

Sonochimie organique : en chimie verte, ça pétille !

Micheline Draye et Nathalie Kardos

- Résumé** En chimie organique, lorsqu'un mélange réactionnel est soumis aux ultrasons, les effets observés sont qualifiés de vraie ou de fausse sonochimie. Cet article décrit, à travers quelques exemples choisis de la littérature, l'incidence de la cavitation acoustique sur des réactions de chimie organique en termes d'effets physiques et/ou chimiques des ultrasons et leur utilisation en chimie verte. Ainsi, de l'hydrolyse de nitriles à la valorisation de la lignine en passant par l'oxydation et la métathèse d'oléfines, les ultrasons prouvent ici toute leur versatilité.
- Mots-clés** **Sonochimie organique, chimie verte, ultrasons, catalyse, activation.**
- Abstract** **Organic sonochemistry: in green chemistry, it sparkles!**
In organic chemistry, when a reaction mixture is subjected to ultrasound, the observed effects are referred as true or false sonochemistry. This article describes, through some selected examples from the literature, the incidence of acoustic cavitation on organic chemistry reactions in terms of physical and/or chemical effects of ultrasound, and their use for green chemistry. Thus, from the hydrolysis of nitriles to the valorization of lignin, passing through the oxidation and the metathesis of olefins, ultrasound prove here all their versatility.
- Keywords** **Organic sonochemistry, green chemistry, ultrasound, catalysis, activation.**

La chimie organique est née de la mutation de la chimie végétale et animale orchestrée par des chimistes et des pharmaciens, illustres ou non, des XVIII^e et XIX^e siècles [1]. Le développement de la chimie, et notamment de la chimie organique, a profondément marqué le XX^e siècle, que ce soit dans le secteur de la santé pour la production de médicaments, les secteurs des parfums et de la cosmétique, celui de l'habillement pour la fabrication de colorants et de textiles synthétiques, etc. Bien qu'à l'origine d'importantes améliorations des conditions de vie de la population, l'image de la chimie s'est progressivement ternie à ses yeux suite à un certain nombre d'incidents ou d'accidents aux conséquences écologiques et/ou humaines lourdes. C'est d'une prise de conscience, au niveau global, de l'impact des activités humaines sur l'environnement qu'est né le néologisme de durabilité [2].

Dans ce contexte, des travaux décrits dans la littérature montrent que l'utilisation de la sonochimie permet de limiter ou de s'affranchir de l'ajout de réactifs pour la synthèse de nanomatériaux [3], ou encore pour la génération de dichlorocarbène [4]. En effet, l'action des ultrasons, générés par un simple bac de nettoyage, sur un système biphasique NaOH/CHCl₃ conduit à la formation de dichlorocarbène qui s'additionne rapidement aux alcènes pour donner les dichlorocyclopropanes correspondants avec d'excellents rendements (60 à 99 %). Cette réaction, qui normalement nécessite l'utilisation d'un catalyseur par transfert de phase, est réalisée à partir d'un mélange soude solide/alcène dissous dans du chloroforme, placé sous agitation mécanique et irradié par les ultrasons. Si les rendements sont comparables à ceux observés en présence d'un catalyseur par transfert de phase, la procédure est grandement simplifiée sous ultrasons et permet de se passer d'un tel composé.

La sonochimie en milieu homogène, quant à elle, n'a connu qu'un faible succès durant de nombreuses années.

En effet, les résultats des premiers travaux, réalisés principalement en milieux aqueux, se trouvaient décevants en termes de rendements et de sélectivités, sans interprétation rationnelle. En revanche, les effets mécaniques de la cavitation en système biphasique étant plus faciles à appréhender, de nombreux auteurs n'ont pas pris en compte les réactions en solution, considérant alors la sonochimie comme une technique d'agitation très efficace pour la chimie hétérogène. C'est alors que, pour expliquer les différents effets qui sont observés, les réactions sonochimiques ont été classées en trois catégories distinctes, également appelées « types », donnant lieu à ce que Jean-Louis Luche a qualifié de *vraie* ou de *fausse sonochimie*.

