$ ); 135,207 ( $\text{C}_5$ ); 132,967 ( $\text{C}_4$ ); 129,992 ( $\text{C}_6$ ); 129,803 ( $\text{C}_7$ ); 128,627 ( $\text{C}_2$ ); 128,349 ( $\text{C}_3$ ); 128,270 ( $\text{C}_8$ )



### 3- Oxydation du 1,3-diphénylisobenzofuranne

#### *Préparation de la microémulsion*

Dans un ballon de 100 ml, on introduit successivement du molybdate de sodium (0,012 g; 0,05 mmol), de l'eau (0,508 g), du dodécylsulfate de sodium (0,768 g), du butanol (1,534 g) et du dichlorométhane (7,29 g). Une solution limpide est obtenue après une agitation de dix minutes.

#### *Oxydation à l'abri de la lumière*

Dans un ballon de 100 ml équipé d'une agitation magnétique, est introduit une solution de 0,07 g (0,26 mmol; 104 mmol/l) de 1,3-diphénylisobenzofuranne dissous dans 2,5 ml de microémulsion. Du peroxyde d'hydrogène à 30% (Griffer; 40  $\mu\text{l}$ ; 0,39 mmol) est ajouté et la solution rouge-brun obtenue est agitée jusqu'à ce que la couleur vire au jaune pâle. La réaction est suivie par CCM (100% dichlorométhane) et par CLHP (95 MeOH / 5 Eau, à 266 nm, injection d'une concentration de  $5 \times 10^{-2} \text{ M}$  : temps de rétention de 13

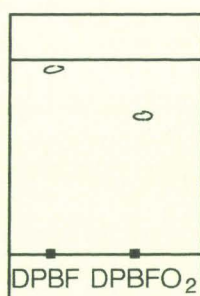
min). Ainsi, après 4h30, un volume total de 80  $\mu\text{l}$  (0,78 mmol) de peroxyde d'hydrogène ont réagi.

#### Récupération du produit d'oxydation

Les solvants (dichlorométhane, butanol et l'eau) sont évaporés à 40°C sous pression réduite à l'aide d'un évaporateur rotatif jusqu'à obtention d'un poids constant. Au résidu pâteux blanc obtenu est ajouté 50 ml de dichlorométhane. Après agitation du mélange pendant 30 min, la suspension est filtrée sous vide à travers un fritté n°3 pour éliminer le résidu solide (molybdate de sodium et dodécylsulfate de sodium). Le filtrat est concentré sous pression réduite jusqu'à obtention d'un poids constant. Le produit d'oxydation, récupéré avec un rendement de 91%, se présente sous la forme d'une poudre crème non pur d'après le spectre RMN  $^1\text{H}$ .

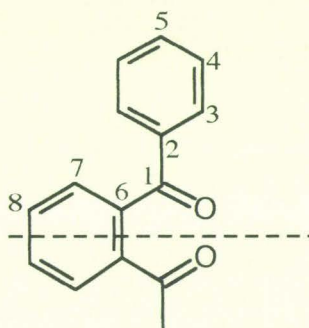
#### Caractéristiques physiques

- poudre crème
- soluble dans THF,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CDCl}_3$
- longueur d'onde caractéristique :  $\lambda = 255 \text{ nm}$
- CCM : 100% dichlorométhane



- RMN

$^{13}\text{C}$   $\delta$  : 140,009 ( $\text{C}_1$ ); 137,175 ( $\text{C}_6$ ); 133,001 ( $\text{C}_2$ ); 130,365 ( $\text{C}_7$ ); 128,329 ( $\text{C}_8$ );  
(129,828; 129,67; 128,672; 128,608; 126,736; 126,05) ( $\text{C}_3$ ,  $\text{C}_4$ ,  $\text{C}_5$ )



#### 4- Oxydation du 5,6,11,12-tétraphénylnaphtacène (rubrène)

##### *Préparation de la microémulsion*

Dans un ballon de 100 ml, on introduit successivement du molybdate de sodium (0,124 g; 0,05 mmol), de l'eau (5,03 g), du dodécylsulfate de sodium (7,68 g), du butanol (15,39 g) et du dichlorométhane (72 g). Une solution limpide est obtenue après une agitation de dix minutes.

##### *Oxydation à l'abri de la lumière*

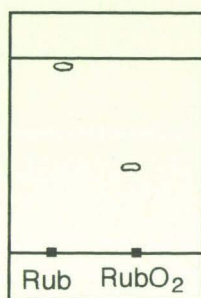
Dans un ballon de 100 ml équipé d'une agitation magnétique, est introduit une solution de 0,0905 g (0,17 mmol; 8,5 mmol/l) de rubrène dissous dans 20 ml de microémulsion. A cette solution de couleur orange foncée maintenue sous vive agitation, est additionné 20  $\mu$ l (0,196 mmol) de peroxyde d'hydrogène à 30% (Griffer). En 15 min, la solution rouge-brun vire à l'orange. 35 fractions de 20  $\mu$ l de peroxyde d'hydrogène sont mises à réagir de la même façon en suivant la réaction par CLHP (100% MeOH, à 210 nm, injection d'une concentration de  $10^{-3}$  M : temps de rétention de 14,6 min pour le rubrène et de 9,12 min pour l'endoperoxyde). Ainsi, après 2h30, un volume total de 0,12 ml (1,17 mmol) de peroxyde d'hydrogène ont réagi. Mais déjà après un ajout de 80  $\mu$ l de peroxyde d'hydrogène, la solution est transparente : tout le rubrène est oxydé.

##### *Récupération du produit d'oxydation*

Les solvants (dichlorométhane, butanol et l'eau) sont évaporés à 40°C sous pression réduite à l'aide d'un évaporateur rotatif jusqu'à obtention d'un poids constant. Au résidu pâteux blanc obtenu est ajouté 50 ml de dichlorométhane et le mélange est agité pendant 30 min. La suspension est filtrée sous vide à travers un verre fritté n°3 pour séparer le résidu solide (molybdate de sodium et dodécylsulfate de sodium). Le filtrat de couleur légèrement rosé est concentré sous pression réduite jusqu'à obtention d'un poids constant. Le produit d'oxydation, récupéré avec un rendement de 98%, se présente sous la forme d'une poudre de couleur jaune pâle. Déterminée par CLHP, sa pureté est de 76%.

##### Caractéristiques physiques

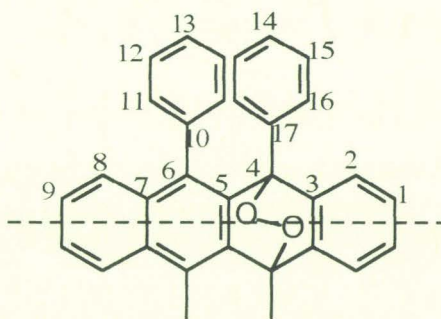
- poudre de couleur jaune pâle
- soluble dans THF,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CDCl}_3$
- longueur d'onde caractéristique :  $\lambda = 214$  et  $245$  nm
- CCM : 70 cyclohexane / 30 dichlorométhane



- RMN

Les déplacements chimiques obtenus pour RMN  $^{13}\text{C}$  sont conformes à ceux attendus d'après la littérature<sup>147</sup>.

$\delta$  : 140,395 (C<sub>6</sub>); 138,452 (C<sub>3</sub>); 135,916 (C<sub>5</sub>); 134,64 (C<sub>1</sub>); 133,363 (C<sub>17</sub>); 133,275 (C<sub>10</sub>); 131,975 (C<sub>7</sub>); 131,22 (C<sub>11</sub>); 129,261 (C'<sub>15</sub>); 128,14 (C<sub>14</sub>); 127,491 (C'<sub>12</sub>); 127,159 (C<sub>13</sub>); 127,051 (C<sub>12</sub>); 126,835 (C<sub>8</sub>); 126,603 (C<sub>15</sub>); 126,516 (C<sub>16</sub>); 126,08 (C<sub>9</sub>); 124,711 (C<sub>2</sub>); 84,47 (C<sub>4</sub>)



### 5- Oxydation du 9,10-diphénylanthracène (DPA)

#### *Préparation de la microémulsion*

Dans un ballon de 100 ml, on introduit successivement du molybdate de sodium (0,12 g; 0,05 mmol), de l'eau (5,01 g), du dodécylsulfate de sodium (7,67 g), du butanol (15,34 g) et du dichlorométhane (72 g). Une solution limpide est obtenue après une agitation de quinze minutes.

#### *Oxydation à l'abri de la lumière*

Dans un ballon de 100 ml équipé d'une agitation magnétique, est introduit une solution de 1,0615 g (3,21 mmol; 64 mmol/l) du 9,10-diphénylanthracène dissous dans 50 ml de microémulsion. Du peroxyde d'hydrogène à 30% (Griffer; 100  $\mu\text{l}$ ; 0,98 mmol) est ajouté et la solution rouge-brun obtenue est agitée pendant 13 min jusqu'à ce que la solution vire au orange pâle. 20 fractions de 100  $\mu\text{l}$  de peroxyde d'hydrogène sont mises à réagir de la même façon en suivant la réaction par CLHP ( 95 MeOH / 5 Eau, à 210 nm,

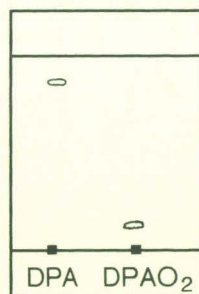
injection d'une concentration de  $10^{-3}$  M : temps de rétention de 11,9 min pour le DPA et de 7 min pour le DPAO<sub>2</sub>). Ainsi, après 4h10, un volume total de 2,1 ml (20 mmol) de peroxyde d'hydrogène ont réagi. Pour confirmer la fin de réaction, une solution de  $10^{-3}$  M est injectée en CLHP et la détection est réalisée à 255 nm : le 9,10-diphénylanthracène présente une absorption élevée à cette longueur d'onde donc permet de vérifier que tout le DPA est effectivement oxydé.

#### *Récupération du produit d'oxydation*

Les solvants (dichlorométhane, butanol et l'eau) sont évaporés à 50°C sous pression réduite à l'aide d'un évaporateur rotatif jusqu'à obtention d'un poids constant. A la solution de couleur marron-crème est ajouté 200 ml d'eau distillée, ce mélange est agité vigoureusement pendant 30 min. La solution est laissée au repos pendant une nuit au réfrigérateur : dépôt de couleur crème dans le fond du ballon et la solution surnageante est de couleur jaune. Ce mélange est filtré sous vide à travers un verre fritté n°3 pour récupérer le produit crème. L'endoperoxyde du DPA (couleur crème) est récupéré avec un rendement de 89%. Déterminée par CLHP, la pureté est de 85%.

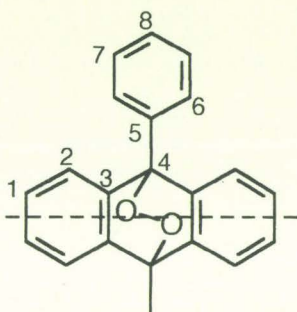
#### Caractéristiques physiques

- poudre de couleur crème
- soluble dans THF
- longueur d'onde caractéristique :  $\lambda = 220$  nm
- CCM : 70 cyclohexane / 30 dichlorométhane



- RMN

<sup>13</sup>C δ : 140,173 (C<sub>3</sub>); 132,934 (C<sub>5</sub>); 128,312 (C<sub>6</sub>); 128,24 (C<sub>7</sub>); 127,619 (C<sub>8</sub>); 127,489 (C<sub>1</sub>); 123,474 (C<sub>2</sub>); 84,042 (C<sub>4</sub>)



## 6- Oxydation du 2-méthyl-5-tertiobutylthiophénol

### *Oxydation*

Dans un ballon de 250 ml équipé d'une agitation magnétique, est dissous 0,9 g (4,99 mmol; 0,1 mmol/kg) du 2-méthyl-5-tertiobutyl thiophénol (99%, Hoechst) dans 50,31 g de microémulsion préparée à partir de molybdate de sodium (0,573 g; 2,37 mmol; 47 mmol/kg), de l'eau (3,009 g), du dodécylsulfate de sodium (4,752 g), du butanol (4,751 g) et du dichlorométhane (37,8 g). Du peroxyde d'hydrogène à 50% (Prolabo; 0,3 ml; 5,1 mmol) est ajouté et la solution rouge-brun obtenue est agitée pendant 6 min jusqu'à ce que la couleur vire au jaune pâle. 6 autres fractions de 0,3 ml (5,1 mmol) de peroxyde d'hydrogène à 50% (Prolabo) sont mises à réagir de la même façon en suivant l'évolution de la réaction par CLHP (80 MeOH / 20 Eau + 0,2% acide o.phosphorique, à 210 nm, injection d'une concentration de  $2,5 \times 10^{-3}$  M : temps de rétention de 19,3 min pour le 2-méthyl-5-tertiobutylthiophénol et de 3,2 min pour le produit d'oxydation) et par CCM (8 Isopropanol/1 NH<sub>3</sub>/1 Eau). Ainsi, après 2h00, un volume total de 2,1 ml (35,7 mmol) de peroxyde d'hydrogène ont réagi et 99% du 2-méthyl-5-tertiobutylthiophénol est peroxydé. Après un ajout de 0,6 ml (10,2 mmol) de peroxyde d'hydrogène à 50%, tout le 2-méthyl-5-tertiobutylthiophénol a réagi. Mais la concentration du produit d'oxydation ne cesse d'augmenter au cours de la réaction. De plus, nous n'observons plus la coloration rouge-brun de la solution lors de l'ajout de fractions de peroxyde d'hydrogène à 50%. Après deux jours, la microémulsion est toujours de couleur jaune.

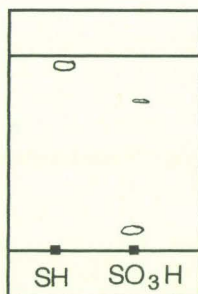
### *Récupération du produit d'oxydation*

Les solvants (dichlorométhane, butanol et l'eau) sont évaporés à 35°C sous pression réduite à l'aide d'un évaporateur rotatif jusqu'à obtention d'un poids constant. Le gel de couleur jaune obtenu est mis au réfrigérateur pendant trois heures. A ce gel est ajouté 60 ml de dichlorométhane et le mélange est agité vigoureusement pendant 30 min. La suspension obtenue est filtrée sous vide à travers un verre fritté n°3 pour récupérer le résidu solide (molybdate de sodium et dodécylsulfate de sodium) et le filtrat jaune est concentré sous pression réduite jusqu'à obtention d'un poids constant. Il subsiste une

poudre de couleur jaune (1 g) soit un rendement de 88% basé sur l'obtention de l'acide 2-méthyl-5-tertiobutylbenzène sulfonique.

