

## Quelques aspects de la sonochimie organique

par J.-L. Luche

*(Laboratoire d'études dynamiques et structurales de la sélectivité, Université Scientifique et Médicale, 53 X, 38041 Grenoble Cedex)*

### Introduction

De même que l'étude des interactions des ondes lumineuses avec la matière organique est à l'origine de la photochimie, de nombreux chercheurs ont déjà, depuis longtemps, pensé à utiliser certains effets des ondes acoustiques pour créer une sonochimie. Les premières mentions d'applications possibles en chimie organique des ondes de fréquence élevée, c'est-à-dire les ultrasons, apparaissent dans la littérature dès 1927 (1). Les premières tentatives pour mettre en évidence un rôle spécifique des vibrations acoustiques ont été effectuées sur des réactions très diverses, hydrolyses d'esters (2) et d'acétals (sucres) (3), oxydations (4), ruptures de liaisons carbone-carbone (5) et carbone-halogène (6), mais n'ont révélé que des effets modestes ou trop complexes. Si, d'un point de vue phénoménologique, certains résultats pouvaient présenter un intérêt notable, ils étaient, en revanche, sans grandes conséquences pour le chimiste de synthèse. Depuis peu, on assiste à un nouvel essor de la sonochimie dû, en grande partie, à une nouvelle approche du phénomène. Alors que dans leur grande majorité les réactions étudiées, au cours d'une première approche, se produisaient en phase homogène, les recherches s'orientent désormais vers les systèmes hétérogènes, domaine où elles sont, à notre avis, beaucoup plus encourageantes.

Le but de cette brève mise au point est de dresser un bilan des travaux réalisés à ce jour. Nous laisserons de côté tout ce qui concerne la spectroscopie acoustique dont l'intérêt, notamment en analyse conformationnelle, est certain (7), mais qui se situe hors des limites que nous nous sommes fixées afin de ne prendre en considération que les applications synthétiques.

### Quelques aspects du phénomène acoustique en milieu liquide (8)

L'oreille humaine est sensible à une plage de fréquences acoustiques assez vaste qui s'étend de 16 à 16 000 Hz, soit environ 10 octaves, avec des variations individuelles autour de ces valeurs. En-deçà de 16 Hz se situe le domaine des infrasons et au delà de 16 000 Hz (16 kHz) commence celui des ultrasons. La propagation de ces ondes acoustiques dans un milieu solide, liquide ou gazeux se traduit, en un point donné, par une alternance de compressions et de dépressions autour d'une valeur moyenne. Dans un milieu liquide, cette alternance a des conséquences importantes, dont la nature sera directement liée à la fréquence et à l'énergie de l'onde

Bien que l'origine de l'ensemble des phénomènes complexes, qui vont prendre naissance, soit encore discutée et fasse l'objet d'études nombreuses, on peut considérer que la présence d'impuretés solides et de microbulles gazeuses jouent un rôle déterminant. Ces éléments d'hétérogénéité constituent autant de zones de désorganisation du milieu liquide autour desquelles des bulles de gaz ou de vapeur se forment lors de l'alternance négative. Si l'énergie incidente est relativement faible, les bulles croissent par coalescence et montent à la surface. Il s'agit d'un simple dégazage ultrasonore, qui a reçu diverses applications. Si l'énergie est accrue,

un seuil sera atteint pour lequel les bulles ne croissent plus, restent en suspension dans le liquide et prennent un régime de vibration autour d'un volume moyen, en résonance avec l'onde acoustique. Simultanément, on peut déceler une émission sonore dont la fréquence est moitié de celle de l'onde incidente (demi-harmonique) (8, 9). Ce seuil énergétique, variable avec la fréquence d'irradiation, est appelé seuil de cavitation. Pour des valeurs inférieures à 100 kHz, une énergie assez faible suffit pour l'atteindre dans l'eau, selon la figure 1 (10).

Le phénomène va devenir plus complexe si l'énergie est accrue au-delà de la valeur critique de cavitation. Les bulles formées durant la phase de dépression sont violemment comprimées au cours de l'alternance positive et implosent en libérant une énergie considérable de façon très ponctuelle. Il a été calculé que, dans les microdomaines d'implosion, des pressions de l'ordre de  $10^3$ - $10^4$  bars et des températures de  $10^4$  K sont atteintes. De plus, les bulles de cavitation ne sont pas électriquement neutres et possèdent une polarisation électrique. Leur implosion s'accompagne de la neutralisation des charges et des arcs électriques prennent naissance dans le milieu soumis à l'irradiation. Une sonoluminescence peut alors être détectée et a été étudiée dans le cas de l'eau (8).

En raison des énergies importantes mises en jeu au cours de ces processus (même si elles sont très ponctuelles), un solide immergé dans un liquide cavitant subit divers effets physico-chimiques tels que des contraintes de cisaillement, une érosion de surface et parfois une corrosion chimique (11). Ces effets ont été étudiés dans le cas des métaux et il a été montré que l'érosion peut être plus ou moins importante selon leur état de surface et leur ductilité. Les conséquences et implications de ces phénomènes sont nombreuses. En effet, la cavitation peut être produite par des moyens autres que l'irradiation ultrasonore, par exemple le mouvement relatif d'un liquide par rapport à un solide. C'est le cas de l'écoulement d'un fluide dans une canalisation ou la rotation d'un solide immergé. On comprendra dès lors que l'on cherche à éliminer la cavitation en technologie nucléaire (circulation du fluide caloporteur) ou pour le calcul du profil d'hélices marines, entre autres exemples. En revanche, la cavitation sera recherchée toutes les fois où une érosion, un décapage de surface ou une rupture de structure seront nécessaires.