La vraie sonochimie

Il s'agit de réactions en milieu homogène dites de type I parce qu'elles ont lieu à proximité d'une bulle de cavitation au moment de son implosion et qu'elles profitent des conditions de température et de pression extrêmes qui y règnent (théorie du point chaud). Ces conditions extrêmes sont à l'origine de radicaux libres très réactifs et peuvent influencer sur le mécanisme réactionnel.

Mais il s'agit également de réactions en milieu hétérogène dites de type III parce qu'elles donnent lieu à des phénomènes de transferts monoélectroniques. Ces réactions, qualifiées d'ambivalentes, bénéficient des effets chimiques et physiques des ultrasons, même s'il est souvent difficile de déterminer l'effet réel de ces derniers.

Dans ce contexte, l'influence très positive des ultrasons dans l'hydrolyse de nitriles en acides carboxyliques a été observée à travers l'étude des principaux paramètres de sa réaction : pH, milieu d'hydrolyse, temps de réaction et technique d'activation (chauffage dans un bain d'huile et agitation mécanique, ou utilisation des ultrasons). En effet, la

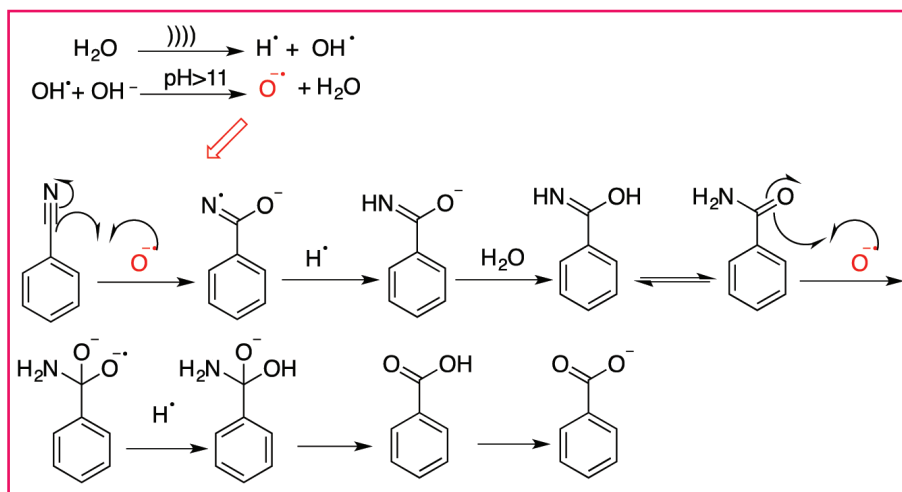


Figure 1 - Mécanisme d'oxydation du benzonitrile sous ultrasons en milieu basique (d'après [5]).))) : irradiation ultrasonore.

vitesses d'hydrolyse augmente considérablement sous ultrasons lorsque la réaction est effectuée en conditions très basiques (pH > 11). Les rendements élevés ainsi que la cinétique rapide observés ne se justifient pas uniquement par les effets mécaniques des ultrasons. Mais sur la base des études cinétiques extraites de la littérature, un mécanisme radicalaire a pu être proposé, impliquant le radical $O^{\bullet-}$ formé par sonolyse de l'eau dans les conditions basiques utilisées [5] (figure 1). Dans ce cas, l'utilisation des ultrasons conduit à l'obtention sélective de 95 % d'acide benzoïque en moins de 45 minutes.

De manière identique, l'efficacité des ultrasons a été évaluée pour la dépolymérisation de la lignine en vue de la production de molécules aromatiques fonctionnalisées à haute valeur ajoutée [6].