### Caractéristiques physiques

- poudre jaune
- soluble dans H<sub>2</sub>O (pH = 2), MeOH
- longueur d'onde caractéristique :  $\lambda = 218$  et  $262$  nm
- CCM 8 Isopropanol / 1 NH<sub>3</sub> / 1 Eau



- RMN

- <sup>1</sup>H D<sub>2</sub>O : 1,34 (s, 9H, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 2,63 (s, 3H,  $\phi$ -CH<sub>3</sub>); 8,05 (d, 1H, -C-(SO<sub>3</sub>H)=CH);  
7,37 (d, 1H, -CH=C(CH<sub>3</sub>)-); 7,6 (dd, 1H, -CH=C-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)
- <sup>13</sup>C D<sub>2</sub>O : 143,144 (-C=C(SO<sub>3</sub>H)-); 152,449 (-C=C(C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)-); 136,013 (-C=C(CH<sub>3</sub>)-);  
134,889 (-C=C(CH<sub>3</sub>)-); 126,551 (-C=C(SO<sub>3</sub>H)-); 131,452 (-C=C-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>);  
36,823 (-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 33,305 (-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 21,882 (CH<sub>3</sub>-C=C-)

### *Témoin sans molybdate*

Dans un ballon de 250 ml équipé d'un agitateur magnétique, est dissous 0,9022 g (5 mmol; 98,9 mmol/kg) de 2-méthyl-5-tertiobutylthiophénol dans 50,57 g d'une microémulsion préparée à partir de dodécylsulfate de sodium (4,7528 g), d'eau (3,06 g), de butanol (4,7583 g) et de dichlorométhane (38 g). A cette solution maintenue sous vive agitation, est ajouté 0,3 ml (5,1 mmol) de peroxyde d'hydrogène à 50% (Prolabo). L'évolution du milieu réactionnel est suivie par CLHP (80 MeOH / 20 H<sub>2</sub>O + 0,2% ac. o.phosphorique, à 210 nm, injection d'une concentration  $7 \times 10^{-4}$  M : temps de rétention de 19,26 min). Aucune évolution du milieu réactionnel est observée. Après 1h18, 0,6 ml de peroxyde d'hydrogène à 50% sont rajoutés. Après 2h23, aucun changement n'est effectif. Après deux jours, une évolution a eu lieu : présence du produit d'oxydation (20%).

### *Témoin sans peroxyde d'hydrogène*

Dans un ballon de 250 ml équipé d'un agitateur magnétique, est dissous 0,9113 g (5,05 mmol; 100 mmol/kg) de 2-méthyl-5-tertiobutylthiophénol dans 50,42 g d'une microémulsion préparée à partir de molybdate de sodium (0,575 g; 2,37 mmol; 47

mmol/kg), de dodécylsulfate de sodium (4,755 g), d'eau (3,006 g), de butanol (4,762 g) et de dichlorométhane (37,9 g). L'évolution du milieu réactionnel est suivie par CLHP (80 MeOH / 20 H<sub>2</sub>O + 0,2% ac. o.phosphorique, à 210 nm, injection d'une concentration  $7 \times 10^{-4}$  M : temps de rétention de 19,33 min). Une faible évolution du milieu réactionnel est décelée. Après deux jours : environ 5% de 2-méthyl-5-tertiobutylthiophénol est oxydé.

## 7- Oxydation de composés soufrés

### *a- Le 1,1'-[thiobis(méthylène)]bis benzène (dibenzylsulfure)*

#### **Oxydation à température ambiante**

##### *\* Oxydation*

Dans un ballon de 100 ml équipé d'une agitation magnétique, est dissous 0,4657 g (2,17 mmol; 86,6 mmol/kg) de dibenzylsulfure (98% Aldrich) dans 25,05 g de microémulsion préparée à partir de molybdate de sodium (0,289 g; 1,19 mmol; 4,76 mmol/kg), de l'eau (1,5 g), du dodécylsulfate de sodium (2,375 g), du butanol (2,375 g) et du dichlorométhane (18,8 g). Du peroxyde d'hydrogène à 50% (Prolabo; 0,4 ml; 6,8 mmol) est ajouté et la solution rouge-brun obtenue est agitée pendant 10 min jusqu'à ce que la couleur vire au jaune pâle. Deux autres fractions de 0,2 ml (3,4 mmol) de peroxyde d'hydrogène sont mises à réagir de la même façon en suivant l'évolution de la réaction par CLHP (85 MeOH / 15 Eau, à 210 nm, injection d'une concentration de  $5 \times 10^{-4}$  M : temps de rétention de 10,34 min) et par CCM (9 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / 1 MeOH). Ainsi, après 1h40, 1,8 ml (13,6 mmol) de peroxyde d'hydrogène ont réagi.

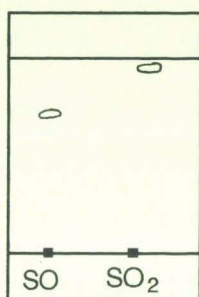
##### *\* Récupération du produit d'oxydation*

Les solvants (dichlorométhane, butanol et l'eau) sont évaporés à 40°C sous pression réduite à l'aide d'un évaporateur rotatif jusqu'à obtention d'un poids constant (3,097 g). Au résidu crème est ajouté 60 ml de dichlorométhane et le mélange est agité vigoureusement pendant 15 min. La suspension obtenue est filtrée sous vide à travers un verre fritté n°3 pour récupérer le résidu solide (molybdate de sodium et dodécylsulfate de sodium). Le filtrat est concentré sous pression réduite jusqu'à obtention d'un poids constant (0,4988 g). Le produit obtenu est analysé en RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C dans CDCl<sub>3</sub> et en CCM.

#### Caractéristiques physiques

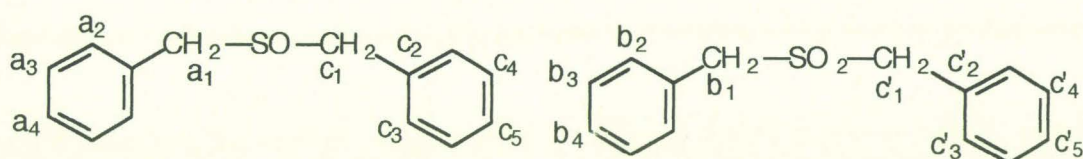
- poudre crème
- soluble dans CDCl<sub>3</sub>, MeOH
- CCM 9,8 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / 0,2 MeOH





Présence de deux produits d'oxydation : sulfone et sulfoxyde

- RMN



$\delta$  obtenu  $^1\text{H}$  : 3,95 (q, 4H, a<sub>1</sub>); 4,15 (s, 4H, b<sub>1</sub>); 7,3 (m, 4H, a<sub>2</sub>); 7,38 (m, 6H, a<sub>3</sub> et a<sub>4</sub>); 7,4 (s, 10H, b<sub>2</sub>, b<sub>3</sub> et b<sub>4</sub>)  
 $^{13}\text{C}$  : 58,636 (C'<sub>1</sub>), 57,887 (C<sub>1</sub>); (131,528; 129,731; 129,676 et 128,167) (C'<sub>2</sub>, C'<sub>3</sub>; C'<sub>4</sub> et C'<sub>5</sub>); (130,806; 129,64 et 129,044) (C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub> et C<sub>5</sub>)

#### Détermination du rapport sulfone / sulfoxyde

1H sulfone	3,62 mm	50,88%	
1H sulfoxyde	3,5 mm	49,12%	⇒ d'où sulfone / sulfoxyde = 1,03

Comme nous avons un mélange 50,88 / 49,12, nous aurions du récupérer 0,5172 g de produit d'oxydation. Donc le rendement de la réaction est de 96,44%.

#### \* Séparation des deux produits

Elution sur une plaque de silice de 0,0982 g du mélange dans 4 ml de dichlorométhane. L'éluant utilisé est 9,8 CH<sub>2</sub>CL<sub>2</sub>/0,2 MeOH. Nous obtenons deux larges fronts d'éluion. Nous récupérons chaque bande de silice séparément et nous ajoutons de l'acétone. Chaque solution est passée aux ultra-sons puis filtrée sous vide à travers un verre fritté n°3 pour éliminer la silice. Le filtrat est concentré sous pression réduite jusqu'à obtention d'un poids constant : m<sub>sulfone</sub> = 0,0326 g et m<sub>sulfoxyde</sub> = 0,0458 g.

#### **Oxydation à 20°C en excès de peroxyde d'hydrogène à 50 %**

##### \* Oxydation

Dans un ballon de 100 ml équipé d'une agitation magnétique, est dissous 0,5116 g (2,38 mmol; 95,25 mmol/kg) de dibenzylsulfure (98% Aldrich) dans 25,06 g de

microémulsion préparée à partir de molybdate de sodium (0,289 g; 1,19 mmol; 4,76 mmol/kg), de l'eau (1,687 g), du dodécylsulfate de sodium (2,376 g), du butanol (2,376 g) et du dichlorométhane (18,8 g). Du peroxyde d'hydrogène à 50% (Prolabo; 0,4 ml; 6,8 mmol) est ajouté et la solution rouge-brun obtenue est agitée pendant 15 min jusqu'à ce que la couleur vire au jaune pâle. 6 autres fractions de 0,2 ml (3,4 mmol) de peroxyde d'hydrogène sont mises à réagir de la même façon en suivant l'évolution de la réaction par CLHP (58 MeOH/42 Eau, à 210 nm, injection d'une concentration de  $6 \times 10^{-4}$  M : temps de rétention de 15,64 min pour le sulfoxyde et de 12,46 min pour le sulfone) et par CCM (9,2 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / 0,8 MeOH). Après un ajout de 0,6 ml de peroxyde d'hydrogène, la solution est toujours de couleur orange donc l'ajout du peroxyde d'hydrogène s'est effectué toutes les heures. Après un ajout de 1,6 ml de peroxyde d'hydrogène, la solution est de couleur orange clair après 6h04 et jaune pâle après 6h48. De plus, la solution est assez visqueuse : légère opacité et présence d'un gel en surface.

Surface sulfoxyde	Surface sulfone	Volume H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (ml)
57500	1716	0,4
79888	5404	0,6
75087	10246	0,8
75736	18817	1
78177	37639	1,2
66349	37000	1,6

*\* Récupération du produit d'oxydation*

Les solvants (dichlorométhane, butanol et l'eau) sont évaporés à 40°C sous pression réduite à l'aide d'un évaporateur rotatif jusqu'à obtention d'un poids constant (3,1437 g). Au résidu jaune est ajouté 60 ml de dichlorométhane et le mélange est agité vigoureusement pendant 15 min. La suspension obtenue est filtrée sous vide à travers un verre fritté n°3 pour récupérer le résidu solide (molybdate de sodium et dodécylsulfate de sodium). Le filtrat est concentré sous pression réduite jusqu'à obtention d'un poids constant (0,4858 g, poudre blanche). Le produit obtenu est analysé en RMN <sup>1</sup>H dans CDCl<sub>3</sub>.

δ : 3,9 (q, 4H, -CH<sub>2</sub>-SO-CH<sub>2</sub>); 4,13 (s, 4H, -CH<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>); 7,3 (m, 4H, -C=C(CH<sub>2</sub>SO)-CH); 7,37 (m, 6H, H aromatiques du sulfoxyde); 7,4 (s, 10H, H aromatiques du sulfone)

*Détermination du rapport sulfone/sulfoxyde*

1H sulfone	10 mm	51,30%	
1H sulfoxyde	9,5 mm	48,70%	⇒ d'où sulfone/sulfoxyde = 1,05

Comme on a un mélange 51,3/48,7, on aurait du récupérer 0,6368 g de produit d'oxydation. Donc le rendement de la réaction est de 76,28%.

**Oxydation à 30°C en excès de peroxyde d'hydrogène à 50 %***\* Oxydation*

Dans un ballon de 100 ml équipé d'une agitation magnétique, est dissous 0,5173 g (2,41 mmol; 96,1 mmol/kg) de dibenzylsulfure (98% Aldrich) dans 25,06 g de microémulsion préparée à partir de molybdate de sodium (0,29 g; 1,2 mmol; 4,78 mmol/kg), de l'eau (1,504 g), du dodécylsulfate de sodium (2,375 g), du butanol (2,381 g) et du dichlorométhane (18,8 g). A cette solution maintenue à 30°C à l'aide d'un bain thermostaté et sous vive agitation, est ajouté 0,4 ml (6,8 mmol) de peroxyde d'hydrogène à 50% (Prolabo). 4 autres fractions de 0,2 ml (3,4 mmol) de peroxyde d'hydrogène sont mises à réagir de la même façon en suivant l'évolution de la réaction par CLHP ( 58 MeOH / 42 Eau, à 210 nm, injection d'une concentration de  $6 \times 10^{-4}$  M : temps de rétention de 15,3 min pour le sulfoxyde et de 12,21 min pour le sulfone) et par CCM (9,2 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / 0,8 MeOH). Après un ajout de 1,2 ml de peroxyde d'hydrogène, la solution est toujours de couleur orange donc l'ajout du peroxyde d'hydrogène s'est effectué toutes les heures. Après un ajout de 1,6 ml de peroxyde d'hydrogène, la solution jaune orangée à 3h14 et jaune paille à 3h54.