## Premiers travaux sur les interactions des ondes acoustiques avec les substances organiques

L'action de l'ensemble des phénomènes thermiques, électriques et hyperbares, décrits sommairement ci-dessus, ne devraient pas être sans conséquence sur de nombreux composés organiques et il est compréhensible que les chimistes aient cherché à les exploiter. L'idée directrice est en fait calquée sur celle qui a présidé au développement de la photochimie. On peut, en effet, envisager que l'énergie ultrasonore ou cavitationnelle soit absorbée par une molécule, qui pourra ensuite évoluer chimiquement de façons diverses. C'est ce qui a été constaté pour quelques molécules simples, qui ont été étudiées depuis assez longtemps et dont nous donnons quelques exemples.

## Sonochimie des milieux aqueux

La molécule d'eau, elle-même, a fait l'objet d'études très vastes quant à son comportement dans les systèmes cavitants. Il y a plusieurs raisons à ces études, notamment la nécessité de connaître les propriétés d'un milieu d'importance capitale pour les systèmes biologiques.

L'irradiation ultrasonore d'eau ou de solutions aqueuses se traduit par un dégagement d'hydrogène, pendant que le milieu liquide devient oxydant (12). On a pu montrer que cette propriété est due à la formation d'eau oxygénée. Le mécanisme le plus couramment admis consiste en une excitation de la molécule par transfert d'énergie au sein de la bulle de cavitation. Une deuxième étape est la rupture homolytique de la liaison O-H avec formation de radicaux hydrogène et hydroxyle dont la recombinaison conduit

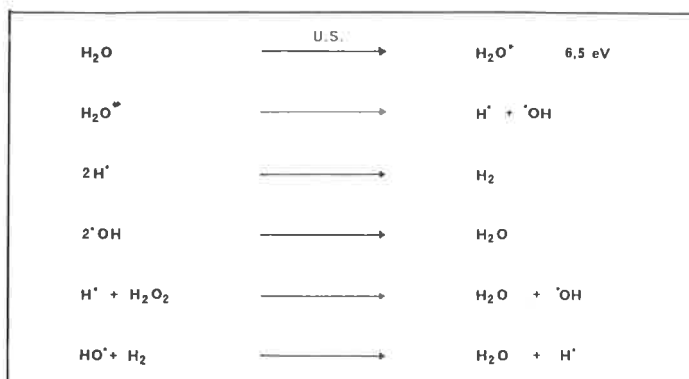


Schéma 1. Sonolyse de l'eau.

aux espèces observées (Schéma 1). Cette description simplifiée d'un phénomène en réalité complexe amène plusieurs commentaires. D'une part, on peut concevoir que l'extraction de systèmes enzymatiques par éclatement ultrasonore de cellules vivantes peut s'accompagner de dégradations et dénaturation par suite du pouvoir oxydant de l'eau irradiée (13). Cet effet défavorable est encore accentué par l'oxydation aisée des thiols et thioéthers (14, 15a), ainsi que des dégradations d'acides aminés (15a) et de nucléotides (15b) sous irradiation (Schéma 2).

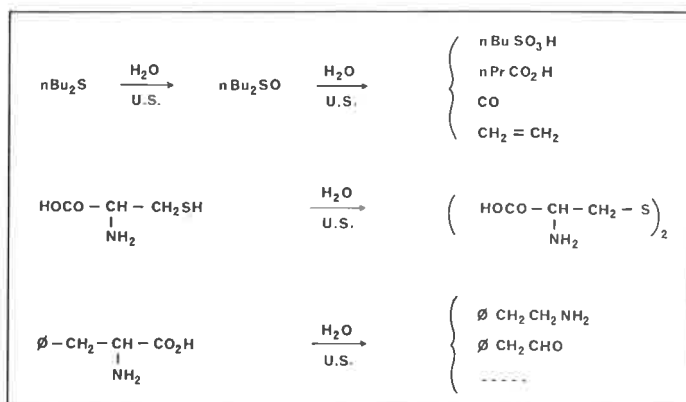


Schéma 2.

En contre partie, si ce phénomène d'oxydation présente de sérieux inconvénients, certaines recherches ont eu pour but de l'utiliser dans des réactions d'hydroxylations, selon un processus analogue à la réaction de Fenton. Parmi d'autres travaux, on doit signaler ceux de A. Cier et coll. qui ont observé l'hydroxylation de divers acides aminés par sonication de leurs solutions aqueuses (16). Le schéma 3 donne un aperçu des résultats enregistrés, dont l'intérêt potentiel est certain. Malheureusement, ce procédé, très séduisant

