

Époxydation du limonène

Thèse

Luc Charbonneau

Doctorat en génie chimique Philosophiae Doctor (Ph.D.)

Québec, Canada

© Luc Charbonneau, 2018

Époxydation du limonène

Thèse

Luc Charbonneau

Sous la direction de :

Serge Kaliaguine, directeur de recherche

Résumé

Le limonène a été souligné comme molécule clé pour le développement de polymères biosourcés comme alternative aux monomères classiques provenant de sources pétrolières, mais la polymérisation directe de celui-ci conduit à des plastiques de basse qualité. Cependant, ses produits d'époxydation tels que le 1,2-oxyde de limonène et le dioxyde de limonène sont essentiels pour la production de polycarbonates verts et de polyuréthanes sans l'utilisation d'isocyanate et par conséquent la production de ces deux molécules devient un enjeu majeur. Tout d'abord, l'époxydation du limonène a été effectuée en présence d'un catalyseur au titane de basse coordination supporté sur une silice mésoporeuse de type SBA-16 en présence de TBHP dans le décane comme agent oxydant. La conversion en limonène a été de 80% avec une sélectivité en 1,2-oxyde de limonène de 79% ainsi que de 21% en 8,9-oxyde de limonène après 24 h de temps de réaction. Les conditions réactionnelles ont été optimisées et la réaction doit être effectuée en présence de 300 mg du catalyseur à 75°C dans l'acétonitrile comme solvant avec un rapport molaire TBHP/limonène de 11/6,2.

Toutefois, l'utilisation d'un catalyseur au titane supporté sur une silice mésoporeuse s'est avérée inefficace pour la double époxydation du limonène en dioxyde de limonène. Différentes alternatives ont été considérées afin de produire cette molécule. Une approche relativement verte consiste à effectuer la double époxyadtion dans des conditions semicontinues en employant le DMDO généré in situ par la réaction de l'acétone avec une solution aqueuse d'Oxone[®] à température ambiante. Deux méthodes ont été étudiées et comparées. Tout d'abord la réaction a été effectuée dans un système biphasique conventionnel eausolvant organique à température ambiante. L'acétate d'éthyle a été employé comme phase organique dans cette étude. La conversion obtenue dans ces conditions a été de 95% avec un rendement de 33% pour le dioxyde de limonène. Lorsque cette même réaction a été effectuée en excès d'acétone, la conversion obtenue a été de 100% et un rendement de 97% en dioxyde de limonène en seulement 1,5h. Les conditions de la réaction ont été optimisées. La réaction doit être effectuée avec un débit de solution aqueuse d'Oxone[®] de 4 mL min⁻¹ et un excès stœchiométrique de 33% avec un temps de réaction de 45 min à température ambiante. Le caractère multiphasique de la réaction d'époxydation du limonène entraîne des limitations du transfert de matière du DMDO de la phase aqueuse à la phase acétone. Pour pallier ce problème, les ultrasons ont été employés afin d'accélérer ce processus de transfert de matière et réduire le temps de la réaction. La double époxydation du limonène en présence d'ultrasons avec une puissance nominale de 50W a permis d'obtenir un rendement de 100% en dioxyde de limonène avec un temps de réaction de seulement 4,5 min à température ambiante. À partir de ces résultats, d'autres terpènes ont aussi été époxydés afin de généraliser la technique. Les deux isomères du pinène ont été convertis à 100% en leur époxyde respectif en seulement 4 min. Le farnésol, un tri-alcène, a lui été converti à 100% en tri-époxyde de farnésol en 8 min. Le carvéol, un dérivé du limonène a été converti à 100% après 5 min de temps de réaction. Le rendement en diépoxyde était supérieur à 95%. Les sous-produits de la réaction consistaient aux deux monoépoxydes du carvéol et la présence de carvone a aussi été détectée. Le carvone, un autre dérivé du limonène a lui aussi été converti à 100% après 5 min de temps 5 min de temps 4 min de temps de réaction consistaient aux deux monoépoxydes du carvéol et la présence de carvone a aussi été détectée. Le carvone, un autre dérivé du limonène a lui aussi été converti à 100% après 5 min

Abstract

Limonene has been highlighted as a key molecule for the development of bio-based polymers as an alternative to conventional monomers from petroleum sources, but the direct polymerization of this leads to low quality plastics. However, its epoxidation products such as 1,2-limonene oxide and limonene dioxide are essential to produce green polycarbonates and polyurethanes without the use of isocyanate, therefore the production of these two molecules becomes a major issue. First, the epoxidation of limonene was carried out using low coordination titanium catalyst supported on a SBA-16 mesoporous silica in the presence of TBHP in the decane as oxidizing agent. The conversion to limonene was 80% with a selectivity of 79% 1,2-oxide of limonene and 21% of 8,9-limonene oxide after 24 hours of reaction time. The reaction conditions were optimized, and the reaction should be carried out in the presence of 300 mg of the catalyst at 75 ° C in acetonitrile as solvent with a molar ratio TBHP / limonene of 11 / 6.2.

However, the use of a titanium catalyst supported on a mesoporous silica has proved ineffective for the double epoxidation of limonene to limonene dioxide. Different alternatives have been considered in order to produce this molecule. A relatively green approach is to perform the double epoxydation under semi-continuous conditions using DMDO generated in situ by the reaction of acetone with an aqueous solution of Oxone[®] at room temperature. Two methods have been studied and compared. First, the reaction was carried out in a conventional biphasic water-organic solvent system phase at room temperature. Ethyl acetate was used as the organic phase. The conversion obtained under these conditions was 95% with a yield of 33% for limonene dioxide. When the same reaction was carried out in excess of acetone, the obtained conversion of limonene was 100% leading to 97% of limonene dioxide in only 1.5 hours. The conditions of the reaction have been optimized. The reaction must be carried out with a flow rate of Oxone® aqueous solution of 4 mL min-1 and a stoichiometric excess of 33% with a reaction time of 45 min at room temperature. On the other hand, the multiphasic nature of this reaction causes limitations in the mass transfer of DMDO from the aqueous phase to the acetone phase. Ultrasound has been used to accelerate the mass transfer process of DMDO and thereby reduce the reaction time. The double epoxidation of limonene in the presence of ultrasound with a nominal power of 50W achieved a yield of 100% of limonene dioxide with a reaction time of only 4.5 min at room temperature. From these results, other terpenes have also been epoxidized to generalize the technique. Both isomers of pinene were converted to 100% in their respective epoxide in just 4 min. Farnesol, a trialkene, has been converted to 100% farnesol tri-epoxide in 8 min. Carveol, a derivative of limonene was converted to 100% after 5 min of reaction time. The diepoxide yield was higher than 95%. The by-products of the reaction consisted of both carveol monoepoxide and the presence of carvone was also detected. Carvone, another derivative of limonene, was also converted to 100% after 5 min of reaction time. Only 7,8-epoxide carvone, a monoepoxide, was produced.