Surface sulfoxyde	Surface sulfone	Volume H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (ml)
43181		0,4
63224	4014	0,6
65808	10109	0,8
47970	19245	1
36384	31702	1,2

*\* Récupération du produit d'oxydation*

Les solvants (dichlorométhane, butanol et l'eau) sont évaporés à 40°C sous pression réduite à l'aide d'un évaporateur rotatif jusqu'à obtention d'un poids constant (3,0877 g). Au résidu jaune est ajouté 60 ml de dichlorométhane et le mélange est agité vigoureusement pendant 15 min. La suspension obtenue est filtrée sous vide à travers un verre fritté n°3 pour récupérer le résidu solide (molybdate de sodium et dodécylsulfate de sodium). Le filtrat est concentré sous pression réduite jusqu'à obtention d'un poids constant (0,5229 g, poudre blanche). Le produit obtenu est analysé en RMN <sup>1</sup>H dans CDCl<sub>3</sub>.

δ : 3,93 (q, 4H, -CH<sub>2</sub>-SO-CH<sub>2</sub>); 4,13 (s, 4H, -CH<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>); 7,31 (m, 4H, -C=C(CH<sub>2</sub>SO)-CH); 7,37 (m, 6H, H aromatiques du sulfoxyde); 7,41 (s, 10H, H aromatiques du sulfone)

Détermination du rapport sulfone / sulfoxyde

1H sulfone	12,25 mm	69%	
1H sulfoxyde	5,5 mm	31%	⇒ d'où sulfone / sulfoxyde = 2,22

Comme on a un mélange 69 / 31, on aurait du récupérer 0,5817 g de produit d'oxydation. Donc le rendement de la réaction est de 89,9%.

#### b- Le dibenzyl sulfoxide

Dans un ballon de 100 ml équipé d'un agitateur magnétique, est dissous 0,5684 g (2,47 mmol; 98,6 mmol/kg) de dibenzylsulfoxyde (Aldrich 98%) dans 25,05 g d'une microémulsion préparée à partir de molybdate de sodium (0,289 g; 1,19 mmol; 47,7 mmol/kg), d'eau (1,502 g), de dodécylsulfate de sodium (2,376 g), de butanol (2,375 g) et de dichlorométhane (18,8 g). A cette solution maintenue sous vive agitation, est ajouté 0,4 ml (6,8 mmol) de peroxyde d'hydrogène à 50% (Prolabo). En 15 min, la solution rouge-brun obtenue vire au jaune pâle. Deux autres fractions de 0,2 ml (3,4 mmol) et trois de 0,3 ml (5,1 mmol) de peroxyde d'hydrogène sont mises à réagir de la même façon en suivant la réaction par CCM (9 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / 1 MeOH) et CLHP (210 nm, 57 MeOH / 43 Eau, injection d'une concentration  $7 \times 10^{-4}$  M : temps de rétention de 14,83 min pour le sulfoxyde et de 11,88 min pour le sulfone). Ainsi, après 1h40, 1,7 ml (28,9 mmol) de peroxyde d'hydrogène ont réagi.

Surface	Conc (10 <sup>-2</sup> mol/kg)	Δ Conc (10 <sup>-2</sup> mol/kg)	Volume H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (ml)	Conc <sup>1</sup> O <sub>2</sub> (mol/kg)	% Oxydation	Δ Conc/ Δ <sup>1</sup> O <sub>2</sub> (%)
111389	9,87	0	0	0	0	0
106472	9,43	0,44	0,6	0,408	4,45	1,08
105621	9,15	0,72	0,8	1,544	7,29	1,32
104293	9,04	0,83	1,7	1,156	8,4	0,7

#### c- Le diphénylsulfure

##### Oxydation

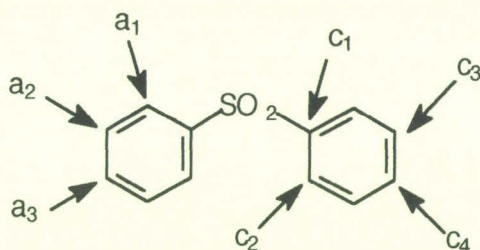
Dans un ballon de 100 ml équipé d'un agitateur magnétique, est dissous 0,4608 g (2,47 mmol; 98,6 mmol/kg) de diphénylsulfure (Aldrich, 98%) dans 25,05 g de microémulsion préparée à partir de molybdate de sodium (0,289 g; 1,19 mmol; 4,7 mmol/kg), d'eau (1,501 g), de dodécylsulfate de sodium (2,375 g), de butanol (2,375 g) et de dichlorométhane (18,8 g). 0,4 ml (6,8 mmol) de peroxyde d'hydrogène à 50% (Prolabo) sont ajoutés et la solution rouge-brun est agitée jusqu'à ce que la couleur vire au jaune pâle. 40 autres fractions de 0,4 ml sont mises à réagir de la même façon en suivant la réaction par CLHP (210 nm, 85 MeOH / 15 Eau, injection d'une concentration de  $6 \times 10^{-4}$  M : temps de rétention de 9,93 min pour le sulfure et de 5,44 min pour le produit d'oxydation). Au cours de la réaction, nous notons la présence d'un dépôt blanc. Si nous laissons reposer la solution, la solution au dessus du dépôt est limpide. Après un ajout de 16 ml de

peroxyde d'hydrogène, la solution a de nouveau l'aspect d'une microémulsion après deux jours.

Surface	Conc ( $10^{-2}$ mol/kg)	$\Delta$ Conc ( $10^{-2}$ mol/kg)	Volume $H_2O_2$ (ml)	Conc $^1O_2$ mol/kg	% Oxydation	$\Delta$ Conc/ $\Delta$ $^1O_2$ (%)
92709	9,86	0	0	0	0	0
87143	9,268	0,592	2	0,678	6	1,14
86945	9,247	0,613	3	1,018	6,22	1,66
82310	8,755	1,105	4,5	1,527	11,21	1,38
81884	8,71	1,15	6,9	2,341	11,67	2,03
73216	7,79	2,07	10,5	3,56	21	1,72
61635	6,56	3,3	12,3	4,173	33,529	1,26
53607	5,7	4,16	15,1	5,123	42,2	1,23

#### Récupération du produit d'oxydation

Les solvants (dichlorométhane, butanol et eau) sont évaporés à 40°C sous pression réduite à l'aide d'un évaporateur rotatif jusqu'à obtention d'un poids constant. Au résidu est ajouté 60 ml de dichlorométhane et le mélange est ajouté pendant 20 min. La suspension est filtrée sous vide à travers un verre fritté n°3 pour éliminer le résidu solide (molybdate de sodium et dodécylsulfate de sodium). Le filtrat est concentré sous vide jusqu'à obtention d'un poids constant (0,4239 g, poudre blanche). Le produit d'oxydation est analysé par RMN  $^1H$  et  $^{13}C$  dans  $CDCl_3$ .



$^1H$ : 7,52 (m, 6H,  $a_2$  et  $a_3$ ); 7,95 (m, 4H,  $a_1$ )

$^{13}C$ : 141,513 ( $C_1$ ); 133,15 ( $C_2$ ); 129,236 ( $C_3$ ); 127,605 ( $C_4$ )

D'après les spectres RMN par comparaison avec les données spectrales dans le catalogue Aldrich, nous avons un seul produit : le sulfone. Le rendement est donc de 78,62%.

#### Témoin sans peroxyde d'hydrogène

Dans un ballon de 250 ml équipé d'un agitateur magnétique, est dissous 0,9489 g (5,09 mmol; 101,8 mmol/kg) de diphenylsulfure (Aldrich, 98%) dans 50,05 g de microémulsion préparée à partir de molybdate de sodium (0,567 g; 2,34 mmol; 46,75 mmol/kg), d'eau (3,016 g), de dodécylsulfate de sodium (4,751 g), de butanol (4,753 g) et

de dichlorométhane (37,53 g). L'évolution du milieu réactionnel est suivi par CCM (9 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / 1 MeOH) et par CLHP (210 nm, 86 MeOH / 14 Eau, injection d'une concentration de  $6 \times 10^{-4}$  M : temps de rétention de 9,2 min). Aucune formation de produit n'est décelée après une nuit.

#### *Témoin sans molybdate*

Dans un ballon de 250 ml équipé d'un agitateur magnétique, est dissous 0,938 g (5,035 mmol; 100,7 mmol/kg) de diphénylsulfure (Aldrich, 98%) dans 50 g de microémulsion préparée à partir de dodécylsulfate de sodium (4,751 g), d'eau (3,001 g), de butanol (4,752 g) et de dichlorométhane (37,5 g). Au départ, le pH de la microémulsion est ajusté entre 9-10 par ajout de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. A cette solution maintenue sous vive agitation, est ajouté 0,3 ml (5,1 mmol) de peroxyde d'hydrogène à 50 % (Prolabo). La réaction est suivie par CCM (9 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / 1 MeOH) et par CLHP (210 nm, 86 MeOH / 14 Eau, injection d'une concentration de  $6 \times 10^{-4}$  M : temps de rétention de 9,2 min). Après 1h18, est ajouté 0,4 ml (6,8 mmol) de peroxyde d'hydrogène à 50 % et 1 ml (17 mmol) à 3h20. En CCM, après une nuit, apparaît une tâche de très faible intensité correspondant au diphényl sulfone mais cette présence de diphényl sulfone n'est pas détectée en CLHP.

#### *Photoxydation*

Dans un tube SVL, sont introduits 0,1837 g (0,98 mmol; 98,6 M) de diphénylsulfure (Aldrich, 98%), 0,003 g de tétraphénylporphyrine (TPP) dans 10 ml de tétrachlorure de carbone (CCl<sub>4</sub>, Prolabo). Dans cette solution maintenue à -10°C à l'aide d'un bain thermorégulé, on fait buller l'oxygène pendant 10 min avant le début de la réaction. La solution est irradiée à l'aide d'une lampe à sodium (Philips SON/T 250 W) en maintenant un bullage constant de l'oxygène. L'évolution de la réaction est suivie par CLHP (210 nm, 85 MeOH / 15 eau, injection d'une concentration  $6 \times 10^{-4}$  M : temps de rétention est de 9,12 min pour le CCl<sub>4</sub> et de 13,48 min pour le diphénylsulfure). Après 6 heures d'irradiation, aucune évolution n'est décelée.

#### d- Le diphénylsulfoxyde

Dans un ballon de 100 ml équipé d'un agitateur magnétique, est dissous 0,4807 g (2,37 mmol; 94,8 mmol/kg) de diphénylsulfoxyde (Aldrich, 98%) dans 25,06 g d'une microémulsion préparée à partir de molybdate de sodium ( 0,3 g; 1,24 mmol; 49,48 mmol/kg), d'eau (1,502 g), de dodécylsulfate de sodium (2,376 g), de butanol (2,384 g) et de dichlorométhane (18,8 g). 0,4 ml (6,8 mmol) de peroxyde d'hydrogène à 50% (Prolabo) sont ajoutés et la solution rouge-brun est agitée pendant 10 min jusqu'à ce que la couleur vire au jaune pâle. 20 autres fractions de 0,2 ml (3,4mmol) sont mis à réagir de la même façon en suivant la réaction par CLHP (210 nm, 57 MeOH / 43 eau, injection d'une concentration  $7 \times 10^{-4}$  M : temps de rétention du sulfoxyde est de 12,34 min) et par CCM (9 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / 1 MeOH). Après un ajout de 2 ml de peroxyde d'hydrogène, la solution

devient visqueuse et à 2,8 ml, la solution n'est plus une microémulsion. Ainsi, après 5h56, 4,4 ml de peroxyde d'hydrogène ont réagi. En CLHP, nous ne détectons pas la présence de sulfone tandis qu'il apparaît en CCM après un ajout de 0,6 ml de peroxyde d'hydrogène.

#### IV Adaptation de la microémulsion pour les substrats hydrophobes très solubles

##### 1- Cinétique d'oxydation du citronellol

###### *Dichlorométhane*

Dans un ballon de 250 ml, équipé d'un agitateur magnétique, on introduit successivement du molybdate de sodium (1,24 g; 5,12 mmol; 61,9 mmol/kg), du carbonate de sodium (0,01 g), de l'eau (6,4 g), du dodécylsulfate de sodium (10,06 g), du butanol (7,56 g) et du dichlorométhane (58,62 g). Une solution limpide est obtenue après agitation de ce mélange pendant 10 min.

Quatre tubes munis de bouchons vissés sont remplis avec la quantité de citronellol indiquée dans le tableau ci-dessous, 10 g de la microémulsion précédente et une quantité suffisante de peroxyde d'hydrogène à 50% pour oxyder environ 50% du citronellol. Deux solutions témoins sont préparées en remplaçant le peroxyde d'hydrogène par la quantité d'eau correspondante (tubes 1 et 4). Ces solutions sont agitées et fournissent un liquide limpide de couleur rouge-brun. Après 14 heures, ces solutions se sont décolorées et sont analysées par CLHP (à 210 nm, 25 H<sub>2</sub>O / 75 MeOH, injection d'une concentration 10<sup>-2</sup> M : temps de rétention de 10,46 min). Chaque échantillon est analysé en CLHP.

N°	1	2	3	4	5	6
Citronellol (mg)	836	836	836	81	81	81
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg)	0	684	686	0	68	68
H <sub>2</sub> O (mg)	623	0	0	62	0	0

Tableau 66 : Poids des réactifs à introduire dans les différents tubes pour induire l'oxydation d'environ 50% du citronellol de départ.

## Résultat

	[Citro] mol/kg	Surface	[Citro] mol/kg	$\Delta$ [Citro] mol/kg	[ <sup>1</sup> O <sub>2</sub> ] mol/kg	X*	Y*
1	0,51	1153,41	0,51	/	/	/	/
2	0,51	306,47	0,1355	0,3745	0,503	0,744	2,630
3	0,51	289,13	0,128	0,382	0,5045	0,757	2,74
4	0,0508	1290,33	0,0508	/	/	/	/
5	0,0508	770,95	0,03	0,0208	0,05015	0,415	10,5
6	0,0508	842,92	0,033	0,0178	0,0497	0,358	9,937
1	0,51	1135,86	0,51	/	/	/	/
2	0,51	296,34	0,132	0,378	0,503	0,751	2,687
3	0,51	271,85	0,121	0,38	0,5045	0,753	2,85
4	0,0508	1338,12	0,0508	/	/	/	/
5	0,0508	773,42	0,029	0,0218	0,05015	0,434	11,178
6	0,0508	842,82	0,036	0,0148	0,0497	0,378	9,3

$$* X = [\text{Citro}]_0 - [\text{Citro}]_t / [^1\text{O}_2] \quad Y = \ln ([\text{Citro}]_0 / [\text{Citro}]_t) / [^1\text{O}_2]$$

### Cyclohexane

Dans un ballon de 250 ml, équipé d'un agitateur magnétique, on introduit successivement du molybdate de sodium (1,86 g; 7,69 mmol; 64 mmol/kg), du carbonate de sodium (0,02 g), de l'eau (9,59 g), du dodécylsulfate de sodium (15,1 g), du butanol (11,31 g) et du dichlorométhane (84,17 g). Une solution limpide est obtenue après agitation de ce mélange pendant 10 min.