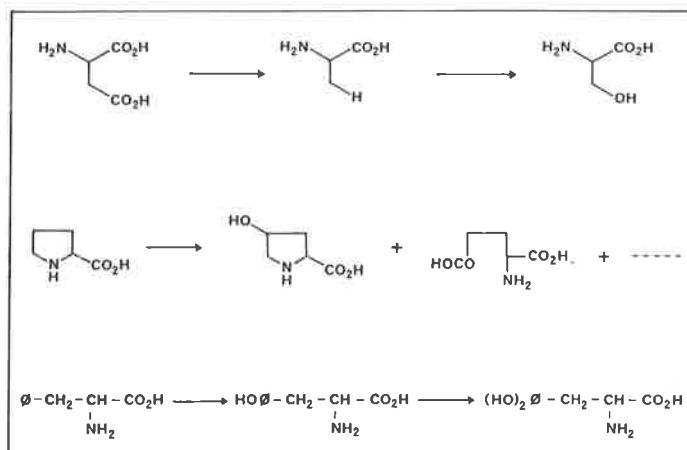


Schéma 3.

par sa simplicité, souffre d'inconvénients rédhibitoires que sont son absence de sélectivité et ses rendements incompatibles avec les applications synthétiques.

Outre l'eau, une autre molécule simple a suscité un très grand intérêt de la part des chimistes quant aux possibilités de la transformer par voie ultrasonore : il s'agit de la molécule d'azote. La fixation de celle-ci constitue, en effet, un problème particulièrement important de la chimie et fait l'objet de travaux multiples, notamment par l'étude des complexes de métaux de transition, modèles de nitrogénase (17).

Le comportement de l'azote moléculaire sous irradiation ultrasonore a été étudié principalement par des chimistes soviétiques et a conduit à des résultats remarquables sur le plan du principe, même si, encore une fois, les rendements sont actuellement très en-deçà de tout intérêt pratique (18).

Il a été observé que la sonication de solutions aqueuses d'azote et d'hydrogène conduit en effet à la formation d'ammoniac. L'interprétation de ces résultats est assez délicate et nous avons résumé succinctement une des hypothèses dans le schéma 4. Les

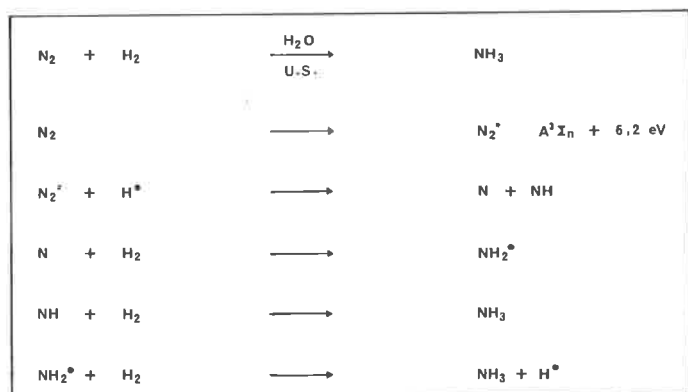


Schéma 4.

conditions expérimentales soulignent l'importance fondamentale de la cavitation, mais paraissent contradictoires sur le rôle de l'hydrogène qui, selon certains, est considéré comme un inhibiteur de ce phénomène indispensable. La production d'ammoniac reste, en tout état de cause, faible. Si le système devient plus complexe et que l'on ajoute au milieu du monoxyde de carbone, on peut déceler parmi les produits de réactions outre l'ammoniac, du cyanure d'hydrogène et du formaldéhyde (Schéma 5). Certaines expériences

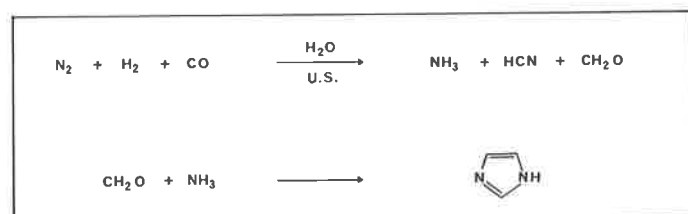


Schéma 5.

ont permis la mise en évidence d'hétérocycles azotés, tels que l'imidazole (18). L'intérêt de telles recherches apparaît motivé, non par l'aspect pratique, mais par une étude théorique de certaines conditions prébiotiques susceptibles d'être favorables à l'apparition de structures élémentaires indispensables à l'évolution biologique. Etant donné que l'effet cavitationnel peut être obtenu à l'aide d'ondes de choc, et que celles-ci ont pu être décelées dans la couronne de certaines étoiles (19), l'hypothèse d'une synthèse prébiotique d'éléments structuraux simples, sous l'effet de ces ondes, intervenant dans les premiers stades de l'évolution biochimique est à l'origine de bon nombre de travaux du groupe de Elpiner (18). Ceci est confirmé par la formation de plusieurs acides aminés par sonications de solutions aqueuses de formaldéhyde, d'azote et d'hydrogène (20) (Schéma 6). L'un des intermédiaires

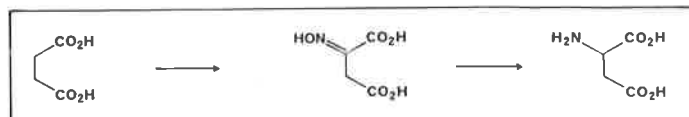


Schéma 6.

réactionnels paraît être une oxime dont la présence dans le milieu a été montrée. Sa réduction, dans une seconde étape, conduit à l'acide aminé effectivement obtenu.

Outre ces fixations réductrices de la molécule d'azote, quelques auteurs ont étudié la fixation oxydative sous forme de nitrite et de nitrate. Ce processus est inhibé par la présence d'hydrogène ou d'oxyde de carbone (21).