Table des matières

Résumé		iii
Abstract		v
Liste des tab	leaux	X
Liste des fig	ures	xi
Liste des scl	némas	xii
Liste des ab	réviations	xiv
Dédicace		XV
Remercieme	ents	xvi
Avant-propo	DS	xviii
1 Introdu	ction	1
1.1 Le	s terpènes	1
1.2 Lir	nonène	7
1.2.1	Production du limonène	7
1.2.2	Applications industrielles du limonène	15
1.3 Po	ymérisation du limonène et des oxydes du limonène	15
1.3.1	Polymérisation du limonène	15
1.3.2	Polymérisation du 1,2-oxyde de limonène et du dioxyde de limonè	ne16
2 Époxyd	ation des oléfines	
2.1 Gé	néralités	
2.1.1	Réactivité des alcènes et des époxydes	
2.1.2	Agents oxydants pour la réaction d'époxydation	25
2.1.3	Solvants	
2.2 Ép	oxydation des oléfines par les peracides	
2.2.1	Époxydation des oléfines par les peracides en phase liquide	
2.2.2	Époxydation des oléfines en présence d'un peracide supporté sur u	ne silice.30
2.2.3	Époxydation du limonène en présence d'un peracide	
2.3 Ré	action de Payne	
2.4 Ré	action d'époxydation en présence de catalyseurs métalliques	
2.4.1	Généralités	
2.4.2	Époxydation en présence de catalyseurs au molybdène	

	2.4.	3 Époxydation en présence de catalyseurs au tungstène	
	2.4.	4 Époxydation au manganèse et catalyseur de Jacobsen-Katsuki	39
	2.5 coordi	Époxydation des alcènes en présence de catalyseurs au titane de basse nation supporté sur une silice	41
	2.5.	1 Comparaison des différents supports de silice	41
	2.5.	2 Méthode de greffage du titane	43
	2.5. une	3 Époxydation du limonène en présence d'un catalyseur au titane support silice	é sur 51
	2.6	Époxydation des oléfines par le diméthyle dioxirane (DMDO)	53
	2.6.	1 DMDO généré in situ	53
	2.6.	2 Solution de DMDO	56
	2.6.	5 Époxidation du limonène par le DMDO	59
3	Réa	ctions chimiques sous ultrasons	60
	3.1	Généralité sur les ultrasons	60
	3.2	Réaction d'époxydation sous ultrasons	65
4	Obj	ectifs	67
5	Mét	hodologie expérimentale	68
	5.1 mésop	Synthèse des catalyseurs au titane de basse coordination supporté sur une sil	lice 68
	5.2	Caractérisation des catalyseurs	69
	5.3	Essais catalytiques	69
	5.3. coor	1 Réactions catalytiques en présence de catalyseurs au titane de basse rdination supporté sur une silice mésoporeuse	69
	5.3.	2 Époxydation du limonène par le DMDO généré in situ	70
	5.4	Caractérisation du milieu réactionnel	71
6	Еро	xidation of limonene over low coordination Ti in Ti- SBA-16	73
	6.1	Résumé	73
	6.2	Abstract	73
	6.3	Introduction	74
	6.4	Experimental	75
	6.5	Results and discussion	77
	6.6	Conclusion	93
7	Cata	alyst free epoxidation of limonene to limonene dioxide	95

	7.1	Résumé	95
	7.2	Abstract	96
	7.3	Introduction	96
	7.4	Experimental section	99
	7.5	Results and discussion	
	7.	5.1 Epoxidation of limonene to limonene dioxide using Ti-SBA-16 as	the catalyst
	7.	5.2 Conventional biphasic reaction and reaction in excess acetone	104
	7.6	Conclusion	111
8 di	U oxira	Itrasonic and catalyst free epoxidation of limonene and other terpenes usi ane in semi-batch conditions	ng dimethyl
	8.1	Résumé	113
	8.2	Abstract	114
	8.3	Introduction	114
	8.4	Material and method	117
	8.5	Results and discussion	119
	8.6	Conclusion	130
9	C	onclusion et travaux futurs	
1()	Annexe	135
11	l	Bibliographie	146

Liste des tableaux

Tableau 1.1 Composition en terpènes de différentes huiles essentielles
Tableau 1.2 Classification des terpènes
Tableau 1.3 Comparaison de différentes zéolithes pour la réaction d'isomérisation de
l'alpha-pinène en phase liquide à 90 °C pour un temps de réaction de 60 min
Tableau 1.4 Effets de la désilicatation de la MCM-22 avec un rapport nominal Si/Al de 40
en fonction de différentes concentrations pour l'isomérisation du pinène à 75 °C 11
Tableau 1.5 Isomérisation du pinène en limonène par une zéolithe bêta-H avant et après
traitement par une solution de NaOH12
Tableau 1.6 Résultats obtenus de l'isomérisation du pinène en limonène en présence de
AlCl ₃ / supporté sur une alumine gamma14
Tableau 1.7 Propriétés du produit de la polymérisation du 1,2-oxyde de limonène avec le
CO ₂ 17
Tableau 1.8 Résultats obtenus pour la polymérisation du trans 1,2-LO avec le CO ₂ pour la
production de polycarbonate du limonène
Tableau 2.1 Liste des différents agents ainsi que le pourcentage d'oxygène actif pour la
réaction d'époxydation
Tableau 2.2 Comparaison de différentes silices mésoporeuses42
Table 6.1 Physical properties of the catalysts
Table 6.2. Relation of solvent dielectric constant with conversion and selectivity
Table 6.3. Comparison of catalysts support in the epoxidation of limonene to limonene
oxide
Table 6.4 Effect of titanium loading on the epoxidation of limonene to 1,2-limonene oxide
Table 6.5. Ratio of Trans/Cis 1,2-limonene Oxide Isomer91
Table 7.1: Epoxidation of limonene by H2O2102
Table 7.2 : Epoxidation of limonene over Ti-SBA-16 104
Table 7.3 Comparison of solvents for the conventional biphasic epoxidation of limonene
Tableau 7.4. Effect of the total amount of Oxone [®] fed to the reactor at constant flowrate 109
Table 8.1 Effect of the total amount of Oxone [®] fed to the reactor at constant flowrate 123
Table 8.2 Epoxidation of natural products using in situ generated DMDO under ultrasound