Huit tubes munis de bouchons vissés sont remplis avec la quantité de citronellol indiquée dans le tableau ci-dessous, 10 g de la microémulsion précédente et une quantité suffisante de peroxyde d'hydrogène à 50% pour oxyder environ 50% du citronellol. Deux solutions témoins sont préparées en remplaçant le peroxyde d'hydrogène par la quantité d'eau correspondante (tubes 1 et 8). Ces solutions sont agitées et fournissent un liquide limpide de couleur rouge-brun. Après 14 heures, ces solutions se sont décolorées et sont analysées par CLHP (à 210 nm, 25 H<sub>2</sub>O / 75 MeOH, injection d'une concentration 10<sup>-2</sup> M : temps de rétention de 10,46 min). Chaque échantillon est analysé en CLHP.

N°	1	2	3	4	5	6	7	8
Citronellol (mg)	798	798	798	465	157	81	81	81
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg)	0	679	687	417	143	83	62	0
H <sub>2</sub> O (mg)	739	0	0	0	0	0	0	62

Tableau 67 : Poids des réactifs à introduire dans les différents tubes pour induire l'oxydation d'environ 50% du citronellol de départ.



## Résultats

	[Citro] mol/kg	Surface	[Citro] mol/kg	$\Delta$ [Citro] mol/kg	[ $^1\text{O}_2$ ] mol/kg	X*	Y*
1	0,5077	219,762	0,5077	/	/	/	/
2	0,5076	108,977	0,2517	0,2558	0,4994	0,512	1,404
3	0,5081	106,328	0,2456	0,2625	0,505	0,52	1,439
4	0,2978	135,487	0,1565	0,1413	0,307	0,46	2,095
5	0,1005	183,917	0,0786	0,0218	0,105	0,207	2,328
6	0,0517	122,803	0,0456	0,061	0,0614	0,0993	2,044
7	0,0513	124,0625	0,0461	0,0052	0,0459	0,1137	2,338
8	0,0515	138,62	0,0515	/	/	/	/
1	0,5077	222,387	0,5077	/	/	/	/
2	0,5076	113,387	0,2597	0,2479	0,4994	0,496	1,342
3	0,5081	107,002	0,2443	0,2638	0,505	0,522	1,45
4	0,2978	139,881	0,1597	0,1381	0,307	0,45	2,03
5	0,1005	190,851	0,0806	0,0198	0,1054	0,188	2,089
6	0,0517	125,737	0,0457	0,006	0,0614	0,099	2,044
7	0,0513	117,183	0,0426	0,0087	0,0459	0,177	4,049
8	0,0515	141,659	0,0515	/	/	/	/

$$* X = [\text{Citro}]_0 - [\text{Citro}]_t / [^1\text{O}_2] \quad Y = \ln ([\text{Citro}]_0 / [\text{Citro}]_t) / [^1\text{O}_2]$$

### 2- Cinétique d'oxydation de l' $\alpha$ -terpinène

Dans un ballon de 250 ml, équipé d'un agitateur magnétique, on introduit successivement du molybdate de sodium (1,26 g; 5,2 mmol; 64,6 mmol/kg), du carbonate de sodium (0,01 g), de l'eau (6,41 g), du dodécylsulfate de sodium (10,05 g), du butanol (7,52 g) et du dichlorométhane ou de cyclohexane (56,49 g). Une solution limpide est obtenue après agitation de ce mélange pendant 10 min.

Quatre tubes munis de bouchons vissés sont remplis avec la quantité d' $\alpha$ -terpinène indiquée dans le tableau ci-dessous, 10 g de la microémulsion précédente et une quantité suffisante de peroxyde d'hydrogène à 50% pour oxyder environ 50% d' $\alpha$  terpinène. Deux solutions témoins sont préparées en remplaçant le peroxyde d'hydrogène par la quantité d'eau correspondante (tubes 1 et 4). Ces solutions sont agitées et fournissent un liquide limpide de couleur rouge-brun. Après 14 heures, ces solutions se sont décolorées et sont analysées par CLHP (à 266 nm, 15 H<sub>2</sub>O / 85 MeOH, injection d'une concentration  $4 \times 10^{-3}$  M: temps de rétention de 14 min). Chaque échantillon est analysé en CLHP.

**Dichlorométhane**

N°	1	2	3	4	5	6
$\alpha$ -terpinène (mg)	668	668	668	66	66	66
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg)	0	339	338	0	33,7	33,4
H <sub>2</sub> O (mg)	311	0	0	28	0	0

Tableau 68 : Poids des réactifs à introduire dans les différents tubes pour induire l'oxydation d'environ 50% d' $\alpha$ -terpinène de départ.

**Résultats**

	[Terp] mol/kg	Surface	[Terp] mol/kg	$\Delta$ [Terp] mol/kg	[ <sup>1</sup> O <sub>2</sub> ] mol/kg	X*	Y*
1	0,49	486374	0,49	/	/	/	/
2	0,49	259747	0,2617	0,2283	0,229	0,997	2,74
3	0,49	261097	0,263	0,227	0,2285	0,993	2,72
4	0,0487	323391	0,0487	/	/	/	/
5	0,0487	259874	0,026	0,0227	0,0242	0,938	25,93
6	0,0487	257834	0,0258	0,0229	0,024	0,954	26,47
1	0,49	484286	0,49	/	/	/	/
2	0,49	258143	0,2612	0,2288	0,229	0,999	2,747
3	0,49	28147	0,2612	0,288	0,2285	1	2,75
4	0,0487	323535	0,0487	/	/	/	/
5	0,0487	256441	0,0256	0,0231	0,0242	0,954	26,57
6	0,487	251573	0,0253	0,0234	0,024	0,975	27,28

$$* X = [\text{Terp}]_o - [\text{Terp}]_t / [^1\text{O}_2] \quad Y = \ln ([\text{Terp}]_o / [\text{Terp}]_t) / [^1\text{O}_2]$$

**Cyclohexane**

N°	1	2	3	4	5	6
$\alpha$ -terpinène (mg)	401	401	401	66	66	66
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg)	0	206	204	0	20,4	20,6
H <sub>2</sub> O (mg)	170	0	0	17	0	0

Tableau 69 : Poids des réactifs à introduire dans les différents tubes pour induire l'oxydation d'environ 50% d' $\alpha$ -terpinène de départ.

## Résultats

	[Terp] mol/kg	Surface	[Terp] mol/kg	$\Delta$ [Terp] mol/kg	[ <sup>1</sup> O <sub>2</sub> ] mol/kg	X*	Y*
1	0,295	2556,21	0,295	/	/	/	/
2	0,295	1275,27	0,1472	0,1478	0,1509	0,979	4,61
3	0,295	1246,33	0,1438	0,1511	0,15	1	4,79
4	0,0307	2194,76	0,0307	/	/	/	/
5	0,0307	1268,97	0,0177	0,0129	0,0149	0,869	36,96
6	0,0307	1297,98	0,0181	0,0125	0,0151	0,83	34,99
1	0,295	2516,07	0,295	/	/	/	/
2	0,295	1267,72	0,1486	0,146	0,1509	0,97	4,54
3	0,295	1254,25	0,147	0,148	0,15	0,986	4,64
4	0,307	2217	0,0307	/	/	/	/
5	0,0307	1298,54	0,018	0,0217	0,0149	0,85	35,83
6	0,0307	1299,85	0,018	0,0127	0,0151	0,84	39,35

$$* X = [\text{Terp}]_o - [\text{Terp}]_t / [^1\text{O}_2] \quad Y = \ln ([\text{Terp}]_o / [\text{Terp}]_t) / [^1\text{O}_2]$$

### 3- Synthèse de l'ascaridole

#### Oxydation

Dans un ballon de 250 ml équipé d'une agitation magnétique, est introduit une solution de 6 g (37 mmol; 0,3 mol/kg) d' $\alpha$  terpinène (85% Aldrich) dissous dans 122 g de microémulsion préparée à partir de molybdate de sodium (0,284 g; 1,17 mmol; 9,59 mmol/kg), de l'eau (5,6 g), de dodécylsulfate de sodium (8,55 g), de butanol (15,54 g) et de dichlorométhane (94,12 g). A cette solution maintenue à 30°C à l'aide d'un bain thermostaté et sous vive agitation, est additionné 2,2 ml (21,5 mmol) de peroxyde d'hydrogène à 30% (Griffer). En 30 min, la solution rouge-brun vire au jaune pâle. 20 fractions de 2,2 ml de peroxyde d'hydrogène sont mises à réagir de la même façon en suivant la réaction par CLHP (80 MeOH / 20 Eau, à 206 nm, injection d'une concentration de  $1,5 \times 10^{-2}$  M : temps de rétention de 26,33 min). Ainsi, après 3h00, un volume total de 8,8 ml (86 mmol) de peroxyde d'hydrogène ont réagi.

#### Récupération du produit d'oxydation

Les solvants (dichlorométhane, butanol et l'eau) sont évaporés à 30°C sous pression réduite à l'aide d'un évaporateur rotatif jusqu'à obtention d'un poids constant. Au résidu pâteux jaune est ajouté 160 ml de dichlorométhane et le mélange est agité pendant 30 min. La suspension est filtrée sous vide à travers un verre fritté n°3 pour séparer le résidu solide (molybdate de sodium et dodécylsulfate de sodium) et le filtrat jaune est concentré sous pression réduite jusqu'à obtention d'un poids constant. Le spectre RMN <sup>1</sup>H de l'huile jaune obtenu atteste la présence d'une impureté ( $\approx 35\%$ ). L'huile est purifiée par distillation sous

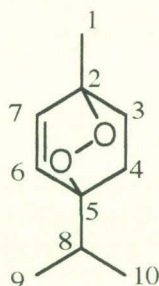
pression réduite à l'aide d'une pompe à palettes. La première fraction (1,62 g) est récupérée entre 20-24°C sous 3 mm de Hg. La deuxième fraction (4,35 g) récupérée à 78°C sous 3 mm de Hg est analysée par RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  dans  $\text{CDCl}_3$ , correspond à l'ascaridole. Les valeurs des déplacements chimiques pour RMN  $^1\text{H}$  sont en accord avec ceux fournis par la littérature<sup>163</sup>. Le rendement de la réaction est de 58,7%.

#### Caractéristiques physiques

- huile jaune
- soluble dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , MeOH
- longueur d'onde caractéristique :  $\lambda = 204 \text{ nm}$
- RMN

$^1\text{H}$   $\delta$  : 6,5 et 6,41 (2d, 2H,  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ); 1,42 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{-COO}-$ ); 1,056 (d, 6H,  $(\text{CH}_3)_2\text{-CH}-$ ); 1,92 (m, 1H,  $(\text{CH}_3)_2\text{-CH}-$ ); 2,02 (m, 2H,  $-\text{C}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)\text{-CH}_2-$ ); 1,56 (d, 2H,  $-\text{OOC}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2-$ )

$^{13}\text{C}$   $\delta$  : 136,944 ( $\text{C}_1$ ); 133,601 ( $\text{C}_2$ ); 129,535 ( $\text{C}_6$ ); 126,834 ( $\text{C}_7$ ); 32,681 ( $\text{C}_8$ ); 30,038 ( $\text{C}_4$ ); 26,153 ( $\text{C}_3$ ); 21,965 ( $\text{C}_1$ ); 17,805 et 17,733 ( $\text{C}_9$  et  $\text{C}_{10}$ )



#### 4- Synthèse de l'oxyde de rose à l'échelle préparative

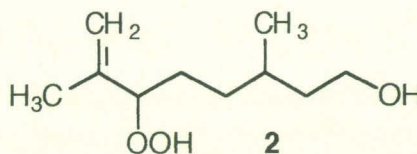
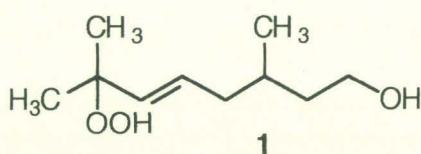
##### **Oxydation du citronellol**

Dans un tricol de 250 ml, équipé d'un réfrigérant et d'une agitation magnétique, on introduit une solution de 4,68 g (0,03 mol; 1500 mmol/kg) de citronellol dissous dans 20 g d'une microémulsion préparée à partir de molybdate de sodium (0,17 g; 0,7 mmol; 35 mmol/kg), d'eau (2,17 g), de dodécylsulfate de sodium (2,62 g), de butanol (1,97 g) et de dichlorométhane (13,24 g). Le ballon est immergé dans un bain thermorégulé à  $25^\circ\text{C} \pm 0,1$ . Du peroxyde d'hydrogène à 50% (0,2 ml; 3,4 mmol; Prolabo) est ajouté et la solution rouge-brun obtenue est agitée pendant 6 min jusqu'à ce que la couleur vire au jaune pâle. Quarante cinq autres fractions de 0,12 ml de peroxyde d'hydrogène sont mises à réagir de la même façon en suivant l'évolution de la réaction par CLHP (25  $\text{H}_2\text{O}$  / 75 MeOH, injection d'une concentration  $2 \times 10^{-2} \text{ M}$ , à 210 nm : temps de rétention de 11,7 pour le citronellol et de 4,65 min pour l'hydroperoxyde). Ainsi, après 4h 30, un volume total de 5,6 ml (95 mmol) de peroxyde d'hydrogène ont réagi et 98% du citronellol est peroxydé.