De nombreux travaux mériteraient d'être discutés, mais nous nous contenterons de les citer afin de tenir cette mise au point dans des limites convenables. Par exemple, la sonication de composés aromatiques, benzène ou pyridine (5) conduit à la destruction du cycle, avec formation d'acétyléniques et d'acide cyanhydrique dans le cas de la pyridine.

Des études nombreuses ont été consacrées aux halogénures d'aryle ou d'alkyle et ont montré la sensibilité particulière de la liaison carbone-halogène à l'irradiation ultrasonore. Le processus primaire paraît être, dans tous les cas, la rupture homolytique de cette liaison. L'évolution ultérieure du système en phase aqueuse peut se faire de façons multiples et de nombreux composés ont été mis en évidence : oxydes de carbone, composés halogénés de condensation supérieure, halogènes libres, halogénures d'hydrogène, etc. (6) (Schéma 7).

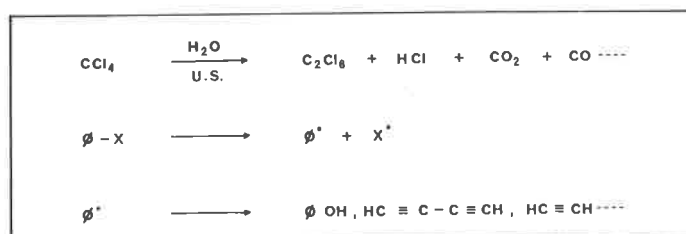


Schéma 7.

En revanche, la sonolyse du chlorure de *t*-butyle dans un mélange eau-éthanol se déroule de façon beaucoup plus sélective, la réaction observée étant une simple solvolysé (22). Une accélération de 50 à 90 % de la vitesse de réaction résulte de la sonication.

## Sonochimie des milieux non aqueux homogènes

Peu de travaux publiés à ce jour peuvent être cités dans cette rubrique. Nous en retiendrons deux. Le premier a trait au réarrangement de Curtius induit par les ondes acoustiques (23). Dans cette publication, les auteurs décrivent la formation d'isocyanates de phényle à partir de benzazide, par sonication de la solution benzénique ou pyridinique. La discussion de ces résultats n'a pas permis de proposer une interprétation claire du phénomène dans lequel cependant l'effet cavitationnel devrait être important. Le second travail, très récent, rapporte la sonolyse du fer pentacarbonyl en solution dans divers hydrocarbures (24). Le processus primaire de cette sonolyse devrait être la perte d'oxyde de carbone et la formation d'espèces très réactives  $Fe(CO)_5$ . Celles-ci peuvent être piégées en présence de triphénylphosphine ou d'une oléfine qui peut, en outre, subir une isomérisation. C'est ainsi que, en présence de  $Fe(CO)_5$ , le pentène-1 s'isomérisé en *cis* et *trans* pentène-2 et la sonication du système accroît la vitesse de cette réaction par un facteur de l'ordre de  $10^5$ .

Le faible nombre d'études consacrées à la sonochimie des solutions organiques homogènes peut, en partie, s'expliquer par une méconnaissance de l'interaction onde acoustique-solution. Si celle-ci a été très étudiée en ce qui concerne les solutions aqueuses, il

n'en est pas de même des milieux organiques. Le rôle des propriétés physiques du solvant (tension superficielle, tension de vapeur, rapport des chaleurs spécifiques...) et des gaz dissous devra être approfondi, afin de permettre le développement ultérieur de cet aspect de la sonochimie.

## Interaction des ultrasons avec les systèmes hétérogènes

L'effet émulsifiant et homogénéisant des ultrasons est connu depuis fort longtemps et c'est dans ce domaine que les applications importantes sont largement répandues. Des études ont montré que des émulsions eau-lipides sont formées aisément et rapidement par sonication. La taille des gouttes de la suspension d'huile dans l'eau varie inversement avec la fréquence, et peut atteindre quelques microns par irradiation à fréquence élevée (> 1 MHz). La cavitation est également responsable, comme nous l'avons précédemment indiqué, de l'éclatement des cellules vivantes, de la dispersion de tissus biologiques et, dans un tout autre domaine, du phénomène de décapage de surfaces. On ne s'étonnera donc pas de trouver, parmi les utilisateurs de ces effets, tant des biologistes et enzymologistes que des industriels de l'alimentation (fabrication de la mayonnaise), de l'horlogerie, de la mécanique, etc. Au contraire, peu de mentions sont faites dans la littérature chimique de l'utilisation de ces propriétés. Beaucoup de réactions se déroulant dans des conditions hétérogènes posent des problèmes particuliers tels que l'état de surface, la dispersion, l'accessibilité d'un réactif, le contact interphase et certaines de ces contraintes sont limitantes au point de vue de la reproductibilité d'une réaction, de son rendement, de sa stœchiométrie, sa durée, etc. L'idée de surmonter ces difficultés ou tout au moins certaines d'entre elles au moyen de l'irradiation ultrasonore apparaît de façon relativement tardive, mais constitue actuellement l'une des voies de développement la plus active de la sonochimie.