Liste des figures

Figure 2.1 UV-Vis par réflectance diffuse des catalyseurs au titane de basse coordination supporté sur une SBA-15 par la méthode post-greffage avec différents rapports atomiques
Ti/Si (z)
Figure 2.2 Étude de l'effet du rapport atomique Ti/Si supporté sur une silice de type SBA-
15 pour l'époxydation de 20 mmol de cyclohexène par une solution aqueuse de 4 mmol de
TBHP 70% massique dans l'acétonitrile à 70 °C
Figure 6.1 N ₂ -Sorption isotherms for Ti-SBA-16 catalysts
Figure 6.2 Small angle X-ray diffraction patterns of Ti-SBA-16 catalysts
Figure 6.3 DR-UV of selected Ti-SBA-16 Catalysts
Figure 6.4 Epoxides from the epoxidation of limonene
Figure 6.5. Temperature effect on conversion of limonene and selectivity for 1,2-limonene
oxide using Ti-SBA-16 Ti/Si = 7.3 %, 11 mmol of TBHP, 6 mmol of limonene in
acetonitrile
Figure 6.6 Conversion and selectivity to 1,2-limonene oxide as a function of TBHP initial
content using Ti-SBA-16-(1) Ti/Si = 7.3 %, at 75°C with 6 mmol of limonene in
acetonitrile
Figure 6.7. Conversion of limonene (a) and selectivity to 1,2-limonene oxide (b) upon
repeated catalytic tests
Figure 7.1. Time evolution of the epoxidation of limonene to limonene dioxide in semi-
batch reactor107
Figure 7.2 Effect of flowrate on the epoxidation of limonene to limonene dioxide
Figure 8.1. Effect of flowrate of the aqueous solution of Oxone [®] on the conversion of
limonene and limonene dioxide yield121
Figure 8.2 Stability of sodium bicarbonate as the buffer of the reaction122
Figure 8.3 Time evolution of the conversion of limonene and the yield of limonene dioxide
under conventional agitation and under ultrasound (US) (uncertainty on the conversion and
yields are within 5%)124
Figure 8.4 Time evolution of the conversion of α -pinene and yield of α -pinene oxide
between conventional agitation and under ultrasound (US). (uncertainty on the conversion
and yields are within 5%)