Les solvants (dichlorométhane, butanol et eau) sont évaporés à 40°C sous pression réduite à l'aide d'un évaporateur rotatif jusqu'à obtention d'un poids constant. Au résidu pâteux blanc obtenu (8,36 g) est ajouté 60 ml de dichlorométhane et le mélange est agité pendant quelques minutes. La suspension obtenue est filtrée sous vide à travers un verre fritté N°3 pour séparer le résidu solide (molybdate de sodium et dodécylsulfate de sodium) qui peut être recyclé dans une autre opération. Le filtrat est concentré sous pression réduite jusqu'à obtention d'un poids constant. Il subsiste un liquide incolore constitué d'un mélange d'hydroperoxydes du citronellol **1** and **2** (4,6 g; 81,5%) et 0,89 g de butanol qui est analysé par RMN <sup>1</sup>H. Les déplacements chimiques mesurés sont en accord avec ceux fournis par la littérature<sup>58</sup>.

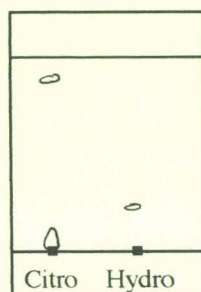
**Hydroperoxyde 1**  $\delta$  : 9,12 (s, 1H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>COOH); 5,51 (m, 2H, CH=CH); 3,63 (t, 2H, HOCH<sub>2</sub>); 2,97 (s, 1H, HOCH<sub>2</sub>); 2,05 (m, 2H, C=C-CH<sub>2</sub>); 1,32 (s, 6H, HOOC-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 0,9 (d, 3H, CH-CH<sub>3</sub>)

**Hydroperoxyde 2**  $\delta$  : 9,54 (d, 1H, CHOOH); 4,96 (s, 2H, C=CH<sub>2</sub>); 4,25 (q, 1H, CHOOH); 3,63 (t, 2H, HOCH<sub>2</sub>); 2,97 (s, 1H, HOCH<sub>2</sub>); 1,72 (s, 3H, =C-CH<sub>3</sub>); 0,9 (d, 3H, CH-CH<sub>3</sub>)



### Caractéristiques physiques

- liquide incolore assez visqueux
- soluble dans le méthanol
- longueur d'onde caractéristique :  $\lambda = 209,2 \text{ nm}$
- CCM : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 9,5 / Et<sub>2</sub>O 0,5



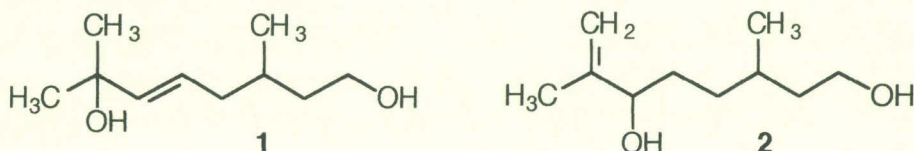
### Réduction des hydroperoxydes du citronellol

Dans un ballon de 250 ml, équipé d'une agitation magnétique, on introduit 3,1248 g d'hydroperoxydes, 2,5 ml de  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$  et 60 ml de MeOH. La solution est laissée en agitation pendant une nuit. Le méthanol est évaporé à 40°C sous pression réduite à l'aide d'un évaporateur rotatif. Il subsiste une solution de couleur jaune pâle qui est analysée par RMN du  $^1\text{H}$  dans  $\text{CDCl}_3$ .

**Diol 1**  $\delta$  : 5,58 (s, 2H,  $\text{CH}=\text{CH}$ ); 3,63 (q, 2H,  $\text{HOCH}_2$ ); 3,43 (s, 1H,  $(\text{CH}_3)_2\text{-COH}$ ); 2,32 (s, 1H,  $\text{HOCH}_2$ ); 1,95 (dm, 2H,  $\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2$ ); 1,3 (s, 6H,  $\text{HOC}-(\text{CH}_3)_2$ ); 0,88 (d, 3H,  $\text{CH}-\text{CH}_3$ )

**Diol 2**  $\delta$  : 4,83 (d, 2H,  $\text{C}=\text{CH}_2$ ); 4,02 (q, 1H,  $\text{CHOH}$ ); 3,63 (q, 2H,  $\text{HOCH}_2$ ); 2,32 (s, 1H,  $\text{HOCH}_2$ ); 2,18 (s, 1H,  $\text{CHOH}$ ); 1,7 (s, 3H,  $=\text{C}-\text{CH}_3$ ); 1,57 (m, 4H,  $\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2$ ); 0,8 (d, 3H,  $\text{CH}-\text{CH}_3$ )

$(\text{CH}_3)_2\text{SO}$   $\delta$  : 2,62 (s, 6H,  $(\text{CH}_3)_2$ )



La solution contient 2,115 g de diols soit un rendement de 87 % (1 / 2 : 49 / 51), du diméthylsulfoxyde (1 g) et du butanol (0,73 g).

#### Calcul du rapport des diols

1	1H = 12,5 mm	49%
2	1H = 13 mm	51%

#### Caractéristiques physiques

- liquide légèrement jaune
- soluble dans le méthanol, l'éther, le dichlorométhane.
- peu soluble dans l'eau
- point d'ébullition : 154°C sous 2 mm Hg

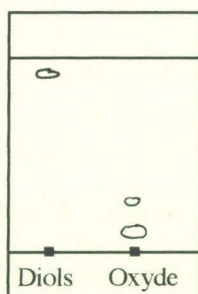
#### Cyclisation des diols

Dans un ballon de 100 ml, équipé d'un réfrigérant et d'une agitation magnétique, on introduit 3,367 g du mélange et 20 ml d'acide sulfurique à 5%. La solution est maintenue en agitation pendant 3h à température ambiante. La solution biphasique (huile jaune au dessus) est extraite avec de l'éther (4 fractions de 30 ml dont la dernière contient du  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Les phases étherées sont séchées sur  $\text{MgSO}_4$ . L'éther est évaporé sous pression réduite à l'aide d'un évaporateur rotatif. La solution obtenue, analysée en CLHP (à 210 nm,

25 H<sub>2</sub>O/75 MeOH), comprend principalement de l'oxyde de rose (temps de rétention : 12,4-12,7) et le diol non cyclisable (temps de rétention : 4,83). La purification de l'oxyde de rose est effectuée par distillation sous vide à l'aide d'une pompe à palette en chauffant jusqu'à 100°C. La fraction récupérée entre 51-52°C sous 4 mb contient l'oxyde de rose (0,5532 g; 44,22%). La pureté de l'oxyde de rose est confirmée par les analyses spectrales par CLHP et RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C (spectres identiques au produit commercial provenant de chez Interchim). Les valeurs des déplacements chimiques sont en accord avec ceux fournis par la littérature<sup>58</sup>. Le rendement global de la réaction est de 23,53%.

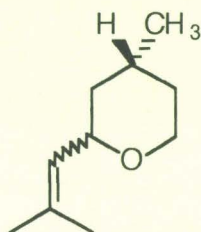
### Caractéristiques physiques

- huile jaune
- soluble dans l'éther, le dichlorométhane.
- point d'ébullition : 70-71°C sous 12 mm
- longueur d'onde caractéristique  $\lambda = 207,7$  nm.
- CCM : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 9,5 / Et<sub>2</sub>O 0,5



### - RMN

<sup>1</sup>H  $\delta$  : 5,28 et 5,15 (dm, 1H, -CH=(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 3,45 (ddd, 1H, -CHO-CH<sub>2</sub>); 3,95 (m, 2H, -CHO-CH<sub>2</sub>); 1,7 (d, 6H, -CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 1,2 à 1,55 (m, 5H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>, -O-CH-CH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>-)); 0,95 (d, 3H, -CH-CH<sub>3</sub>)



# CONCLUSION



## CONCLUSION

Notre travail avait un double objectif :

- Mise au point d'un milieu réactionnel adapté à la peroxydation préparative de composés organiques par la source chimique d'oxygène singulet  $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{MoO}_4^{2-}$ .
- Utilisation de cette source chimique d'oxygène singulet à l'oxydation de substrats organiques plus ou moins hydrophiles.

Dans une première partie de notre travail, nous nous sommes intéressés à des microémulsions dont le caractère à la fois hydrophile et hydrophobe en font des milieux réactionnels de choix lorsqu'il s'agit de transformer un substrat organique à l'aide de réactifs minéraux hydrophiles. Ainsi, dans notre cas, les microémulsions permettent simultanément : i) la solubilisation du substrat organique, du catalyseur (le molybdate de sodium), du réactif (le peroxyde d'hydrogène) ii) le déroulement de la réaction catalytique et iii) la rencontre de l'oxygène singulet avec le substrat avant sa désactivation.

Les constituants de base de la microémulsion (dichlorométhane, butanol, dodécylsulfate de sodium, eau) ont été sélectionnés de façon à lui conférer des propriétés solubilisantes élevées vis à vis des substrats organiques et à permettre une récupération aisée des produits d'oxydation et la régénération du catalyseur et du tensioactif. En construisant des diagrammes de phases pseudo-ternaires, nous avons pu identifier une microémulsion dont la composition est pauvre en SDS et riche en dichlorométhane. Elle est particulièrement bien adaptée à la solubilisation et à l'oxydation de molécules de poids moléculaires élevés, difficiles à dissoudre tels que le rubrène, le 1,3-diphénylisobenzofuranne, le 9,10-diphénylanthracène, le tétracyclone et l'adamantylidène adamantane.

Cette microémulsion a fait l'objet d'une étude cinétique approfondie à l'aide d'un montage de photolyse éclair couplé à un détecteur de la luminescence IR de l'oxygène singulet. Nous avons pu montrer que la microémulsion se comporte cinétiquement comme un solvant homogène vis à vis de l'oxygène singulet. Cependant, l'influence de la microstructuration du milieu a été clairement mise en évidence lorsque nous avons comparé la valeur expérimentale de la durée de vie de cette espèce avec la valeur calculée sur la base d'une simple contribution additive des constituants présents au processus de désactivation. En effet, la durée de vie mesurée s'est révélée être toujours sensiblement plus élevée (jusqu'à 60 %) que la valeur prévue en accord avec la propension marquée de l'oxygène singulet à résider dans la phase organique de la microémulsion plutôt que dans les microgouttelettes aqueuses.

Par ailleurs, lorsqu'on a cherché à oxyder des concentrations élevées de substrats très solubles tels que les dérivés terpéniques ( $\alpha$ -terpinène, citronellol), la mise au point de la formule optimale de la microémulsion s'est révélée plus délicate. Ni la méthode par tâtonnement, ni l'approche scientifique traditionnelle qui consiste à étudier séparément l'influence de chaque facteur du système n'ont conduit au résultat recherché en raison du nombre élevé de facteurs et des interactions qui les lient.

En revanche, l'approche empirique, mais systématique, des plans d'expérimentations nous a permis d'identifier, en réalisant un nombre limité d'expériences, le point de fonctionnement optimal satisfaisant à un certain nombre de critères. Nous avons ainsi mis au point un milieu réactionnel conduisant à une oxydation "complète" ( $\geq 95\%$ ) d'une concentration maximale de citronellol (précurseur de l'oxyde de rose) en un temps "raisonnable" sans provoquer de démixtion de la microémulsion. Pour atteindre cet objectif, nous avons mis en oeuvre une méthode séquentielle d'optimisation, le simplex, couplée à une fonction de désirabilité qui permet de trouver le meilleur compromis possible lorsque plusieurs critères contradictoires doivent être optimisés simultanément.

Par l'approche traditionnelle, les meilleures conditions obtenues étaient :

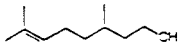
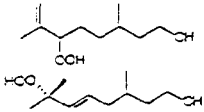
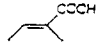
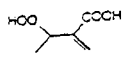

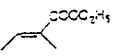
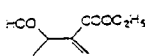
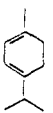

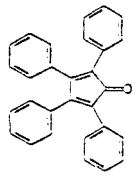
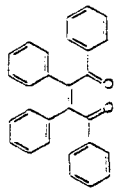
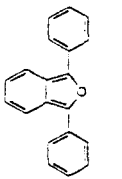
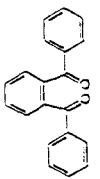
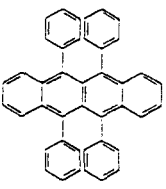
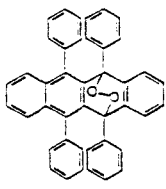
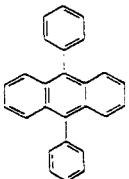
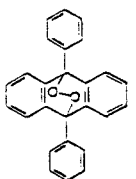
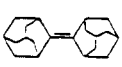
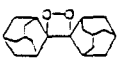
***0,25 mol/kg de [Citronellol] oxydé en 1 h 40 avec un rendement de 67 %.***

Après optimisation par le simplex, les conditions opératoires permettent d'oxyder :

***1,5 mol/kg de [Citronellol] en 5 h 00 avec un rendement de 98 %.***

Le cas du citronellol n'a été développé qu'à titre d'exemple et une stratégie identique pourrait être appliquée à d'autres substrats très solubles et, de façon plus générale, à toutes les réactions se déroulant en microémulsion qui présentent la même problématique.

Dans la seconde partie de notre thèse, nous avons effectué l'oxydation, à une échelle préparative, de nombreux substrats organiques (dérivés acryliques, terpènes, hydrocarbures aromatiques polycycliques, cyclopentadiènes, furannes, phénols, thiophénols et sulfures) au moyen de la source chimique d'oxygène singulet de façon à illustrer les principaux types de réactions rencontrées avec l'oxygène singulet (cycloaddition [4 + 2], ène-réaction, cycloaddition [2 + 2], oxydation des sulfures, phénols et thiophénols). La liste des substrats, les rendements en produit isolé et l'excès stoechiométrique de  $^1\text{O}_2$  nécessaire ont été rassemblés dans le tableau 70.