L'un des premiers travaux que nous citerons pour illustrer les améliorations attendues et effectivement obtenues de la sonication est l'hydrolyse alcaline d'esters aromatiques (25). Celle-ci peut être réalisée en phase hétérogène. Le schéma 8 résume les résultats

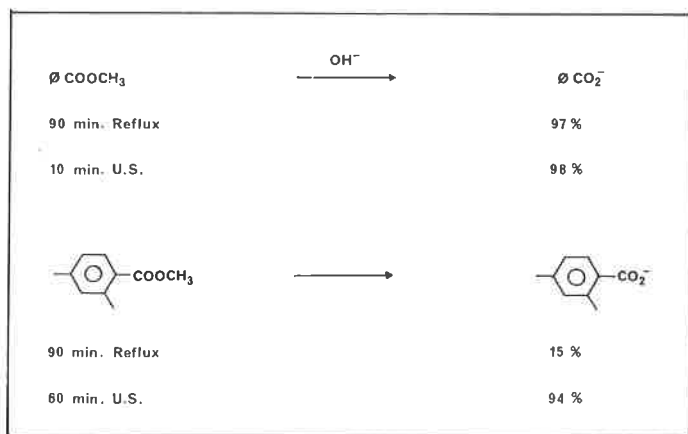


Schéma 8.

obtenus et montre, de façon très nette, les améliorations que procure l'irradiation ultrasonore du mélange réactionnel. De la même façon, la synthèse de thioamides par irradiation de mélanges de pentasulfure de phosphore et d'amides peut illustrer l'effet bénéfique de la sonication au point de vue de l'amélioration des conditions expérimentales (températures, temps de contact) et surtout du gain réalisé par l'emploi de moindres quantités de réactif (26) (Schéma 9).

Cependant, c'est dans le domaine de la chimie organométallique que les travaux les plus démonstratifs ont été publiés très récemment. C'est ainsi que, à partir de  $\alpha\alpha'$ -dibromocétone, la

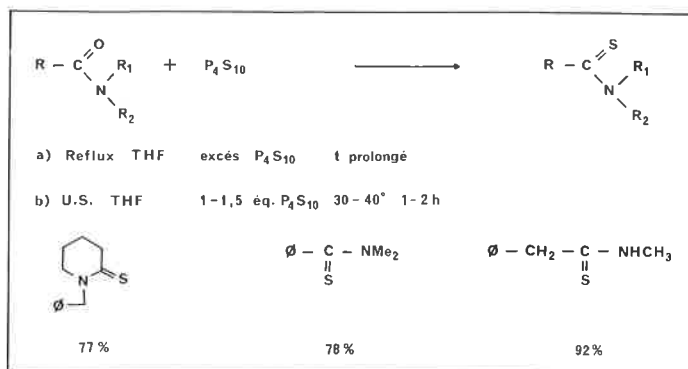


Schéma 9.

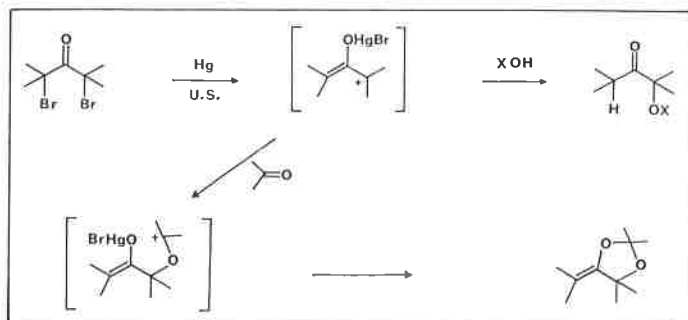


Schéma 10.

synthèse de plusieurs composés,  $\alpha$ -alkoxycétone ou dioxolanes a été obtenue par sonication en présence de mercure (27) (Schéma 10).

Pour notre part, nous avons montré que la réaction de Barbier, en présence d'ultrasons, est un procédé synthétique général et susceptible d'applications multiples (28). Il est bien connu que la réaction d'un halogénure organique sur un métal, généralement le lithium ou le magnésium, en présence d'un composé carbonylé, fournit l'alcool de condensation avec des rendements satisfaisants. Cependant, cette réaction est habituellement limitée par la nature de l'halogénure initial, les meilleurs rendements étant obtenus avec les halogénures allyliques ou benzyliques (29). Nous avons montré que la sonication du mélange réactionnel élargit le domaine d'application tout en donnant lieu à des rendements très élevés. A ces avantages, s'ajoute le fait que le temps de réaction est

R-X	Composé Carbonylé	Temps. min.	Produit final	%
$\text{CH}_3\text{I}$		10		92
		15		95
		30		68
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$		30		95
		15		60
	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CHO}$	40		79

Schéma 11.

habituellement très court et qu'il n'est plus nécessaire de conduire l'opération en milieu strictement anhydre ou en atmosphère inerte. Quelques exemples quantitatifs sont donnés dans le schéma 11. A la suite de cette publication, plusieurs auteurs ont repris cette démarche pour l'étendre au cas de composés organométalliques du zinc. C'est ainsi que la trifluorométhylation de cétones est effectuée dans des conditions particulièrement simples et efficaces par sonication de  $CF_3I$  et d'une cétone en présence de zinc (30). Cette transformation peut être effectuée, selon les auteurs, dans le DMF technique (Schéma 12).