Liste des schémas

Schéma 1.1 Biosynthèse du géranyle phosphate	3
Schéma 1.2 Structure de monoterpènes linéaires	4
Schéma 1.3 Réarrangement intramoléculaire du géranyle diphosphate pour la formation o	de
terpènes monocycliques	4
Schéma 1.4 Monoterpènes cycliques	5
Schéma 1.5 Synthèse des terpènes bicycliques	5
Schéma 1.6 Structure de l'isoprène	6
Schéma 1.7 Structure moléculaire de l'alpha et du bêta pinène	7
Schéma 1.8 R(+)-Limonène et S(-)-Limonène	8
Schéma 1.9 Sites acides de Brönsted et de Lewis pour un aluminosilicate	9
Schéma 1.10 Mécanisme de l'isomérisation du pinène en limonène	.10
Schéma 1.11 Structure moléculaire des différents époxydes du limonène	.16
Schéma 1.12 Polymérisation du 1,2-LO avec un anhydride cyclique	. 19
Schéma 1.13 Structure du dicarbonate de limonène	.20
Schéma 1.14 Polyuréthanes obtenus pour différents rapports molaires diamine- dicarbona	ate
de limonène	.20
Schéma 1.15 Aminoalcool de limonène	.21
Schéma 2.1 Réaction générale pour l'époxydation des oléfines	.22
Schéma 2.2 Vitesse relative de la réactivité des alcènes en présence du m-CPBA comme	
agent époxydant	.22
Schéma 2.3 Comparaisons de l'orientation des groupements alkyles entre un alcène cis et	t
un alcène trans	.23
Schéma 2.4 Résonnance des électrons d'un alcène avec la cétone en position bêta de la	
double liaison	.23
Schéma 2.5 Position des deux insaturations du limonène	.24
Scháma 2 6 Départion de l'auvarture de cuele des ánovudes	24
Schema 2.0 Reaction de l'ouverture de cycle des epoxydes	. 24
Schéma 2.7 Réaction générale d'ouverture du cycle oxyrane de l'oxyde de propylène en	. 24
Schéma 2.7 Réaction générale d'ouverture du cycle oxyrane de l'oxyde de propylène en présence de nucléophiles	. 24
Schéma 2.7 Réaction générale d'ouverture du cycle oxyrane de l'oxyde de propylène en présence de nucléophiles Schéma 2.8 Produits d'oxydation du limonène par le peroxyde d'hydrogène ou un	. 24
Schéma 2.7 Réaction générale d'ouverture du cycle oxyrane de l'oxyde de propylène en présence de nucléophiles Schéma 2.8 Produits d'oxydation du limonène par le peroxyde d'hydrogène ou un hydroperoxyde	. 24 . 25 . 27
Schema 2.0 Reaction de l'ouverture de cycle des epoxydes Schéma 2.7 Réaction générale d'ouverture du cycle oxyrane de l'oxyde de propylène en présence de nucléophiles Schéma 2.8 Produits d'oxydation du limonène par le peroxyde d'hydrogène ou un hydroperoxyde Schéma 2.9 Mécanisme d'époxydation des oléfines par les peracides	. 24 . 25 . 27 . 29
Schema 2.0 Reaction de l'ouverture de cycle des epoxydes Schéma 2.7 Réaction générale d'ouverture du cycle oxyrane de l'oxyde de propylène en présence de nucléophiles Schéma 2.8 Produits d'oxydation du limonène par le peroxyde d'hydrogène ou un hydroperoxyde Schéma 2.9 Mécanisme d'époxydation des oléfines par les peracides Schéma 2.10 Exemple de peracide supporté sur une silice	. 24 . 25 . 27 . 29 . 30
Schéma 2.7 Réaction générale d'ouverture du cycle oxyrane de l'oxyde de propylène en présence de nucléophiles Schéma 2.8 Produits d'oxydation du limonène par le peroxyde d'hydrogène ou un hydroperoxyde Schéma 2.9 Mécanisme d'époxydation des oléfines par les peracides Schéma 2.10 Exemple de peracide supporté sur une silice Schéma 2.11 Réaction de Payne pour l'époxydation des oléfines	. 24 . 25 . 27 . 29 . 30 . 32
Schéma 2.7 Réaction générale d'ouverture du cycle oxyrane de l'oxyde de propylène en présence de nucléophiles Schéma 2.8 Produits d'oxydation du limonène par le peroxyde d'hydrogène ou un hydroperoxyde Schéma 2.9 Mécanisme d'époxydation des oléfines par les peracides Schéma 2.10 Exemple de peracide supporté sur une silice Schéma 2.11 Réaction de Payne pour l'époxydation des oléfines Schéma 2.12 Différents catalyseurs au molybdène pour l'époxydation des oléfines dans d	. 24 . 25 . 27 . 29 . 30 . 32 les
Schema 2.0 Reaction de l'ouverture de cycle des epoxydes Schéma 2.7 Réaction générale d'ouverture du cycle oxyrane de l'oxyde de propylène en présence de nucléophiles Schéma 2.8 Produits d'oxydation du limonène par le peroxyde d'hydrogène ou un hydroperoxyde Schéma 2.9 Mécanisme d'époxydation des oléfines par les peracides Schéma 2.10 Exemple de peracide supporté sur une silice Schéma 2.11 Réaction de Payne pour l'époxydation des oléfines Schéma 2.12 Différents catalyseurs au molybdène pour l'époxydation des oléfines dans c conditions homogènes	. 24 . 25 . 27 . 29 . 30 . 32 les . 36
Schema 2.7 Réaction générale d'ouverture du cycle oxyrane de l'oxyde de propylène en présence de nucléophiles Schéma 2.8 Produits d'oxydation du limonène par le peroxyde d'hydrogène ou un hydroperoxyde Schéma 2.9 Mécanisme d'époxydation des oléfines par les peracides Schéma 2.10 Exemple de peracide supporté sur une silice Schéma 2.11 Réaction de Payne pour l'époxydation des oléfines Schéma 2.12 Différents catalyseurs au molybdène pour l'époxydation des oléfines dans c conditions homogènes	. 24 . 25 . 27 . 29 . 30 . 32 les . 36 . 39
Schéma 2.7 Réaction générale d'ouverture du cycle oxyrane de l'oxyde de propylène en présence de nucléophiles Schéma 2.8 Produits d'oxydation du limonène par le peroxyde d'hydrogène ou un hydroperoxyde Schéma 2.9 Mécanisme d'époxydation des oléfines par les peracides Schéma 2.10 Exemple de peracide supporté sur une silice Schéma 2.11 Réaction de Payne pour l'époxydation des oléfines Schéma 2.12 Différents catalyseurs au molybdène pour l'époxydation des oléfines dans c conditions homogènes Schéma 2.13 Structure du catalyseur de Jacobsen	.24 .25 .27 .29 .30 .32 les .36 .39 .40
Schéma 2.7 Réaction de l'ouverture du cycle des epoxydes	.24 .25 .27 .29 .30 .32 des .36 .39 .40 .43
Schéma 2.7 Réaction de l'ouverture de cycle des epoxydes	.24 .25 .27 .29 .30 .32 les .36 .39 .40 .43

Schéma 2.17 Greffage du Ti(ACAC) ₂ (O-Pr) ₂ sur une SBA-15 en présence du tensioactif 49
Schéma 2.18 Mécanisme réactionnel pour l'époxydation des oléfines en présence de
catalyseur au titane et de H ₂ O ₂ comme agent oxydant
Schéma 2.19 Substrats pouvant être époxydés par le DMDO54
Schéma 2.20 Époxydation des oléfines par le DMDO généré in situ
Schéma 2.21 Dérivé du fructose pour l'époxydation asymétrique des alcènes par la
méthode de Shi
Schéma 2.22 Système discontinu pour la production à grande échelle de la solution de
DMDO isolé
Schéma 2.23 Représentation du procédé continu de BASF pour l'époxydation des oléfines
Schéma 3.1 Fréquences des ondes sonores60
Schéma 3.2 Phénomène de cavitation en présence d'ultrasons
Schéma 3.3 Variation de la pression maximale du liquide en fonction de la fréquence63
Schéma 3.4 Sonde à ultrasons employée pour les réactions chimiques
Schéma 3.5 Géométrie des sondes à ultrasons65
Scheme 6.1 Mechanism of TBHP decomposition
Scheme 6.2 Coordination of a) Methanol with supported titanium on silica according
Corma et al. and b) Proposed coordination structure of acetonitrile with Ti-SBA-1688
Scheme 6.3: Proposed mechanism for the epoxidation of limonene to 1,2-limonene oxide 88
Scheme 7.1. Epoxidation of limonene by DMDO105
Scheme 7.2 Mechanism of epoxidation of limonene to limonene dioxide by DMDO 108
Scheme 8.1 Limonene oxide isomers
Scheme 8.2 Limonene epoxidation process
Scheme 8.3 DMDO decomposition by Oxone [®]
Scheme 8.4 Epoxidation mechanism of limonene to limonene dioxide by DMDO
Scheme 8.5 Epoxidation product of α-pinene
Scheme 8.6 Terpenes and their epoxidation products
Scheme 8.7 Resonance of carvone double bond

Liste des abréviations

- 1,2-LO : 1,2-Oxyde de limonène
- 8,9-LO: 8,9-Oxyde de limonène
- AA : Atomic Absorption

Acétyle-CoA : Acétyle Co-enzyme A

DMDO : Diméthyle dioxirane

DR-UV: Diffuse Reflectance Ultraviolet spectroscopy

LDO : Dioxyde de limonène

m-CPBA : Acide métachloroperbenzoïque

MCM : Mobil Composition of Matter

NLDFT : Théorique de la fonctionnelle de la densité non-linéaire

NMR : Résonnance magnétique nucléaire

PLC : Polycarbonate de limonène

Salen : (6Z)-6-[[2-[[(E)-(6-oxocyclohexa-2,4-dien-1ylidene)methyl]amino]ethylamino]methylidene]cyclohexa-2,4-dien-1-one