Cette étude montre que la dépolymérisation de la lignine en présence de H_2O_2 et $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ dans un mélange acétone/eau (1/1) et à basse température (45 °C) génère principalement quatre monomères : la vanilline, l'acétovanillone, l'acide vanillique et le guaiacol. Dans ces conditions opératoires oxydantes, l'utilisation des ultrasons n'améliore

pas la dépolymérisation de la lignine mais conduit au contraire à une diminution de la concentration en monomères. De plus, en association avec le peroxyde d'hydrogène, les ultrasons ont un effet encore plus prononcé du fait des conditions d'oxydation plus fortes dues à l'oxydant. Trois effets connus de l'action des ultrasons sur la lignine sont : l'augmentation de la concentration en fonctions acide carboxylique, la fragmentation de la lignine et sa polymérisation.

Des analyses IRTF et un dosage quantitatif des fonctions acide carboxylique, phénolique et hydroxyle nous permettent de vérifier que l'oxydation de la lignine conduit à la formation de fonctions acide carboxylique et éther aromatique dont les concentrations augmentent lorsque les ultrasons sont utilisés, et à une diminution

de la concentration en alcools aliphatiques et en fonctions phénol. La diminution de la concentration en monomères est quand à elle expliquée par des réactions de recombinaisons des monomères en oligomères, polymères et en lignine de plus haut poids moléculaire. L'utilisation des ultrasons favorise ces phénomènes, probablement intensifiés par les radicaux hydroxyle (OH^\bullet) et superoxyde ($HO_2^{\bullet-}$) générés durant le phénomène de cavitation et en concentrations encore plus importantes en présence de peroxyde d'hydrogène. Un mécanisme de scissions/recombinaisons pour l'oxydation de la lignine par le système $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O/H_2O_2$ a été proposé (figure 2). Dans les conditions décrites, les ultrasons ne favorisent pas la dépolymérisation de la lignine, mais plutôt sa réticulation en composé tridimensionnel valorisable pour la fabrication de microcapsules par exemple [7].

La fausse sonochimie

Il s'agit de réactions en milieu hétérogène dites de type II parce qu'elles ne tirent avantage que des effets physiques des ultrasons en termes de microémulsion, de transfert de