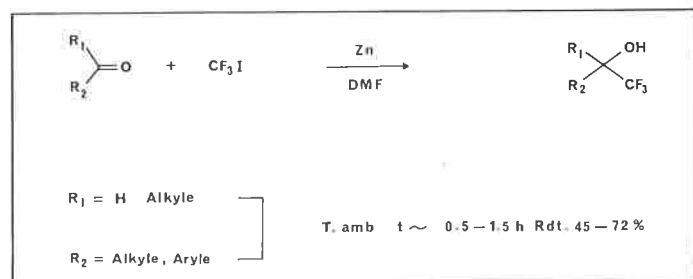


Schéma 12.

Plus récemment, une réaction d'annélation a été publiée et se produit par transformation ultrasonore de  $\alpha\alpha'$ -dibromo *o*-xylène en *o*-xylène à l'aide du zinc (31). Cet intermédiaire hautement réactif peut se condenser selon un processus de type Diels-Alder avec divers diénophiles pour conduire à des systèmes polycycliques. La richesse potentielle de cette réaction est considérable, si l'on prend en compte les efforts développés actuellement pour la synthèse de composés du type tétracycline (Schéma 13).

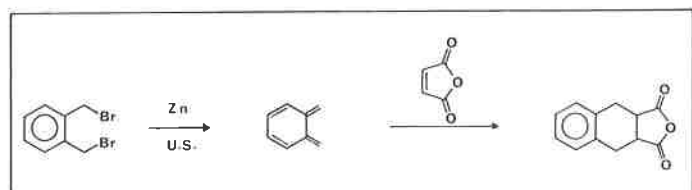


Schéma 13.

C'est dans le domaine des organolithiens que les applications de la sonication sont actuellement les plus nombreuses. Des couplages de type Wurtz ont été décrits et, s'ils présentent un intérêt parfois limité dans le cas des halogénures à liaison carbone-halogène (32), ils font, en revanche, preuve d'applications utiles dans le cas d'halogénosilanes et stannanes (33) (Schéma 14).

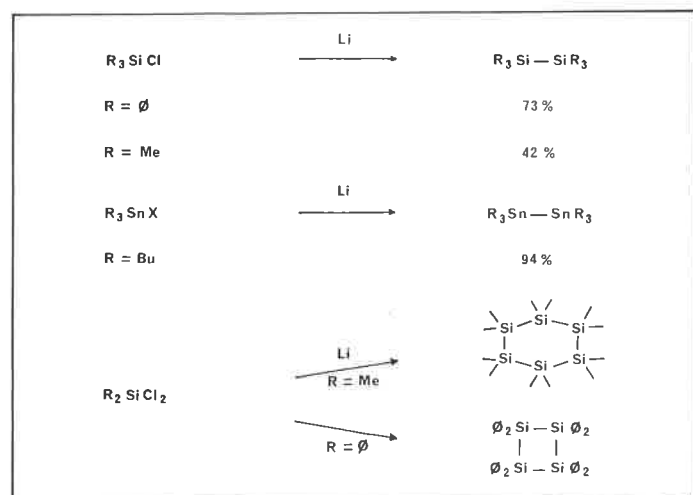


Schéma 14.

Puisque la préparation d'organolithiens, à partir des halogénures correspondants, se fait aisément par sonication, cette méthode a pu être appliquée avec succès à la préparation d'aldéhydes par la réaction de Bouveault. Celle-ci, bien que connue depuis longtemps, présente certaines difficultés en raison de la formation concurrente de nombreux sous-produits. Par sonication de bromures ou de chlorures d'alkyle et d'aryle, en présence de lithium et de diméthylformamide, les aldéhydes recherchés ont pu être préparés dans les conditions opératoires particulièrement favorables (34) (Schéma 15).

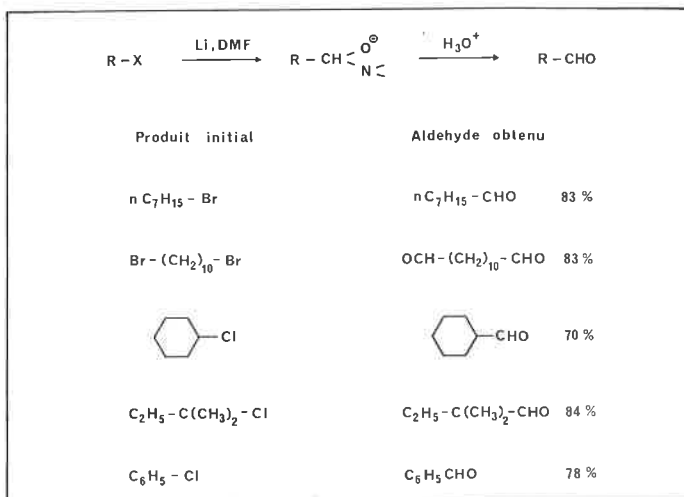


Schéma 15.

Toujours à partir des organolithiens obtenus *in situ*, les cuprates correspondants peuvent être formés avec une sélectivité suffisante pour que, en présence d'une cétone conjuguée, le produit d'alkylation réductrice puisse être formé avec des rendements satisfaisants (35). Les premiers résultats dans ce domaine, bien que n'ayant pas encore le caractère de généralité souhaitable, laissent cependant présager des applications intéressantes, surtout pour les réactions impliquant un organocuvivre instable ou difficile à préparer (Schéma 16).