SBA: Santa Barbara Amorphous

TS : Titanosilicate

- TBHP: Hydroperoxyde de tert-butyle
- XPS: Spectroscopie de photoélectrons X

ZSM: Zeolite Socony Mobil

Dédicace

À Louise et Jean

Il importe peu de savoir si l'Homme descend du singe, ce qui importe est de ne pas y remonter. **Richard Wagner**

Remerciements

Je tiens d'abord remercier mon directeur de thèse, le Docteur-Professeur Serge Kaliaguine (alias SK), qui tout au long de ce travail m'a supporté, conseillé et formé. Tout au long de ces années auprès de lui j'ai appris une multitude d'aspects sur la catalyse et les procédés industriels. Je lui serai entièrement reconnaissant tout au long de ma carrière. SK a su à travers les années auprès lui imprégner dans mon esprit une multitude de connaissances tant dans le domaine de l'ingénierie que dans les nouvelles techniques en chimie appliquée. Je vais probablement m'ennuyer de nos interminables discussions autour d'une machine à café. Je tiens aussi à remercier Madame Guoying Xu (alias Big Boss) de nous divertir et de toujours prendre bien soin de nous.

Je remercie aussi sincèrement notre vieux chimiste Gilles Lemay. Bien que retraité, Gilles a toujours une pensée positive pour nous. Grâce à ses conseils et sa générosité, j'ai eu la chance de me perfectionner et apprendre beaucoup de techniques de chimie qui me seront d'une grande utilité dans ma carrière.

Je tiens à remercier tous les membres du groupe de recherche de SK. La diversité culturelle de ce laboratoire m'a permis d'agrandir mes horizons et d'apprendre sur les richesses de chacun de leur pays d'origine. Je tiens aussi à remercier tout le département de Génie Chimique de l'Université Laval. Je tiens à remercier nos techniciens Jean-Nicolas Jérôme et Yan pour leur support.

Un petit mot pour remercier mon stagiaire un peu tannant Xavier Foster pour avoir contribué à mes travaux.

Je tiens à remercier tous mes amis qui m'ont soutenu et plus particulièrement Bruno, Julien, Richard, Éric, Gordon, Martin (le main core). Je ne pourrais passer sous silence le support de mon ami de toujours Alexandre Clapin-Pépin. Et enfin, je tiens à remercier ma très colorée famille de m'avoir supporté tout au long de ce doctorat qui lui aussi est tout aussi coloré. Je remercie bien entendu Jean et Louise qui ont su me supporter tout au long de ce doctorat. Je les remercie de leur soutien moral.

Avant-propos

Les travaux de cette thèse ont été majoritairement effectués à l'Université Laval sous la supervision du Pr Serge Kaliaiguine. Cette thèse comprend trois articles qui ont tous été écrits et réalisés par l'auteur de cette thèse. La contribution détaillée des coauteurs est décrite dans les lignes suivantes.

Le premier chapitre de ce document présente la mise en contexte du limonène dans le développement de polymères biosourcés. Le chapitre 2 fait un survol général des différentes techniques d'époxydation des oléfines. De plus, une analyse détaillée des différentes problématiques de cette réaction est résumée dans cette section. Le chapitre 3 introduit les notions importantes pour les ultrasons. Cette technique permet d'accélérer grandement la vitesse d'une réaction chimique.

Le chapitre 4 présente les différents objectifs de cette thèse. La méthodologie expérimentale de cette thèse est décrite en détails dans le chapitre 5.

Le chapitre 6 décrit l'utilisation des catalyseurs au titane de basse coordination supporté sur une silice mésoporeuse de type SBA-16 pour la réaction d'époxydation du limonène. Le travail expérimental de cette section a été réalisé par l'auteur de cette thèse. Les travaux de recherche de cette section ont fait l'objet d'un article scientifique.

Luc Charbonneau and Serge Kaliaguine * Department of Chemical Engineering, Laval University, Quebec, Canada, G1V 0A6 *Applied Catalysis A: General* **2017**, *533*, 1-8.

Le chapitre 7 présente les difficultés de l'utilisation des catalyseurs au titane supportés sur une silice mésoporeuse de type SBA-16 pour la double époxydation du limonène. Une méthode de préparation du dioxyde de limonène en absence de catalyseur a été développée comme alternative. Une grande partie de ce travail a été effectué par l'auteur de cette thèse. Xavier Foster, stagiaire, a contribué par ses propositions ainsi que quelques manipulations au travail de ce chapitre. L'optimisation des conditions réactionnelles présentée dans ce chapitre a été effectuée conjointement par l'auteur de cette thèse ainsi par Xavier Foster. Le Pr Dongyuan Zhao de l'Université Fudan a contribué par ses propositions au succès de cette méthode. Les résultats de cette étude ont été publié dans ACS Sustainable Chemistry and Engineering. Les coauteurs sont Xavier Foster et le Pr Dongyuan Zhao.

Luc Charbonneau^a, Xavier Foster^a, Dongyuan Zhao^b and Serge Kaliaguine^a

a: Department of Chemical Engineering, Laval University, 1065 de la Medecine Avenue, Quebec City, Quebec Canada, G1V 0A6

b: Department of Chemistry and Advanced Materials Laboratory, Fudan University, Shanghai 20043, People's Republic of China

ACS Sustainable Chemistry & Engineering 2018, 6, 5115-5121

Le chapitre 8 introduit une méthode d'agitation hautement efficace afin d'accélérer la vitesse de la réaction d'époxydation du limonène par l'utilisation des ultrasons. La contribution de Xavier Foster est à souligner dans cette partie. Ce dernier a contribué à des études préliminaires ainsi qu'au développement d'une méthode de préparation du dioxyde de limonène en présence des ultrasons. Les résultats présentés dans ce chapitre ont été publiés dans ACS Sustainable Chemistry and Engineering.

Luc Charbonneau, Xavier Foster and Serge Kaliaguine

Department of Chemical Engineering, Laval University, 1065 Medecine Avenue, Quebec City, Quebec Canada, G1V 0A6

ACS Sustainable Chemistry & Engineering 2018, 6, 12224-12231.