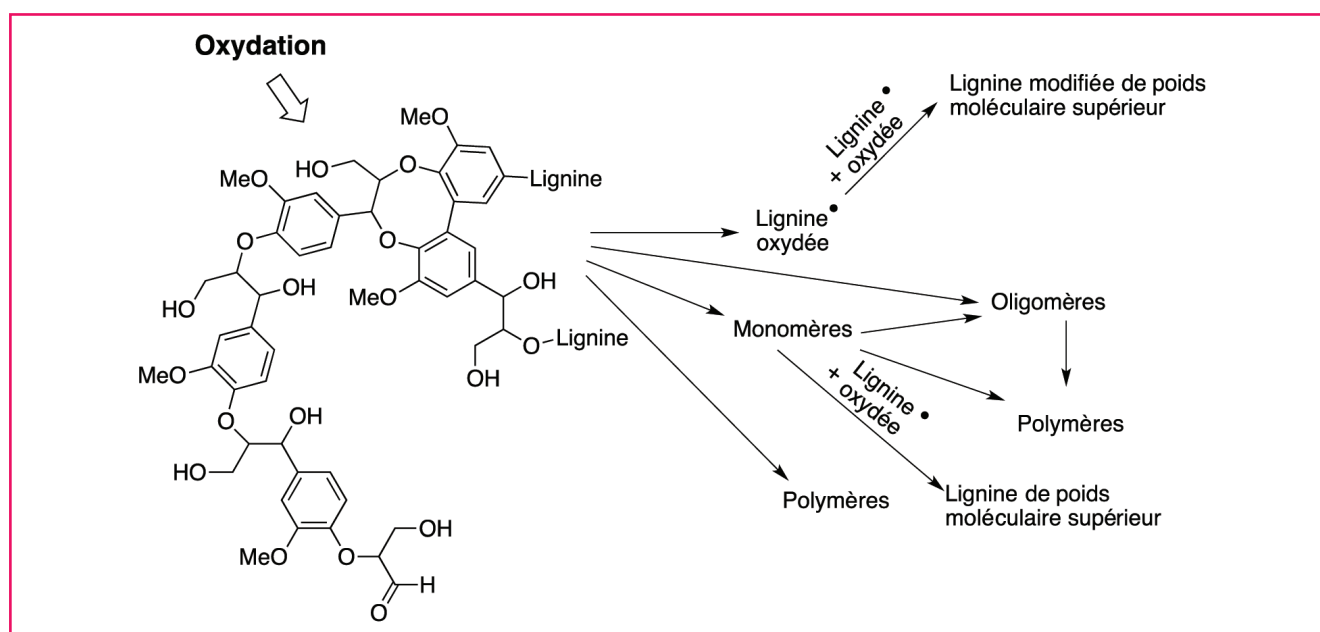


Figure 2 - Mécanisme de scissions/recombinaisons pour l'oxydation de la lignine par le système $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O/H_2O_2$ sous ultrasons.

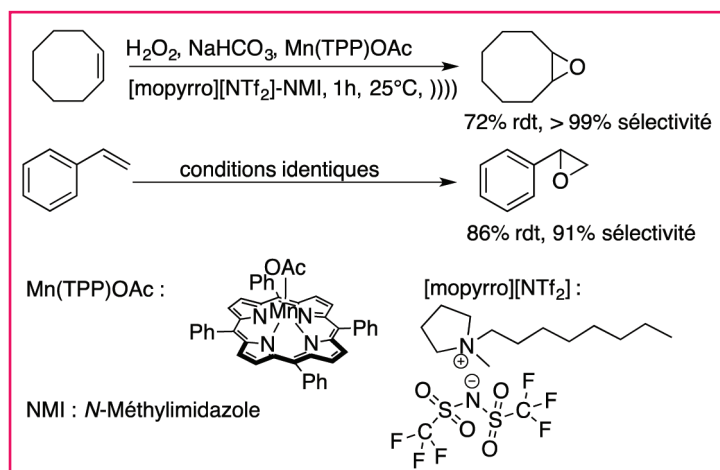


Figure 3 - Époxydation d'oléfines assistée par ultrasons, catalysée par Mn(TPP)OAc en milieu liquide ionique [mopyrro][NTf₂] (d'après [8]).

masse ou de réduction de taille de particule. Les intermédiaires chimiques ne sont pas issus de la cavitation et il n'est observé aucune modification du mécanisme réactionnel.

Ce phénomène a été observé pour l'époxydation d'oléfines en milieu hétérogène [8]. En effet, lorsque le système oxydant « vert » NaHCO₃/H₂O₂ (formation *in situ* de peroxy-monocarbonate) est combiné aux ultrasons, en présence de catalyseur Mn(TPP)OAc et en milieu hétérogène eau/liquide ionique hydrophobe [MOPyrrro][NTf₂], des oléfines telles que le cyclooctène et le styrène sont époxydées avec d'excellents rendements et sélectivité (72 et 86 % de rendement, 100 % de sélectivité) (figure 3).

Dans l'acétonitrile, solvant organique volatil, et en conditions silencieuses, le complexe métallique ne joue aucun rôle dans l'époxydation du cyclooctène car l'espèce active oxydante est l'ion peroxy-monocarbonate produit par le système BAP ; les rendements observés sont donc comparables avec et sans catalyseur. Si ce système est soumis aux ultrasons, le mécanisme est différent et met probablement en jeu un oxydant intermédiaire de type oxomanganyle formé *via* la porphyrine de manganèse.

Cette hypothèse est renforcée par les résultats obtenus dans le MOPyrrroNTf₂, liquide ionique hydrophobe utilisé comme solvant. En effet, sous activation ultrasonore, l'époxydation ne se produit pas dans les conditions du système BAP, mettant ainsi en valeur le rôle essentiel joué par la métalloporphyrine et celui des ultrasons qui influencent considérablement le processus d'oxydation. D'autre part, la microémulsion créée par les ultrasons augmente la surface d'échange et permet d'accélérer la réaction sans dégradation du catalyseur alors immobilisé dans le liquide ionique. L'utilisation d'une porphyrine enrichie en électrons telle que la Mn(TNO₂PP)OAc conduit à d'excellents résultats, notamment pour l' α -pinène dont la double liaison trisubstituée est époxydée avec des rendements pouvant atteindre plus de 70 %.