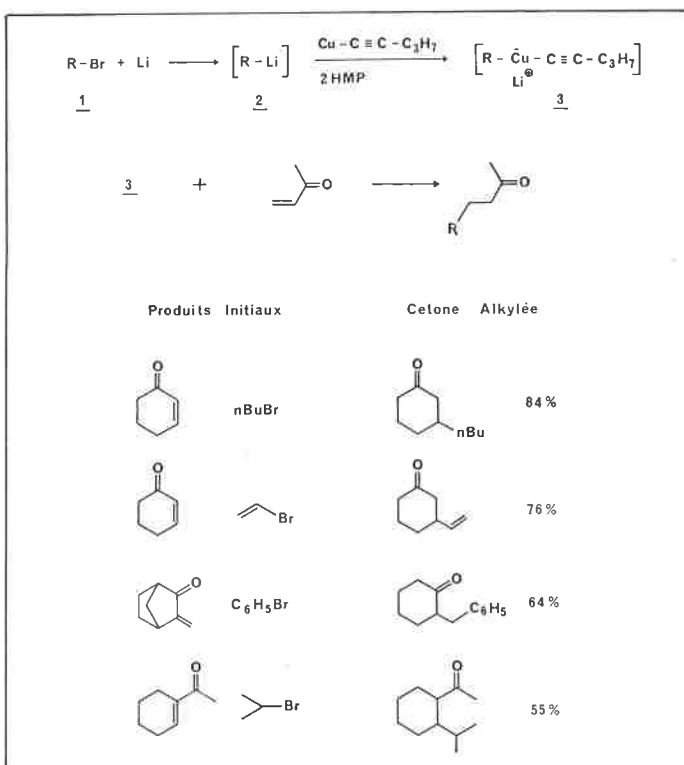


Schéma 16.

## Quelques remarques en conclusion

L'interprétation des résultats que nous avons décrits dans cette mise au point ne peut être présentée que d'une façon fragmentaire. En ce qui concerne les synthèses organométalliques, domaine qui a retenu notre attention jusqu'ici, il a été remarqué que le remplacement de l'irradiation ultrasonore par une agitation ralentit le cours des réactions, parfois même provoque son arrêt (31). Le phénomène de cavitation, caractéristique de la sonication, devrait donc être déterminant. Dans une telle hypothèse, la fréquence de l'onde, à partir du moment où elle est compatible avec la cavitation (voir figure 1) ne devrait pas être un facteur primordial, à la différence de la photochimie. Cet élément important n'a pas encore pu être étudié de façon générale. S'il est vrai que l'émulsification de systèmes liquides hétérogènes est facilitée par l'emploi de fréquences élevées, un tel effet bénéfique n'a pas encore pu être vérifié dans le cas de la plupart des systèmes réactifs que nous avons décrits précédemment.

L'hypothèse d'un mécanisme purement cavitationnel ne doit cependant pas être seule retenue et d'autres possibilités sont à envisager, notamment pour ce qui concerne la sonochimie en phase homogène. Une augmentation de la fréquence s'accompagne d'une augmentation du gradient de pression dans le milieu irradié et devrait être particulièrement favorable aux réactions dont le volume d'activation est négatif, de façon indépendante de la cavitation. La meilleure connaissance des processus de transfert d'énergie aux molécules cibles est donc nécessaire pour délimiter plus précisément les domaines où la sonochimie organique peut fournir les résultats les plus démonstratifs.

Il nous semble cependant, dès maintenant, que les possibilités d'applications fécondes sont importantes. Outre les réactions de fixation de l'azote moléculaire citées précédemment, d'autres problèmes devraient être abordés par la voie de la sonochimie. Des mentions apparaissent dans la littérature sur l'amélioration des propriétés de catalyseurs (18, 36), sur le dépolymérisation de lignines (37), ou de l'activation de réactifs aussi utiles en synthèse que le bioxyde de manganèse (38, 39). De nombreux développements sont donc à attendre au cours des prochaines années dans des domaines variés de la synthèse organique.

Nous remercions les chercheurs qui participent aux travaux dans ce domaine nouveau, J. C. Damiano (†), C. Pétrier, C. Dupuy, A. L. Gemal, N. Zikra. Nos remerciements vont également au Dr A. Greene, pour de nombreuses discussions sur les possibilités chimiques de développement de nos recherches, le Pr Goutte et Mr Gimenez (INSA, Lyon) qui nous apportent leur compétence de physiciens.