Le chapitre 9 présente une conclusion générale des travaux de recherche effectués. Les perspectives et travaux futurs de ce projet sont aussi présentés dans cette section.

1 Introduction

1.1 Les terpènes

En ce début de 21^e siècle, l'industrie des polymères fait face à un défi de taille : trouver une alternative durable et renouvelable aux plastiques fabriqués à partir de monomères provenant de sources pétrolières. Sur les 300 Mt de plastiques produits dans le monde chaque année, la contribution des polymères biosourcés représente seulement 1%.^{1, 2} Les principales raisons de l'absence de polymères fabriqués à partir de composés provenant de la biomasse sur le marché commercial sont leur coût élevé de production et leurs propriétés inférieures à celles de leurs équivalents pétrochimiques.^{3, 4} Cependant, la recherche dans ce domaine est en pleine émergence et fait l'objet de nombreuses revues de la littérature scientifique.⁴⁻¹⁰ La substitution des polymères conventionnels par des biopolymères conduira à des contributions importantes qui auront pour impact de réduire notre dépendance aux énergies fossiles non renouvelables et un impact positif sur la réduction des émissions de CO₂ dans l'atmosphère.¹¹

Les scientifiques ont identifié différentes sources naturelles pour le développement des nouveaux biomonomères et celles-ci sont actuellement classifiées en quatre grandes catégories ^{4, 6, 8, 10} :

- Composés riches en oxygène (acides carboxyliques, furanes, polyols)
- Composés hydrocarbonés (isoprène, éthylène, propène, butène)
- Composés non-hydrocarbonés (CO₂)
- Composés riches en hydrocarbure (acides gras, huiles végétales, terpènes)

Les terpènes sont des composés riches en hydrocarbure et ces derniers ont suscité l'intérêt des chercheurs puisqu'ils se retrouvent en abondance dans une multitude de plantes et de différents végétaux.^{4, 6-8} Ces molécules d'origines naturelles sont une composante majeure des huiles essentielles et de la résine de pin ou de conifères, cette dernière étant extraite pour

la production de la térébenthine. Le Tableau 1.1 présente certaines de ces huiles essentielles ainsi que leur composition chimique en terpènes.

essential oil	botanical name	main constituents
essential oil	botanical name	main constituents
turpentine	Pinus spp.	terpenes (pinenes, camphene)
coriander	Coriandrum sativum	linalool (65/80%)
otto of rose	Rosa spp.	geraniol, citronellol (>70%)
geranium	Pelargonium spp.	geraniol, citronellol
lemon	Citrus limon	limonene (90%)
lemon grass	Cymbopogon spp.	citral, citronellal (75/85%)
citron scented, eucalyptus	Eucalyptus citriodora	citronellal (~70%)
spearmint	Mentha spicata and Mentha cardiaca	carvone (55/70%)
peppermint	Mentha piperita	menthol (45%)
continental lavender	Lavandula officinalis	linalool, linalyl acetate (much), ethyl pentyl ketone
cinnamon bark	Cinnamomum verum Presl.	cinnamic aldehyde (60/75%)
cassia	Cinnamomum cassia	cinnamic aldehyde (80%)
cinnamon leaf Presl.	Cinnamomum verum	eugenol (up to 80%)

Tableau 1.1 Composition en terpènes de différentes huiles essentielles ¹⁰

Les terpènes sont produits naturellement par voie enzymatique dont la première étape synthétique consiste à effectuer la bio-condensation de Claisen de deux molécules d'acétyl-CoA (C₂), forme active de l'acide acétique, pour produire l'acétoacétyle-CoA (C₄). L'acétoacétyle-CoA peut par la suite effectuer une réaction aldol avec une autre molécule d'acétyle-CoA produisant le β -hydroxy- β -méthyle-glutaryle-CoA. Le β -hydroxy- β -méthyle-glutaryle-CoA est par la suite réduit en présence de NADH,H+ conduisant à la formation de l'acide mévalonique (C₆). Les différentes étapes de la synthèse enzymatique des terpènes sont résumées sur le Schéma 1.1.¹²



Schéma 1.1 Biosynthèse du géranyle phosphate¹²

Le processus de la biosynthèse des terpènes se poursuit par la réaction de la fonction alcool de l'acide mévalonique avec l'adénosine triphosphate (ATP) produisant l'acide mévalonique diphosphate. Le mélavonique diphosphate subit successivement une décarboxylation ainsi qu'une déshydratation formant l'isopentyle-pyrophospate (IPP, C₅), la forme activée de l'isoprène. L'IPP en présence d'un enzyme de type isomérase produit le γ , γ -diméthylalyl pyrophosphate (2IP, C₅). Ce n'est que lorsque l'IPP réagit avec le 2IP que le géranyle diphosphate (GPP, C₁₀) est produit. Le GPP est le précurseur de tous les monoterpènes.¹² La réaction d'hydrolyse du GPP conduit à la formation du géraniol et du linalol tandis que la réaction de déshydrogénation de cette même molécule résulte en la formation du myrcène et du β -ocimène, résumé sur le Schéma 1.2.¹²



Schéma 1.2 Structure de monoterpènes linéaires

Les monoterpènes cycliques sont produits à partir du géranyle pyrophosphate par une attaque nucléophile intramoléculaire d'une des doubles liaisons sur le carbone possédant le groupement OPP dont le mécanisme est présenté sur le Schéma 1.3.¹³



Schéma 1.3 Cyclisation intramoléculaire du géranyle diphosphate pour la formation de terpènes monocycliques

Cette cyclisation nécessite la proximité de la double liaison avec le carbone possédant le groupement OPP pour que l'attaque nucléophile soit effective. Le produit de cette réaction conduit à la formation du cation α -terpényle. Le limonène ainsi que d'autres monoterpènes monocycliques sont produits par la déshydrogénation du cation α -terpényle résumée sur le Schéma 1.4¹⁴



Schéma 1.4 Monoterpènes cycliques

Lorsque le cation α -terpényl subit une hydrolyse, le produit de cette réaction conduit à la formation du terpinéol.