La réaction d'époxydation ensuite testée en synthèse énantiosélective avec une porphyrine chirale (figure 4) [9] remplaçant la TPP dans l'oxydation du styrène conduit à l'obtention de l'oxyde de (*S*)-styrène avec 16 % de rendement et 40 % d'excès énantiomérique après 5 minutes de sonication, confirmant ainsi le mécanisme proposé.

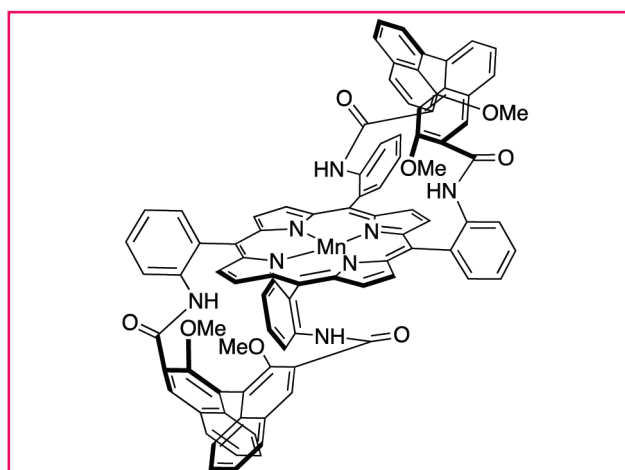


Figure 4 - Complexe chirale de Mn-porphyrine $\alpha\beta$ bisbinaphthyle (d'après [9]).

Ce travail a été complété par une étude de l'impact des ultrasons sur le [MOPyrrro][NTf₂] [10] qui a montré la très grande stabilité de ce liquide ionique. Et pour la première fois, certains paramètres caractéristiques de la sonochimie ont été déterminés afin de mieux comprendre la combinaison puissante que les liquides ioniques et les ultrasons peuvent constituer en synthèse organique verte.

L'efficacité des ultrasons comme technique d'émulsification a été mise en évidence lors de la synthèse one-pot sans catalyseur et sans solvant de nouveaux α -sulfamidophosphonates, dérivés sulfonamides qui possèdent des propriétés intéressantes en tant qu'inhibiteurs de protéase VIH [11]. Un mélange benzaldéhyde, sulfonamide, trialkylphosphite soumis aux ultrasons à une fréquence de 40 kHz conduit en 2 à 3 heures à l' α -sulfamidophosphonate correspondant avec un excellent rendement (figure 5). En l'absence d'ultrasons et au bout de 5 heures d'agitation, la réaction n'a toujours pas eu lieu, mettant en valeur le rôle essentiel des ultrasons. Ces résultats remarquables ont encouragé les auteurs à élargir leur étude à des amines aromatiques primaires et secondaires, aliphatiques cycliques et acycliques.

Outre celui de conduire à d'excellents rendements, cette méthode offre l'avantage d'une procédure expérimentale très simple à mettre en œuvre.

Les ultrasons sont connus pour activer la réactivité des catalyseurs et favoriser le dégazage des solutions. Dans ce contexte, la synthèse *via* une simple métathèse croisée de nucléosides phosphonates acycliques antiviraux conduit à de faibles rendements, en partie à cause de la faible réactivité du catalyseur. Ainsi, l'utilisation des ultrasons lors de la métathèse croisée d'oléfines offre une voie d'accès aisée à ces dérivés alcényles de nucléosides phosphonates trisubstitués [12], *via* l'activation du catalyseur et l'amélioration de la durée de vie de l'espèce active dans le milieu réactionnel.