Substrat		Conditions			Produit
Nom	Formule	[Conc] mol/kg	[ <sup>1</sup> O <sub>2</sub> ]/ [Substrat]	Taux de conversion	Formule
<i>citronellol</i>		1,5	1,7	98 %	
<i>acide tiglique</i>		5,5	3	90 %	
<i>acide méthacrylique</i>		0,2	16	0 %	
<i>tiglate d'éthyle</i>		0,1	82	86 %	
<i>α-terpinène</i>		0,3	1,2	98 %	
<i>tétracyclone</i>		0,09	7	99 %	
<i>1,3-diphényliso-benzofuranne</i>		0,1	1,2	99 %	
<i>rubrène</i>		0,008	1,7	99 %	
<i>9,10-diphényl-anthracène</i>		0,064	3	99 %	
<i>adamantylidène-adamantane</i>		0,115	3,5	99 %	

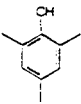
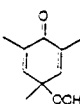


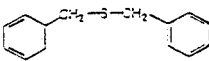
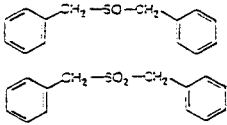
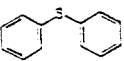
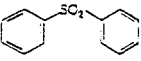
mésitol		0,1	18	99 %	
2-méthyl-5- tertiobutyl- thiophénol		0,1	3,6	99 %	
dibenzylsulfure		0,09	3	99 %	
diphénylsulfure		0,1	54	42 %	

Tableau 70 : Tableau récapitulatif. les substrats oxydés par le système  $H_2O_2 / MoO_4^{2-}$  dans l'eau (substrats en gras) ou dans des microémulsions.

L'utilisation de cette source chimique d'oxygène singulet présente deux avantages par rapport à la méthode traditionnelle de photooxydation :

- la quantité de substrat oxydable au cours d'une seule opération est plus importante et n'est plus limitée par la puissance du système d'irradiation.
- le temps de réaction est bref grâce aux flux très importants d'oxygène singulet engendré à température ambiante par le système catalytique  $H_2O_2 / MoO_4^{2-}$ .

Les photooxydations, effectuées à l'échelle industrielle comme celle intervenant dans le processus de synthèse de l'oxyde de rose, pourraient donc être avantageusement remplacées par l'oxydation chimique à condition que les constantes de "quenching" physique,  $k_q$ , des substrats ne soient pas trop élevées par rapport aux constantes de "quenching" chimique,  $k_r$  (cf fig. 66).

Dans une perspective plus large, il pourrait également se révéler judicieux de recourir à ce genre de milieux pour effectuer des oxydations avec d'autres systèmes minéraux oxydants susceptibles de libérer des espèces actives en phase aqueuse (molécules excitées, radicaux libres) qui diffuseraient dans la phase organique de la microémulsion où elles oxyderaient le substrat organique.

# BIBLIOGRAPHIE

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 : Khan, A.U.  
Singlet molecular oxygen spectroscopy : chemical and photosensitized. In *Singlet Oxygen*, vol I; Frimer A.A. Inc. : CRC Press, Boca Raton, 1985, pp 39-79
- 2 : Khan, A.U.; Kasha, M.  
Red chemiluminescence of molecular oxygen in aqueous solution.  
*J. Chem. Phys.* 1963, **39**(8), 2105-2106
- 3 : Fritzsche, M.  
Note sur les carbures d'hydrogène solides, tirés du goudron de houille.  
1035-1037
- 4 : Raab, O.  
Ueber die Wirkung fluorescirender Stoffe auf Infusorien.  
*Z. Biol.* 1900, **39**, 524-546
- 5 : Foote, C.S.; Wexler, S.  
Olefin oxidations with excited singlet molecular oxygen.  
*J. Am. Chem. Soc.* 1964, **86**, 3879-3881
- 6 : Rigaudy, J.  
Notice nécrologique : Charles Dufraisse.  
*Bull. Soc. Chim. Fr.* 1971, **4**, 1141-1153
- 7 : Schönberg, A.; Schenck, G.O.; Neumüller, O.A.  
Photochemical formation of hydroperoxides and peroxides. In *Preparative Organic Photochemistry* ; Ed Springer-Verlag, 1968, pp 373-406
- 8 : Schenck, G. O.  
*EPA Newsletter* 1983, **19**, 93-94
- 9 : Fisher, M.  
Industrial applications of photochemical syntheses.  
*Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1978, **17**, 16-26
- 10 : Ohloff, G.  
Singlet oxygen : a reagent in organic synthesis.  
*Appl. Chem.* 1975, **43**(3-4), 481-502
- 11 : Foote, C.S.; Wexler, S.; Ando, W.; Higgins, R.  
Chemistry of singlet oxygen. IV. Oxygenations with hypochlorite-hydrogen peroxide.  
*J. Am. Chem. Soc.* 1968, **90**(4), 975-981
- 12 : Adam, W.; Fritz, G.  
The discovery of singlet oxygen : Hans Kautsky, 1891-1966.  
*EPA Newsletter* 1982, 8-24
- 13 : Mallet, L.  
Phénomènes de luminescence au cours de réactions oxydantes en solutions aqueuses.  
*C.R. Hebd. Scéances Acad. Sci.* 1927, **185**, 352
- 14 : Khan, A.U.; Kasha, M.  
Chemiluminescence arising from simultaneous transitions in pairs of singlet oxygen molecules.  
*J. Am. Chem. Soc.* 1970, **92**(11), 3293-3300

- 15: Khan, A.U.  
Singlet molecular oxygen. A new kind of oxygen.  
*J. Phys. Chem.* 1976, **80**(20), 2219-2228
- 16: Bard, A.J.; Parsons, R.; Jordan, J.  
Standard potentials ion aqueous solution, Marcel Dekker, New York, 1985
- 17: Aubry, J-M.  
New chemical sources of singlet oxygen. In *Membrane lipid oxidation*, vol II ; Ed  
Vigo-Pelfray, CRC Boca Raton, 1990, pp 65-101
- 18: Aubry, J-M.  
Search for singlet oxygen in the decomposition of hydrogen peroxide by mineral  
compounds in aqueous solutions.  
*J. Am. Chem. Soc.* 1985, **107**(21), 5844-5849
- 19: Aubry, J-M.; Cazin, B.  
Chemical sources of singlet oxygen. 2. Quantitative generation of singlet oxygen  
from hydrogen peroxide disproportionation catalyzed by molybdate ions.  
*Inorg. Chem. Soc.* 1988, **27**(12), 2013-2014
- 20: Spitalsky, E.; Funck, A.  
Über die komplizierte homogene Katalyse des Wasserstoffsperoxyds durch  
molybdänsaures natrium.  
*Z. Phys. Chem.* 1927, **126**, 1-23
- 21: McKeown, E.; Waters, W. A.  
The oxidation of organic compounds by "singlet" oxygen.  
*J. Chem. Soc. (B)* 1966, 1040-1046
- 22: Racinet, H.; Jardon, P.; Gautron, R.  
Formation de l'oxygène singulet  $^1\Delta_g$  photosensibilisée par l'hypéricine. Etude  
cinétique en milieu micellaire non ionique.  
*J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.* 1988, **85**(10), 971-977
- 23: Overbeeck, J. Th. G.  
Microemulsions  
*Phys. Chem.* 1986, **89**(1), 61-78
- 24: Lattes, A.  
Les milieux organisés : principes et applications. Dans *Les entretiens du Carla*,  
tome VII, 1986, pp 75-88
- 25: Schomäcker, R.  
Chemical reactions in microemulsions : application of microemulsions as solvents  
for organic synthesis.  
*J. Chem. Research* 1991, 810-833
- 26: Menger, F.M.; Elrington, A.R.  
Organic reactivity in microemulsion systems.  
*J. Am. Chem. Soc.* 1991, **113**(25), 9621-9624
- 27: Mackay, R.A.  
Chemical reactions in microemulsions.  
*Adv. Coll. Interf. Sci.* 1981, **15**(2), 131-156
- 28: Larpent, C.; Patin, H.  
Oxidation of alkanes with hydrogen peroxide catalysed by iron salts or iron colloids  
in reverse microemulsions.  
*J. Mol. Catal.* 1992, **72**(3), 315-320

- 29 - Bothorel, P.  
Les microémulsions.  
*Actualité Chimique* 1985, **5**, 23-27
- 30 : Prince L.M.  
Microemulsion; Acad. Press, N.Y., 1977
- 31 - Stickdorn, K.; Schwuger, M.J.  
Microemulsions in technical processes.  
*Springer Proceedings in Physics* 1992, **66**, 218-221
- 32 - Robinson, B.H.  
Microemulsions- properties and novel chemistry.  
*Chemistry in Britain* 1990, 342-344
- 33 - Lattes, A.  
Relation structure- réactivité chimique et photochimique en microémulsions.  
*J. Chim. Phys.* 1987, **84**(9), 1061-1073
- 34 - Lattes, A.  
La chimie en milieux dispersés.  
*Coll. Int.* 1983, 405-435
- 35- Biais, J.; Bodet, J.F.; Clin, B.; Lalanne, P.; Roux, D.  
Compositions and microscopic structures of microemulsions in the single-phase domain.  
*J. Phys. Chem.* 1986, **90**(22), 5835-5841
- 36 - Berthod, A.; Georges, J.  
Etude de microémulsions eau-dichlorométhane : diagramme de phases, viscosité, propriétés électrochimiques.  
*J. Chim. Phys.* 1983, **80**(2), 245-249
- 37 : Lattes, A.; Rico, I.  
La sociologie moléculaire et les produits tensioactifs  
*Pour la science* 1992, **173**, 44-50
- 38 - Winsor, P.A.  
Binary and multicomponent solutions of amphiphilic compounds. Solubilization and the formation, structure, and theoretical significance of liquid crystalline solutions.  
*Chem. Rev.* 1968, **68**(11), 1-40
- 39 - Zana, R.  
Micelles et Microémulsions : Revue de Résultats Structuraux et Dynamiques Récents en Relation avec la Réactivité.  
*J.Chim.Phys.* 1986, **83**(10), 603 - 612
- 40 : Israelachvili, J.  
Aggregation of amphiphilic molecules, intermicelles, bilayers, vesicles and biological membranes. In *Intermolecular and surfaces forces*; Acad. Press. Inc., 1991, pp 366-394
- 41 - Georges, J.; Berthod, A.; Arnaud, N.  
Physico-chemical study of water/methylene chloride microemulsions : effect of alcohol cosurfactant. In *Surfactants in solution* , vol 6, 1986, pp 1457-1472
- 42 - Hou, M-J.; Shah, D.O.  
Effects of the molecular structure of the interface and continuous phase on solubilization of water in water/oil microemulsions.  
*Langmuir* 1987, **3**(6), 1086-1096



- 43 - Lemaire, B.; Bothorel, P.; Roux, D.  
Micellar Interactions in Water-in-oil Microemulsions. 1. Calculated Interaction Potential.  
*J. Phys. Chem.* 1983, **87**(6), 1023-12028
- 44 - Brunetti, S.; Roux, D.; Bellocq, A.M.; Fourche, G.; Bothorel, P.  
Micellar Interactions in Water-in-oil Microemulsions. 2. Light Scattering Determination of the Second Virial Coefficient.  
*J. Phys. Chem.* 1983, **87**(6), 1028-12034
- 45 - Backlund, S.; Lundsten, G.; Ruths, M.; Sjöberg, M.; Wärnheim, T.  
Partial phase behavior of ionic microemulsions stabilized by sodium dodecylsulfate and alcohol cosurfactants.  
*Prog. Colloid. Polym. Sci.* 1992, **88**, 36-41
- 46 - Van Aken, G.A.; Overbeek, J.T.G.; De Bruijn, P.L.; Lekkerkerker, H.N.W.  
Partitioning of salt in Winsor II microemulsion systems with an anionic surfactant and the consequences for the phase behavior.  
*J. Coll. and Int. Sci.* 1993, **157**, 235-243
- 47 - Lang, J.; Rueff, R.; Dinh-Cao, M.; Zana, R.  
Influence of the alcohol and surfactant structure on the extent of the monophasic domains for some water oil alcohol/surfactant systems.  
*J. Coll. and Int. Sci.* 1984, **101**(1), 184-192
- 48 - Backlund, S.; Bostroem, G.; Nordli, K.G.; Wärnheim, T.  
Partial phase equilibria and partition of alcohol cosurfactants in ionic microemulsions.  
*Progr. Coll. Polym. Sci.* 1990, **82**, 290-295
- 49 - Tondre, C.; Derouiche, A.  
Mechanism of solute transfer across water/oil interfaces in biphasic microemulsion systems.  
*J. Phys. Chem.* 1990, **94**(4), 1624-1626
- 50 - Goupy, J.  
La méthode des plans d'expériences, Dunod 1988
- 51 - Chapouille  
Planification et analyse des expériences, Masson 1973
- 52 - Feneuille, D.; Mathieu, D.; Phan Tan-Luu, R.  
Méthodologie de la recherche expérimentale. Introduction.  
Publication du L.P.R.A.I. Université Aix-Marseille III 1983
- 53 - Box, G.E.P.; Hunter, W.G.; Hunter, J.S.  
Statistics for Experimenters, John Wiley and Sons 1978
- 54 - Mathieu, D.; Phan Tan-Luu, R.  
Méthodologie de la recherche expérimentale. Matrices d'expériences Fractionnelles.  
Publication du L.P.R.A.I. Université Aix-Marseille III 1983
- 55 - Aubry, J-M.  
Procédé d'oxydation de composés organiques par l'eau oxygénée en présence d'un catalyseur.  
Brevet