Les monoterpènes bicycliques sont produits par un deuxième processus de cyclisation intramoléculaire par la réaction nucléophile des électrons de la double liaison du cation α -terpényl vers le carbocation dont le mécanisme est figuré sur le Schéma 1.5^{14}



Schéma 1.5 Synthèse des terpènes bicycliques

La réaction de bicyclisation intramoléculaire se termine par une réaction de déshydrogénation produisant ainsi les pinènes ou le camphène.¹⁴

Lors de la biosynthèse des terpènes, l'IPP peut lui aussi subir une déshydrogénation et ainsi être converti en isoprène, l'unité de base de tous les terpènes dont la structure moléculaire est représentée sur le Schéma 1.6.¹⁴

Schéma 1.6 Structure de l'isoprène

La classification des terpènes est basée sur le nombre d'unités d'isoprène qui les compose, dont chacune des différentes catégories est présentée dans le Tableau 1.2

Tableau 1.2 Classification des terpènes ¹⁴

Catágoria	Nombre d'unités	Formule moléculaire	Examples
Categorie	d'isoprène	brute	Exemples
Hémiterpène	1	C_5H_8	Isoprène
Monoterpène	2	$C_{10}H_{16}$	Limonène
Sesquiterpène	3	$C_{15}H_{24}$	Farnésène
Diterpène	4	$C_{20}H_{32}$	Cembrène A
Sesterterpène	5	$C_{25}H_{40}$	Génerylfarnésol
Triterpène	6	$C_{30}H_{48}$	Squalène
Sesquarterpène	7	C35H56	Tétrapérylcurcumène
Tétraterpène	8	$C_{40}H_{64}$	β-carotène
Polyterpène	n>8	-	-

Les monoterpènes sont composés de deux unités d'isoprène et ils sont par la suite reclassifiés en sous-catégories selon leur structure moléculaire, soit :

- Linéaire : Géraniol, Linalol
- Monocyclique : Limonène, Terpinène
- Bicyclique : Pinène, Camphène
- Tricyclique : Tricyclène

Le pinène est un monoterpène bicyclique et ce dernier est le plus abondant dans la nature et se présente sous la forme de deux isomères différents, soit l' α et le β -pinène dont les structures moléculaires respectives sont représentées sur le Schéma 1.7.⁸



Schéma 1.7 Structure moléculaire de l'alpha et du bêta pinène

La production mondiale conjointe de ces deux isomères atteignait 330 kt par année en 2015. Les deux isomères du pinène sont principalement employés dans l'industrie de la parfumerie et des fragrances.¹⁵ L'un des monoterpènes les plus connus est sans nul doute le limonène, dont l'odeur caractéristique d'orange en fait un élément important dans le domaine de la parfumerie. Depuis ces dernières années, le limonène a été identifié par la communauté scientifique comme une molécule plateforme de la chimie verte.^{16, 17}

1.2 Limonène

1.2.1 Production du limonène

Le limonène est un monoterpène monocyclique et l'une des composantes majeures de la pelure des oranges ainsi que de plusieurs agrumes. ¹⁷⁻¹⁹ Il existe dans la nature deux stéréoisomères du limonène soit le R(+)-limonène et le S(-)-limonène, présentés sur le Schéma 1.8.



R(+)-Limonène S(-)-Limonène

Schéma 1.8 R(+)-Limonène et S(-)-Limonène

Le R(+)-limonène constitue près de 90% de l'huile d'orange dont il est extrait par centrifugation ou hydrodistillation.^{16, 17, 20} Cette huile est produite à partir de la pelure de l'agrume dont les producteurs de jus d'orange jettent plus de 4 Mt par année. La production mondiale en limonène est passée de 50 kt dans les années 1990 à plus 90 kt en 2015. ^{15, 19} Cette production, puisqu'elle provient de la pelure, n'entre pas en conflit avec la production du jus. Ceci est un avantage clair comparativement à la production de plastiques produits à partir d'amidon, tels que les polyacides lactiques qui proviennent de la production du maïs, ce dernier faisant partie intégrante de la production alimentaire de plusieurs pays dans le monde.²¹

Toutefois, la production mondiale du limonène est présentement menacée par l'apparition d'un parasite qui cause des dommages considérables dans les orangeraies, plus particulièrement celles de Floride. Ce parasite, le *Citrus Huanglongbing* ou communément appelé « greening », rend les fruits amers et les fait tomber de l'oranger avant que ceux-ci ne viennent à mûrir.²² Cette situation vient menacer la production mondiale à un point tel que le prix du limonène sur les marchés mondiaux atteignait un prix record de 9,45\$/kg en 2017. ^{16, 17} Pour pallier les problèmes causés par le *Citrus Huanglongbing*, il est important de trouver de nouvelles avenues afin de maintenir une production mondiale constante et régulière. Il est possible de produite le limonène synthétiquement par l'isomérisation de l' α ou du β -pinène en présence d'un catalyseur.²³ En général, le type de catalyseur employé pour l'isomérisation des deux isomères du pinène est une zéolithe.^{15, 24-32}

Les zéolithes sont des aluminosilicates microporeuses dont la formule chimique générale est $Si_xAl_yO_z$ ³³. Les zéolithes sont employées dans une vaste gamme d'applications industrielles telles que la séparation de gaz et de liquides, de supports pour la synthèse de catalyseurs, d'agent de séchage, ou comme catalyseurs dans les procédés de craquage et d'isomérisation. Une particularité des aluminosilicates est la présence de deux différents sites actifs acides, soient le site de Brönsted et le site de Lewis représentés sur le Schéma 1.9.



Schéma 1.9 Sites acides de Brönsted et de Lewis pour un aluminosilicate

Le site acide de Brönsted peut transférer un proton provenant d'un hydroxyde (OH) situé à la surface de la zéolithe lié soit à un silicium ou un aluminium à l'oléfine. Les sites acides de Lewis d'une zéolithe sont localisés à la surface externe des particules. Ils peuvent être situés sur un atome d'aluminium qui possèdent une case atomique vide et peuvent donc accepter des électrons d'une oléfine. Les sites acides de Brönsted (OH de surface) peuvent aussi subir un échange ionique avec un contre-ion chargé positivement comme le sodium, potassium ou le césium. Ces ions positifs contribuent aussi à la force acide de Lewis de la zéolithe.

Des scientifiques ont proposé un mécanisme réactionnel de l'isomérisation de l' α -pinène en limonène en présence d'une zéolithe comme catalyseur.^{15, 28} La première étape de l'isomérisation de l' α -pinène en limonène en présence d'une zéolithe comme catalyseur consiste à la formation d'un carbocation, le cation p-menthényle, par l'addition d'un H⁺

provenant d'un site acide de Brönsted sur le carbone de la double liaison. Suivant la formation du cation p-menthényle, une déshydrogénation se produit conduisant à la formation du limonène. Le mécanisme réactionnel proposé pour cette réaction d'isomérisation du pinène est résumé sur le Schéma 1.10.