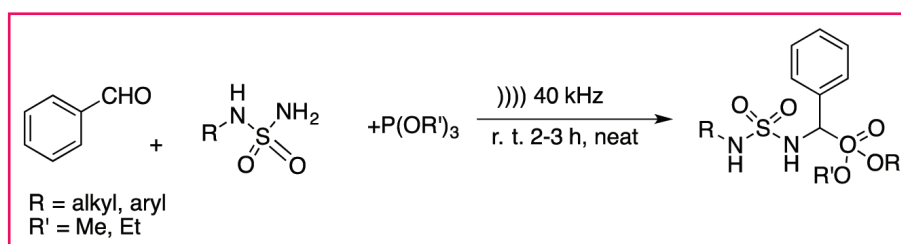
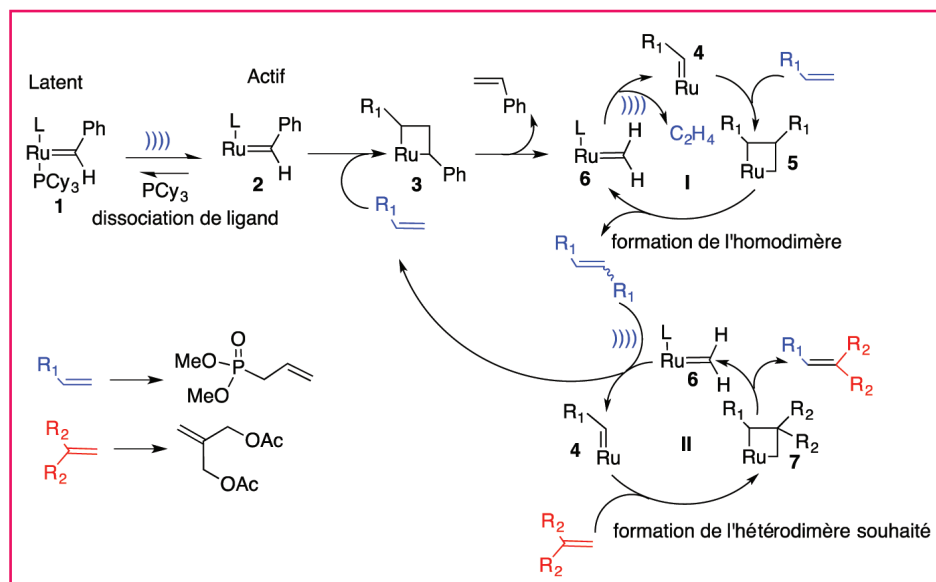


Figure 5 - Synthèse one-pot de sulfonamides sous irradiation ultrasonore (d'après [11]).