## Bibliographie

- (1) R. W. Wood, A. L. Loomis, *Phil. Mag.*, 1927, **4**, 417.
- (2) D. Thompson, F. C. Vilbrandt, W. C. Gray, *J. Acoust. Soc. Am.*, 1953, **25**, 485
- (3) R. Thomas, *C.R. Acad. Sci. Serie C*, 1970, **270**, 635 et réf. citées.
- (4) R O Prudhomme, P. Grabar, *J. Chim. Phys.*, 1949, **46**, 323.
- (5) D. L. Currell, G. Wilhelm, S. Nagy, *J Am Chem. Soc.*, 1963, **85**, 127; R. O. Prudhomme, *Bull. Soc. Chm. BioL.*, 1947, **2**, 122.
- (6) S. Prakash, J. D. Pandey, *Tetrahedron*, 1965, **21**, 903; A. Weissler, *Chem. Eng. Prog. Symp.*, n° 1 et 2, 1951, 22; S. Prakash, S. C. Srivastava, *Z. Phys. Chemie*, 1957, **208**, 127; B. H. Jennings, S. N. Townsend, *J. Phys. Chem.*, 1961, **65**, 1574.
- (7) Par exemple : B. A. Reddy, N. P. Rao, *Can. J. Chem.*, 1981, **59**, 3084; J. Karpovitch, *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 1767.
- (8) Parmi les nombreux articles ou livres on peut consulter : A. Weissler, *J. Acoust. Soc. Am.*, 1953, **25**, 651; M. J. Blandamer, « Introduction to chemical ultrasonics », Academic Press, New York 1973; Voir aussi : G. Gimenez, Thèse de doctorat, Université Paris Sud 1978.
- (9) E. A. Neppiras, *IEEE Trans. Sonics Ultrason.*, SU 15 1968, n° 2, 81.
- (10) C. R. Hill, *J. Acoust. Soc. Am.*, 1972, **52**, 667; W. Gaertner, *J. Acoust. Soc. Am.*, 1954, **26**, 977.
- (11) A. S. Bebtchuk, Yu. Ya Borisov, L. D. Rosenberg, *Akust. Zh.*, 1958, **4**, 361.
- (12) M. A. Margulis, *Sov. Phys. Acoust.*, 1969, **15**, 135; A. Weissler, *J. Am. Chem. Soc.*, 1959, **81**, 1077; J. Loiseau, *C.R. Acad. Sci.*, 1944, **218**, 876.
- (13) L. Chambers, E. J. Florsdorff, *J. Biol. Chem.*, 1936, **114**, 75; I. E. Elpiner, L. I. Stekolnikov, *Biokhimiya* 1963, **28**, 501
- (14) L. A. Spurloc, S. B. Reifsneider, *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 6112.
- (15) a) W. H. Staas, L. A. Spurlock, *J.C.S Perkin I*, 1975, 1675; b) M. Guttin-Lombard, Thèse 3<sup>e</sup> cycle, Grenoble 1976.
- (16) A. Cier, C. Nofre, L. Welin, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1961, **43**, 1229
- (17) F. Biliau, E. Saito, *L'actualité chimique*, 1982, **1**, 9.
- (18) I. E. Elpiner, *Priroda* 1968, 64; A. N. Maltsev, *Zh Fz. Khim.*, 1976, 1641.
- (19) G. Fontaine, B. Villeneuve, J. Wilson, *Astrophys. J.*, 1981, **243**, 550; F. Schmitz, P. Ulmschneider, *Astron. Astrophys.*, 1981, **93**, 178.
- (20) I. E. Elpiner, A. V. Sokolskaya, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 1960, **133**, 1227.
- (21) A. I. Virtanen, N. Ellfolk, *Acta. Chem. Scand.*, 1950, **4**, 93.
- (22) J. P. Lorimer, T. J. Mason, *J.C.S. Chem. Commun.*, 1980, 1135.
- (23) C. W. Porter, L. Young, *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 1947.
- (24) K. S. Suslick, P. R. Schubert, J. W. Goodale, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, **103**, 7342.
- (25) S. Moon, L. Duchin, J. V. Cooney, *Tetrahedron Lett.*, 1979, 3917.
- (26) S. Raucher, P. Klein, *J. Org. Chem.*, 1981, **46**, 3558.
- (27) A. J. Fry, G. S. Ginsburg, R. A. Parente, *J.C.S. Chem. Commun.*, 1978, 1040.
- (28) J. L. Luche, J. C. Damiano, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102**, 7926.
- (29) C. Blomberg, F. A. Hartog, *Synthesis*, 1977, 18.
- (30) T. Kitazume, N. Ishikawa, *Chem. Letters*, 1981, 1679.
- (31) B. H. Han, P. Boudjouk, *J. Org. Chem.*, 1982, **47**, 752.
- (32) B. H. Han, P. Boudjouk, *Tetrahedron Lett.*, 1981, **22**, 2757.
- (33) P. Boudjouk, B. H. Han, *Tetrahedron Lett.*, 1981, **22**, 3813.
- (34) C. Pétrier, A. L. Gemal, J. L. Luche, *Tetrahedron Lett.*, sous presse.
- (35) J. L. Luche, C. Pétrier, A. L. Gemal, N. Zikra, *J. Org. Chem.*, soumis à publication.
- (36) Une mention très discrète de l'emploi de la sonication au cours d'une réaction d'hydrogénation catalytique est faite dans une publication récente. Voir : C. A. Townsend, L. T. Nguyen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, **103**, 4582.
- (37) K. K. Delkova, Yu N. Zafranskii, B. I. Germanov, R. Z. Pen, A. S. Komalov, *Zh Prikl. Khim.*, 1973, **46**, 401.
- (38) Une référence signale que la sonication a un effet d'activation du bioxyde de manganèse et de désactivation de l'oxyde cuivrique en tant qu'oxydants de composés organiques. Voir : B. Zapior, A. Lomnicka, A. Juszkiewicz, *Zesz. Nauk. Univ. Jagellion. Pr. Chem.*, 1976, **21**, 199.
- (39) La sonication accélère de façon notable l'oxydation de certains alcools par le bioxyde de manganèse tout en permettant l'emploi de quantités plus faibles de réactif. J. L. Luche, J. C. Damiano, résultats non publiés.