- 56 - Bahri, H.; Lelievre, J.; Lemordant, D.  
Etude comparée du pouvoir solubilisant des micelles et des microémulsions  
Cas du système : eau - dodécyl sulfate de sodium - n-butanol - toluène.  
*J. Chem. Phys.* 1987, **84**(1), 99-106
- 57 - Ohloff, G.; Klein, E.; Schenck, G.O.  
Darstellung von „Rosenoxyden“ und anderen Hydropyran-derivaten über  
Photohydroperoxyde.  
*Angew. Chem.* 1961, **73**(16), 578
- 58 - Ohloff, G.; Lienard, B.  
Eine ergiebige Synthese von Rosenoxid.  
*Helv. Chim. Acta* 1965, **48**(18), 182-189
- 59 - Vidari, G.; De Barnardi, M.; Pavan, M.; Ragozzino, L.  
Rose Oxide and Iridodial from *Aromia moschata*  
*Tetrahedron. Lett.* 1973, **41**, 4065-4068
- 60 - Audini, P.; Doutheau, A.; Gore, J.  
Cyclisation des alcools  $\delta$ -alléniques par le nitrate d'argent ou les sels mercuriques.  
Synthèse d' $\alpha$ -alcényl-2 tétrahydropyrannes.  
*Bull. Soc. Chim. Fr.* 1984, **7-8**, 297-306
- 61 - Plackett, R.L.; Burma, J.P.  
The design of optimum multifactoriel experiments.  
*Biometriks* 1946, **33**, 302-315
- 62 - Feneuille, D.; Mathieu, D.; Phan Tan-Luu, R.  
Méthodologie de la recherche expérimentale. Outils Mathématiques.  
Publication du L.P.R.A.I. Université Aix-Marseille III 1983
- 63 - Derringer, G.; Suich, R.  
Simultaneous Optimization of several Response Variables.  
*J. Qual. Technol.* 1980, **12**(4), 214-219
- 64 - Mathieu, D.; Feneuille, D.; Phan Tan-Luu, R.  
Méthodologie de la recherche expérimentale. Méthode du Simplex.  
Publication du L.P.R.A.I. Université Aix-Marseille III 1978
- 65 - Spendley, X.; Hext, G.R.; Himsforth, F.R.  
Sequential application of simplex design in optimization and evolutionary operation.  
*Technometrics* 1962, **4**, 441
- 66 - Ryan, P.B.; Barr, R.L.; Todd, H.D.  
Simplex techniques for non linear optimization.  
*Anal. Chem.* 1980, **52**(9), 1460-1467
- 67 - Porte, C.; Debreuille, W.; Delacroix, A.  
La méthode simplex et ses dérivés.  
*L'actualité chimique* 1984 (45), 1986(1), 1987(233)
- 68 - Harrington, E.C. Jr  
The Desirability Function.  
*Ind. Qual. Control* 1965, **21**(10), 494-498
- 69 - Izquierdo, C.; Moya, M L.; Usero, J-L.; Casado, J.  
Estimation of the aggregation number and core radius of microemulsions.  
*Monatshefte für chemie* 1992, **123**, 383-389

- 70 - Caminade, A.M.; Khatib, F. El.; Koenig, M.; Aubry, J-M.  
Ozonides de phosphite source d'oxygène singulet : rendement, mécanisme.  
*Can. J. Chem.* 1985, **63**(11), 3203-3209
- 71 - Aubry, J-M.; Cazin, B.; Duprat, F.  
Chemical sources of singlet oxygen. 3. <sup>1</sup> Peroxidation of water-soluble singlet oxygen carriers with the hydrogen peroxide - molybdate system.  
*J. Org. Chem.* 1989, **54**(3), 726-728
- 72 - Böhme, K.; Brauer, H-D.  
Generation of Singlet Oxygen from Hydrogen Peroxide Disproportionation catalyzed by Molybdate Ions.  
*Inorg. Chem.* 1992, **31**(16), 3468-3471
- 73 : Nardello, V.; Marko, J.; Vermeersch, G.; Aubry, J-M.  
<sup>95</sup>Mo NMR and kinetic studies of peroxomolybdic intermediates involved in the catalytic disproportionation of hydrogen peroxide by molybdate ions.  
*Inorg. Chem.* 1995, **34**(20), 4950-4957
- 74 - Myers, R.H.; Khuri, A.I.; Carter, W.H.Jr  
Response Surface Methodology 1966-1988.  
*Technometrics* 1989, **31**, 137-157
- 75 - Doehler, D.H.  
Uniform Shell Designs.  
*J. Roy. Statist. Soc. C* 1970, **19**, 233-239
- 76 - Box, G.E.P.; Draper, N.R.  
Empirical Model-Building and Surface Response. Ed John Wiley and Sons, New-York 1987
- 77 - Feneuille, D.; Mathieu, D.; Phan Tan-Luu, R.  
Méthodologie de la recherche expérimentale. Etude des surfaces de réponses.  
Publication du L.P.R.A.I. Université Aix-Marseille III 1983
- 78 : Kasha, M.  
Singlet Oxygen Electronic Structure and Energy Transfert. In *Singlet Oxygen*, vol I; Frimer, A.A. Inc. : CRC Press, Boca Raton, 1985, pp 1-12
- 79 : Rodgers, M.A.J.  
Solvent-induced desactivation of singlet oxygen : Additivity relationships in nonaromatic solvent.  
*J. Am. Chem. Soc.* 1983, **105**(20), 6201-6205
- 80 : Yoshida, S.; Fijii, H.; Samano, T.; Endo, M.; Fijioaka, T.  
Efficient operation of a chemical pumped laser utilizing dilute hydrogen peroxyde.  
*Appl. Phys. Lett.* 1987, **51**(19), 1490-1492
- 81 : Calvert, J.G.; Pitts, J.N.  
Determination of mechanism of photochemical reaction. In *Photochemistry* : John Wiley, New York, 1966
- 82 : Wasserman, H.H.; Murray, R.W.  
Singlet Oxygen, Academic Press New York, 1979, pp 115-138
- 83 : Frimer, A.A., Stephenson, L.N.  
The singlet oxygen ene reaction. In *Singlet Oxygen*, vol II; Frimer, A.A. Inc. : CRC Press, 1985, pp 67-92

- 84 : Bloodworth, A.J.; Egelte, H.J.  
Endoperoxides. In *Singlet Oxygen*, vol II; Frimer, A.A. Inc. : CRC Press, Boca Raton, 1985, pp 93-204
- 85 : Baumstark, A.L.  
The 1,2-dioxetane ring system : preparation, thermolysis and insertion reaction. In *Singlet Oxygen*, vol II; Frimer, A.A. Inc. : CRC Press, Boca Raton, 1985, pp 1-36
- 86 : Rosenthal, I.  
Chemical and physical sources of singlet oxygen. In *Singlet Oxygen*, vol I; Frimer, A.A. Inc. : CRC Press, 1985, pp 13-38
- 87 : Murray, R.W.; Kaplan, M.T.  
Singlet oxygen source in ozone chemistry. Chemical oxygenations using the adducts between phosphite esters and ozone.  
*J. Am. Chem. Soc.* 1969, **91**(19), 5358-5364
- 88 : Russel, G.A.  
Deuterium-isotope effects in the autooxidation of aralkyl hydrocarbons. Mechanism of the interaction of peroxy radicals.  
*J. Am. Chem. Soc.* 1957, **79**(11), 3871-3877
- 89 : Barton, D.H.R.; Magnus, P.D.; Quinney, J.C.  
Experiments on the synthesis of tetracycline. XIII Oxidation of ring A model phenols to p-hydroxy cyclohexadienones.  
*J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1975, **16**, 1610-1614
- 90 : Turro, N.J.; Chow, M.F.; Rigaudy, J.  
Mechanism of thermolysis of endoperoxides of aromatic compounds. Activation parameters, magnetic field and magnetic isotope effects.  
*J. Am. Chem. Soc.* 1981, **103**(24), 7218-7224
- 91 : Hajjam, S.  
Transporteurs hydrosolubles d'oxygène singulet : synthèse, propriétés et activité virucide.  
Thèse, Université de Lille I, 1993.
- 92 : Kanofsky, J.R.  
Singlet oxygen production by lactoperoxidase.  
*J. Biol. Chem.* 1983, **258**(10), 5991-5993
- 93 : Kanofsky, J.R.  
Singlet oxygen production by lactoperoxidase : halide dependence and quantitation of yield.  
*J. Photochem.* 1984, **25**(2-4); 105-113
- 94 : Briffaud, T.; Larpent, C.; Patin, H.  
Catalytic alkane activations in reverse microemulsions containing iron salts and hydrogen peroxide.  
*J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990, **17**, 1193-1194
- 95 : Lee, P.C.; Rodgers, M.J.  
Singlet molecular oxygen in micellar systems. 1. Distribution equilibria between hydrophobic and hydrophilic compartments.  
*J. Phys. Chem.* 1983, **87**(6), 4894-4898
- 96 : Monroe, B.M.  
Singlet oxygen in solution : lifetimes and reaction rate constants. In *Singlet Oxygen*, vol I; Frimer, A.A. Inc. : CRC Press, 1985, pp 179-180

- 97 : Vever-Bizet, C.; Dellinger, M.; Brault, D.; Rougee, M.; Bensasson, R.V.  
Singlet molecular oxygen quenching by saturated and unsaturated fatty-acids and by cholesterol.  
*Photochem. Photobiol.* 1989, **50**(3), 321-325
- 98 : Bensasson, R.V.; Frederiksen, J.; Rougee, M.; Lexa, D; Harrit, N.  
Correlations between the rate constant of singlet oxygen quenching by imidazole derivatives and anti-inflammatory activity in rats.  
*Molecular. Pharmacol.* 1992, **42**(4), 718-722
- 99 : Bowen, E.J.  
Photochemistry of anthracene. I. The photooxidation of anthracenes in solution.  
*Discuss. Faraday Soc.* 1953, **14**, 143-146
- 100 : Kearns, D.R.  
Solvent and solvent isotope effects on the lifetime of singlet oxygen. In *Singlet Oxygen*. Wasserman, H.H.; Murray, R.W. Ed : Academic Press New York, 1979, p 115
- 101 : Salokhiddinov, K.I., Bytava, I.M.; Gurinovich, G.P.  
Lifetime of singlet oxygen in different solvents.  
*Zh. Prikl. Spektrosk.* 1981, **34**, 892
- 102 : Merkel, P.B.; Nilsson, R.; Kearns, D.R.  
Deuterium effects on singlet oxygen lifetimes in solutions. A new test of singlet oxygen reactions.  
*J. Am. Chem. Soc.* 1972, **94**(3), 1030-1031
- 103 : Ogilby, P.R.; Foote, C.S.  
Chemistry of singlet oxygen. 36. Singlet molecular oxygen ( $^1\Delta_g$ ) luminescence in solution following pulsed laser excitation. Solvent deuterium isotope effects on the lifetime of singlet oxygen.  
*J. Am. Chem. Soc.* 1982, **104**(7), 2069-2070
- 104 : Merkel, P.B.; Kearns, D.R.  
Radiationless decay of singlet molecular oxygen in solution. An experimental and theoretical study of electronic to vibrational energy transfer.  
*J. Am. Chem. Soc.* 1972, **94**(21), 7244-7253
- 105 : Aubry, J-M.; Mandard-Cazin, B.; Rougee, M.; Bensasson, R.  
Kinetic studies of singlet oxygen [4+2]-cycloaddition with cyclic 1,3-dienes in twenty eight solvents.  
*J. Am. Chem. Soc.* 1995, **117**(36), 9159-9164
- 106 : Pascal, P.  
Oxygène, ozone, oxydes, eau oxygénée, la combustion soufre. Dans *Nouveau traité de chimie minérale*, tome XIII, 1<sup>er</sup> fascicule, Ed. Masson, 1960
- 107 : Frimer, A.A.  
Reaction modes and products. In *Singlet oxygen*, vol II; Frimer A.A. Inc : CRC Press, Boca Raton, 1985
- 108 : Clennan, E.L.  
Synthetic and mechanistic aspects of 1,3-diene photooxidation.  
*Tetrahedron* 1991, **47**(8), 1343-1383
- 109 : Manring, L.E.; Foote, C.S.  
Chemistry of singlet oxygen. 44. Mechanism of photooxidation of 2,5-dimethylhexa-2,4-diene and 2-methyl-2-pentene.  
*J. Am. Chem. Soc.* 1983, **105**(14), 4710-4717

- 110 : Gollnick, K.; Griesbeck, A.  
Interactions of singlet oxygen with 2,5 dimethyl-2,4-hexadiene in polar and non-polar solvents. Evidence for a vinylog ene-reaction.  
*Tetrahedron* 1984, **40**(17), 3235-3250
- 111 : Gollnick, K.; Griesbeck, A.  
Solvent dependence of singlet oxygen/substrate interactions in ene-reactions (4+2) and (2+2)-cycloaddition reactions.  
*Tetrahedron Lett.* 1984, **25**(7), 725-728
- 112 : Barton, A.F.M.  
Handbook of solubility parameters and other cohesion parameters, 2nd Edn, CRC Press, Boca Raton, 1991
- 113 : Kamlet, M.J.; Abboud, J-L.M.; Abraham, M.H.; Taft, R.W.  
Linear solvation energy relationships. 23. A comprehensive collection of the solvatochromic parameters,  $\pi^*$ ,  $\alpha$  and  $\beta$ , and some methods for simplifying the generalized solvatochromic equation.  
*J. Org. Chem.* 1983, **48**(17), 2877-2887
- 114 : Wilkinson, F.; Brummer, J.G.  
Rate constants for the decay and reactions of the lowest electronically excited singlet state of molecular oxygen in solution.  
*J. Phys. Chem. Ref. Data* 1981, **10**(4), 811-1000
- 115 : El Bouamri, M.; Gorrichon, J.P.; Braun, A.M.; Oliveros, C.  
The reactivity of citronellol and  $\alpha$ -thujene with singlet oxygen. Rate constants of chemical reaction and physical quenching.  
*Photochem. Photobiol.* 1991, **54**(4), 619-623
- 116 : Beji, S.  
Photooxygénation du citronellol. Comparaison de l'activité de quelques photosensibilisateurs fixés ou non.  
Thèse, Université de Toulouse 1985
- 117 : Mukai, K.; Daifuku, K.; Okabe, K.; Tanigaki, T.; Inoue, K.  
Structure-activity relationship in the quenching reaction of singlet oxygen by tocopherol (Vitamin E) derivatives and related phenols. Finding of linear correlation between the rates of quenching of singlet oxygen and scavenging of peroxy and phenoxy radicals in solution.  
*J. Org. Chem.* 1991, **56**(13), 4188-4192
- 118 : Gorman, A.A.; Gould, I.R.; Hamblett, I.; Standen, M.C.  
Reversible exciplex formation between singlet oxygen,  $^1\Delta_g$ , and vitamin E. Solvent and temperature effects.  
*J. Am. Chem. Soc.* 1984, **106**(23), 6956-6959
- 119 : Saito, I.; Matsuura, T.  
The oxydation of electron-rich aromatic compounds.  
*Org. Chem. (N. Y.)* 1979, **40**, 511-574
- 120 : Pfoertner, K.; Böse, D.  
Die photosensibilisierte Oxydation einwertiger Phenole zu Chinonen.  
*Helv. Chim. acta* 1970, **53**(7), 1553-1566
- 121 : Futamura, S.; Yamasaki, K.; Ohta, H.; Kamiya, Y.  
Photoinduced electron transfer oxidation. I. 9,10-dicyanoanthracene-sensitized photooxidation of hindered phenols.  
*Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1982, **55**(12), 3852-3855