Références

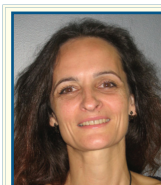
- [1] Tomic S., *Aux origines de la chimie organique : Méthodes et pratiques des pharmaciens et des chimistes (1785-1835)*, Presses Universitaires de Rennes, Carnot, 2011.
- [2] Anastas P.T., Warner J.C., *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, 1998, p. 30.
- [3] Chave T., Navarro N., Nitsche S., Nikitenko S., Mechanism of Pt^{IV} sonochemical reduction in formic acid media and pure water, *Chem. Eur. J.*, 2012, 18, p. 3879.
- [4] Regen S.L., Singh A., Biphasic sonochemistry: convenient generation of dichlorocarbene, *J. Org. Chem.*, 1982, 47, p. 1587.
- [5] Lignier P., Estager J., Kardos N., Gravouil L., Gazza J., Naffrechoux E., Draye M., Swift and efficient sono-hydrolysis of nitriles to carboxylic acids under basic condition: role of the oxide anion radical in the hydrolysis mechanism, *Ultrason. Sonochem.*, 2011, 18, p. 28.
- [6] Napoly F., Kardos N., Jean-Gérard L., Goux-Henry C., Andrioletti B., Draye M., Swift and efficient sono-hydrolysis of lignin into microcapsules for storage and delivery of hydrophobic molecules, *Biomacromolecules*, 2014, 15, p. 1634.
- [7] Tortora M., Cavalieri F., Mosesso P., Ciaffardini F., Melone F., Crestini C., Ultrasound driven assembly of lignin into microcapsules for storage and delivery of hydrophobic molecules, *Biomacromolecules*, 2014, 15, p. 1634.
- [8] Chatel G., Goux-Henry C., Kardos N., Suptil J., Andrioletti B., Draye M., Ultrasound and ionic liquid: an efficient combination to tune the mechanism of alkenes epoxidation, *Ultrason. Sonochem.*, 2012, 19, p. 390.
- [9] Chatel G., Goux-Henry C., Mirabaud A., Rossi T., Kardos N., Andrioletti B., Draye M., $H_2O_2/NaHCO_3$ mediated enantioselective epoxidation of olefins in NTf_2 based ionic liquids and under ultrasound, *J. Catal.*, 2012, 291, p. 127.
- [10] Chatel G., Pflieger R., Naffrechoux E., Nikitenko S.I., Suptil J., Goux-Henry C., Kardos N., Andrioletti B., Draye M., Hydrophobic bis(trifluoromethylsulfonyl)imide based ionic liquids pyrolysis: through the window of the ultrasonic reactor, *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2013, 1(1), p. 137.
- [11] Belhani B., Berredjem M., Le Borgne M., Bouaziz Z., Le Breton J., Aouf N.-E., A one-pot three-component synthesis of novel alpha-sulfamidophosphonates under ultrasound irradiation and catalyst-free conditions, *RCS Advances*, 2015, 5, p. 39324.
- [12] Sari O., Hamada M., Roy V., Nolan S.P., Agrofoglio L.A., The preparation of trisubstituted alkenyl nucleoside phosphonates under ultrasound-assisted olefin cross-metathesis, *Org. Lett.*, 2013, 15, p. 4390.

Figure 6 - Mécanisme catalytique de métathèse croisée sous irradiation ultrasonore (d'après [12]).

Un mécanisme catalytique a d'ailleurs été proposé pour cette métathèse croisée d'oléfines (figure 6) dans lequel un effet de dégazage du mélange réactionnel par les ultrasons permet en plus d'éliminer l'éthylène généré pendant la réaction et ainsi d'éviter la régénération de l'oléfine terminale (cycle I). Cette opération est considérée comme essentielle pour l'obtention de taux de conversions élevés. De plus, les ultrasons permettent à l'homodimère peu réactif de conduire à la formation du produit désiré (cycle II) avec des rendements de l'ordre de 90 %.

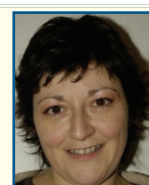
Ces quelques exemples illustrent bien les principaux effets des ultrasons en synthèse organique. Même s'ils sont encore difficiles à analyser d'un point de vue théorique, il est néanmoins possible de les rationaliser en chimie organique. En effet, alors que les cinétiques de certaines réactions sont augmentées sans modification des produits, d'autres s'accompagnent de phénomènes d'inversion qui mettent en évidence le concours de la cavitation acoustique voire même l'intervention de processus de transferts d'électrons.

Les voies de la sonochimie sont prometteuses et en parfaite adéquation avec les objectifs de la chimie verte ; et bien que tous les composés ainsi produits ne soient pas « effervescents », nous espérons vous avoir convaincus que « la sonochimie organique, ça pétile »... de bulles et de perspectives !



M. Draye

Micheline Draye (auteur correspondant) est professeur, et **Nathalie Kardos**, maître de conférences, Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement, Université Savoie Mont Blanc*.



N. Kardos

* Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement, Université Savoie Mont Blanc, Campus scientifique de Savoie Technolac, F-73376 Le Bourget-du-Lac Cedex.
Courriels : micheline.draye@univ-smb.fr ; nathalie.kardos@univ-smb.fr



La SCF et L'Actualité Chimique sur Facebook, vous aimez ?
Parlez-en autour de vous,
et invitez vos amis et collègues à nous rejoindre !

<https://www.facebook.com/SocieteChimiqueFrance>