- 122 : Saito, I.; Yoshimura, N.; Arai, T.; Omura, K.; Nishinaga, A.; Matsuura, T.  
Photoinduced reactions-LVIII Addition of singlet oxygen to 4,6-di-t-butylresorcinol and its derivatives.  
*Tetrahedron* 1972, **28**(20), 5131-5137
- 123 : Bacon, R.G.R.; Kuan, L.C.  
Production of peroxidic compounds from phenols by aqueous titanium(IV)- Hydrogen peroxide oxidant systems.  
*Tetrahedron Lett.* 1971, **37**, 3397-3400
- 124 : Hayashi, Y.; Shioi, S.; Togami, M.; Sakan, T.  
Selective oxidation of p-alkylphenols with tetraperoxomolybdate,  $[\text{Mo}(\text{O}_2)_4]^-$  : a preparative method of a dienone hydroperoxide.  
*Chem. Lett.* 1973, **7**, 651-654
- 125 : Adam, W.; Nestler, B.  
Regio- and diastereoselective ene-reactions of singlet oxygen with dialkyl-substituted acrylic esters.  
*Liebigs Ann. Chem.* 1990, **10**, 1051-1053
- 126 : Orfanopoulos, M.; Foote, C.S.  
Regioselective reaction of singlet oxygen with  $\alpha,\beta$ -unsaturated esters.  
*Tetrahedron Lett.* 1985, **26**(48), 5991-5994
- 127 : Orfanopoulos, M.; Stratakis, M.; Elemen, Y.  
Regioselective reaction of singlet oxygen with *cis*-alkenes.  
*Tetrahedron Lett.* 1989, **30**(36), 4875-4878
- 128 : Orfanopoulos, M.; Sr Bellamine Grdina, M.; Stephenson, L.M.  
Site specificity in the singlet oxygen-Trisubstituted olefin reaction.  
*J. Am. Chem. Soc.* 1979, **101**(1), 275-27
- 129 : Harding, L.B.; Goddard III, W.A.  
The mechanism of the ene reaction of singlet oxygen with olefins.  
*J. Am. Chem. Soc.* 1980, **102**(2), 439-449
- 130 : Jefford, C.W.  
The photooxygenation of olefins and the role of zwitterionic peroxides.  
*Chem. Soc. Reviews* 1993, **22**(1), 59-66
- 131 : Elemen, Y.; Foote, C.S.  
Stepwise mechanisms in the ene reaction of  $\alpha,\beta$ -unsaturated esters with N-phenyl-1,2,4-triazoline-3,5-dione and singlet oxygen. Intermolecular primary and secondary hydrogen isotope effects.  
*J. Am. Chem. Soc.* 1992, **114**(15), 6044-6050
- 132 : Adam, W.; Brünker, H-G.; Nestler, B.  
Photooxygenation of 2-alkenyl substituted chiral oxazolines : Stereochemical evidence favouring the *cis* effect in the regioselective ene reaction of singlet oxygen with  $\alpha,\beta$ -unsaturated carbonyl derivatives.  
*Tetrahedron Lett.* 1991, **32**(17), 1957-1960
- 133 : Vertommen, L.; Meijer, J.  
Allyl hydroperoxide chain transfer agents.  
Brevet Akzo 1991
- 134 : Navarro, C.M.  
Synthèse et réactivité du 2-t-butylperoxyméthyl propénoate d'éthyle et de l'acide 2-[1-hydroperoxyéthyl] propénoïque et de ses dérivés.  
Thèse, Université de Bordeaux I 1990

- 135 : Adam, W.; Griesbeck, A.  
Regioselective synthesis of 2-(hydroperoxy)-2-methylene-butanoic acid derivatives via photooxygenation of tiglic acid derivatives.  
*Synthesis* 1986, **12**, 1050-1052
- 136 : Adam, W.; Griesbeck, A.  
Synthesis of the first  $\alpha$ -methylene- $\beta$ -peroxylactone-regiospecific ene reaction of  $^1\text{O}_2$  with  $\alpha,\beta$ -unsaturated carboxylic acids.  
*Angew Chem.* 1985, **97**(12), 1071-1072
- 137 : Gollnick, K.; Knutzen-Mies, K.  
Dye-sensitized photooxygenation of 2,3-dihydrofurans : competing [2+2]cycloadditions and ene reactions of singlet oxygen with a rigid cyclic enol ether system.  
*J. Org. Chem.* 1991, **56**(12), 4017-4027
- 138 : Jefford, C.W.; Boschung, A.F.  
The reaction of biadamantylidene with singlet oxygen in the presence of dyes.  
*Helv. Chim. Acta* 1978, **60**(8), 2673-2685
- 139 : Jefford, C.W.; Estrada, M.J.; Barchietto, G.; Berclaz, T.; Geoffroy, M.  
The reaction of singlet oxygen with adamantylideneadamantane mediated by rose bengal.  
*Helv. Chim. Acta* 1990, **73**, 1653-1658
- 140 : Schuster, G.B.; Turro, N.J.; Steinmetzer, H.C.; Shaap, A.P.; Faler, G.; Adam, W.; Liu, J. C.  
Adamantylideneadamantane-1,2- dioxetane. An investigation of the chemiluminescence and decomposition kinetics of an unusually stable 1,2 dioxetane.  
*J. Am. Chem. Soc.* 1975, **97**(24), 7110-7118
- 141 : Bikales, N.M.; Becker, E.I.  
The photooxidation of tetracyclone.  
*J. Org. Chem.* 1956, **21**, 1405-1407
- 142 : Foote, C.S.; Wexler, S.  
Olefin oxidations with excited singlet molecular oxygen.  
*J. Am. Chem. Soc.* 1964, **86**, 3879-3880
- 143 : Wasserman, H.H.; Ives, J.L.  
Singlet oxygen in organic synthesis.  
*Tetrahedron Lett.* 1980, **37**, 1825-1852
- 144 : Etienne, A.  
Photo-oxydes d'acènes. Union labile de l'oxygène au carbone.  
1299-1329
- 145 : Phelps, J.; Santhanann, K.S.V.; Bard, A.J.  
The electrochemical oxidation of aromatic hydrocarbons in methylene chloride.  
*J. Am. Chem. Soc.* 1967, **89**(7), 1752-1753
- 146 : Sugimoto, H.; Sawyer, D.T.  
Iron (II)-induced activation of hydrogen peroxide to ferryl ion ( $\text{FeO}^{2+}$ ) and singlet oxygen ( $^1\text{O}_2$ ) in acetonitrile : monooxygenations, dehydrogenations, and dioxygenations of organic substrates.  
*J. Am. Chem. Soc.* 1984, **106**(15), 4283-4285



- 147 : Caspar, A.; Altenburger-Combrisson, S.; Gobert, F.  
Etude par RMN  $^{13}\text{C}$  de dérivés aromatiques phénylés : observation de substituants phényles en rotation restreinte.  
*Org. Magn. Resonance* 1978, **11**(12), 603-606
- 148 : Monroe, B.M.  
Rates of reaction of singlet oxygen with olefins.  
*J. Phys. Chem.* 1978, **82**(1), 15-17
- 149 : Campestrini, S.; Conte, V.; Di.Furia, F.; Modena, G.; Bortolini, O.  
Metal catalysis in oxydation by peroxides. 30. Electrophilic Oxygen transfer from anionic, coordinatively saturated molybdenum peroxo complexes.  
*J. Org. Chem.* 1988, **53**(24), 5721-5724
- 150 : Huang, J.; Hemminger, J.C.  
Photooxidation of thiols in self-assembled monolayers on gold.  
*J. Am. Chem. Soc.* 1983, **115**(8), 3342-3343
- 151 : Jongsma, S.J.; Cornelisse, J.  
Sensitized photo-oxidation of thiophenolates. A singlet oxygen reaction.  
*Tetrahedron Lett.* 1981, **22**(30), 2919-2922
- 152 : Liang, J. J.; Gu, C.L.; Kacher, M.L.; Foote, C.S.  
Chemistry of singlet oxygen. 45. Mechanism of the photooxidation of sulfides.  
*J. Am. Chem. Soc.* 1983, **105**(14), 4717-4721
- 153 : Kacher, M. L.; Foote, C. S.  
Chemistry of singlet oxygen-XXVIII. Steric and electronic effects on the reactivity of sulfides with singlet oxygen.  
*Photochem. Photobiol.* 1979, **29**(4), 765-769
- 154 : Jensen, F.; Foote, C.S.  
Reaction of singlet oxygen with organic sulfides. A theoretical study.  
*J. Am. Chem. Soc.* 1988, **110**(8), 2368-2375
- 155 : Clennan, E.L.; Yang, K.  
The remarkable effect of methanol on sulfide photooxidations. Evidence for its dual reactivity.  
*Tetrahedron Lett.* 1993, **34**(11), 1697-1700
- 156 : Ando, W.; Kabe, Y.; Miyazaki, H.  
Nature of peroxy intermediates produced by the photosensitized oxygenation of diethyl sulfide and phenylbenzoyl diazomethane : kinetic studies by co-oxidation with 4-mono substituted diphenyl sulfides.  
*Photochem. Photobiol.* 1980, **31**(3), 191-194
- 157 : Monroe, B.M.  
Rates of reaction of singlet oxygen with sulfides.  
*Photochem. Photobiol.* 1979, **29**(4), 761-764
- 158 : Tezuka, T.; Miyazaki, H.; Suzuki, H.  
On direct photo-oxidation of sulfides in the presence of oxygen.  
*Tetrahedron Lett.* 1978, **22**, 1959-1960
- 159 : Bhalerao, U. T.; Sridhar, M.  
Novel photooxidation of organic sulfides to sulfoxides sensitized by 1,4-dimethoxynaphthalene.  
*Tetrahedron Lett.* 1994, **35**(9), 1413-1414

- 160 : Bortolini, O.; Di Furia, F.; Modena, G.; Seraglia, R.  
Metal catalysis in oxidation by peroxides. Sulfide oxidation and olefin epoxidation by dilute hydrogen catalyzed by molybdenum and tungsten derivatives under phase-transfer conditions.  
*J. Org. Chem.* 1985, **50**(15), 2688-2690
- 161 : Watanabe, Y.; Kuriki, N.; Ishiguro, K.; Sawaki, Y.  
Persulfoxide and thiadioxirane intermediates in the reaction of sulfides and singlet oxygen.  
*J. Am. Chem. Soc.* 1991, **113**(7), 2677-2682
- 162 : Schönberg, A.  
Photochemical formation of hydroperoxides and peroxides . In *Preparation organic photochemistry*; Ed. Springer-Verlag, 1968, pp 373-406
- 163 : Tokuyama, H.; Nakamura, E.  
Synthetic chemistry with fullerenes. Photooxygenation of olefins.  
*J. Org. Chem.* 1994, **59**(5), 1135-1138
- 164 : Seidel, C.F.; Felix, D.; Eschenmoser, A.; Biermann, K.; Palluy, E.; Stoll, M.  
Die Konstitution des Oxyds C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O aus bulgarischen Rosenöl.  
*Helv. Chim. Acta* 1961, **66**, 598-606
- 165 : Patel, J.S.; Mathur, H.H.; Bhattacharyya, S.C.  
Synthetic studies on roseoxide.  
*Indian J. Chem.* 1978, **16 B**, 188-190
- 166 : Eschinasi, E.H.  
A new synthesis of rose oxides. cis- and trans-2-(2-methyl-1-propen-1-yl)-4-methyltetrahydropyran.  
*J. Org. Chem.* 1970, **35**(4), 1097-1100
- 167 : Hegde, S.G.; Vogel, M.K.; Saddler, J.; Hrinyo, T.; Rockwell, N.; Haynes, R.; Oliver, M.; Wolinsky, J.  
The reaction of hypochlorous acid with olefins. A convenient synthesis of allylic chlorides.  
*Tetrahedron Lett.* 1980, **21**(5), 441-444
- 168 : Suzukamo, G.; Takano, T.; Tamura, M.; Ikimi, K.  
2,6-dimethyl-3-alkoxy-oct-1-en-8-ol, dehydrocitronelleol and 2-(2'-methyl-1'-propenyl)-4-methyltetrahydropyran.  
Eur. Pat. Appl. 21,769 (Cl. CO7C43/178), 07 Jan 1981, Japan
- 169 : Kropf, H.  
Organische peroxy-Verbindungen. In *Methoden der organische Chemie*; Georg Thema verlag Stuttgart.New-York 1988
- 170 : Thomas, A. F.; Dubini, R.  
Terpenoids derived from linalyl oxide, Part 4. The oxidation of davanone. Isolation and synthesis of the davana ethers, sesquiterpenes of *Artemisia Pallens*.  
*Helv. Chim. Acta* 1974, **57**(7), 2076-2081
- 171 : Ohloff, G.; Giersch, W.; Shulte-Elte, K.H.; Enggist, P.; Demole, E.  
Synthesis of (R) and (S)-4-methyl-6-(2'-methylprop-1'-enyl)-5,6-dihydro-2H-pyran (Nerol oxide) and natural occurrence of its racemate.  
*Helv. Chim. Acta* 1980, **63**(6), 1582-1588

- 172 : Bell, R.A.; Ireland, R.E.; Mander, L.N.  
Experiments directed toward the total synthesis of terpenes. IX. The total synthesis of ( $\pm$ )-Hibaene and the oxygenation of some tetracyclic diterpenes.  
*J. Org. Chem.* 1966, **31**(8), 2536-2540
- 173 : Pizey, S.S.  
Lithium aluminium hydride. In *Synthetic reagents*, vol I; Ed. John Wiley 1974, pp 146-147
- Willkinson, F; Helman, W.P.; Ross, A.B.  
Rate constants for the decay and reactions of the lowest electronically excited singlet state of molecular oxygen in solution. An expanded and revised compilation.  
*J. Phys. Chem. Ref. Data* 1995, **24**(2), 663-1021 Reprint No 489, \$54.00