Schéma 1.10 Mécanisme de l'isomérisation du pinène en limonène²⁹

Le produit secondaire majoritaire lors de l'isomérisation du pinène est le camphène, un monoterpène bicyclique dont la structure moléculaire est similaire à celle du pinène. En outre, le limonène peut lui aussi subir une isomérisation conduisant à la formation du terpilonène ainsi que des deux isomères du terpinène et le p-cymène. Le mécanisme présenté sur le Schéma 1.10 reste encore débattu, puisque peu d'informations sont connues concernant le processus de déshydrogénation conduisant à la formation du limonène ainsi que sur l'implication du site acide de Lewis dans cette réaction. Il est à noter que lorsque le β -pinène est le réactif de départ, celui-ci est immédiatement isomérisé en α -pinène en présence de la zéolithe puis converti en limonène.¹⁵

Une comparaison de différentes zéolites a été effectuée pour l'isomérisation en phase liquide de l'α-pinène en limonène. Les différentes zéolithes furent la ZSM-5, la ZSM-12 et la MCM-22 toutes avec un rapport atomique Si/Al de 40 et dont les résultats sont résumés dans le Tableau 1.3.

-		Conversion α-pinène	Sélectivité	Rendement	
	Zéolithe	(%)	(%)	(%)	
	ZSM-5	10	34	3.4	
	ZSM-12	7	25	1.7	
	MCM-22	77	50	35	

Tableau 1.3 Comparaison de différentes zéolithes pour la réaction d'isomérisation de l'alphapinène en phase liquide à 90°C pour un temps de réaction de 60 min ²⁸

Basée sur les résultats présentés dans le Tableau 1.3, la MCM-22 s'est avérée le meilleur catalyseur pour l'isomérisation de l' α -pinène en limonène. Ce matériau a permis d'obtenir une conversion de 77% de l' α -pinène et un rendement de 35% en limonène.²⁸ De plus, une étude de l'effet de la désilication de la zéolithe MCM-22 par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium avec différentes concentrations a été effectuée pour la réaction d'isomérisation du pinène et les résultats sont résumés dans le Tableau 1.4.²⁸

Tableau 1.4 Effets de la désilicatation de la MCM-22 avec un rapport nominal Si/Al de 40en fonction de différentes concentrations pour l'isomérisation du pinène à $75^{\circ}C^{28}$

Concentration NaOH (M)	Conversion α-pinène (%)	Sélectivité Limonène (%)	Rendement (%)
0	77	45	34.6
0.05	37	47	17.4
0.1	59	47	27.7
1.0	47	48	22.6

Les résultats du Tableau 1.4 démontrent que lors de la réaction d'isomérisation seule la conversion de l' α -pinène est affectée alors que la sélectivité en limonène est maintenue. Mokrzycki et al. ont peu discuté de cette situation et n'ont proposé aucune hypothèse. Ces derniers ont observé que le traitement au NaOH affectait l'activité catalytique de la MCM-22 tout en maintenant la cristallinité de la structure de cette zéolithe. Cependant, les auteurs n'ont effectué aucune analyse approfondie concernant les propriétés acides du matériau tant avant qu'après le traitement par la solution de NaOH. Il est fort probable que le traitement par une solution d'hydroxyde de sodium ait réduit le nombre de sites acides de Brönsted nécessaire à la formation du cation p-menthényle.

La zéolithe bêta-H a elle aussi été étudiée pour l'isomérisation pinène en limonène, les résultats obtenus pour cette réaction sont présentés dans le Tableau 1.5.

Tableau 1.5 Isomérisation du pinène en limonène par une zéolithe bêta-H avant et aprèstraitement par une solution de NaOH 25

	Downort	Conversion	Sélectivité	Rendement	
Zéolithe	Si/Al	α-pinène	limonène	limonène	
		(%)	(%)	(%)	
Zéolithe bêta-H	14.5	19,6	38,2	7,45	
Zéolithe bêta-H traité ^b	11	72,7	36,5	26,5	
Conditions réactionnelles : 2 mL de l'alpha-pinène, 100 mg de catalyseur, 70°C, temps de réaction 30 min					
b: traitement de la zéolithe par une solution d'hydroxyde de sodium aqueuse de 0,1 M					

Le traitement de la zéolithe- β par une solution d'hydroxyde de sodium a permis d'obtenir une augmentation considérable de la conversion qui est passée de 19,9% à 72,7%. La sélectivité fut légèrement affectée passant de 38,2% à 36,5%. Il est possible d'observer dans cet exemple que le traitement par une solution de NaOH a permis d'augmenter la réactivité de la zéolithe- β . Il est difficile à partir de ces deux exemples de tirer une conclusion claire de l'effet du traitement par une solution d'hydroxyde de sodium puisqu'ils sont en contradiction. Il serait nécessaire de comparer les deux zéolithes avec le même rapport Si/Al afin d'obtenir une meilleure compréhension de l'effet de la désilication.

L'isomérisation des deux isomères du pinène a aussi été effectuée en présence d'une zéolithe 13X sous la forme sodium, dont la formule moléculaire correspondait à Na₈₆(AlO₂)₈₆(SiO₂)₁₀₆·267H₂O.^{34, 35} Les isomères du pinène ont tous les deux été convertis à plus de 95% avec un rendement de 65% en limonène. Les sous-produits de la réaction furent seulement le camphène et le terpilonène. Il n'y a donc pas de différence significative entre la réactivité de l' α et le β -pinène lors de l'isomérisation. Les résultats obtenus avec la zéolithe 13X pour l'isomérisation du pinène en phase liquide sont très encourageants. Néanmoins, aucune information concernant la caractérisation du matériau n'a été publiée. Il est donc impossible de connaître la surface spécifique, la dimension des pores, la proportion des sites acides de Brönsted et de Lewis ainsi que la force acide de ce matériau.

Il est possible, selon les travaux présentés dans cette section, d'obtenir d'excellentes conversions des pinènes et un très bon rendement en limonène. La force acide des catalyseurs zéolithiques est un élément important à bien maîtriser puisqu'elle est en corrélation avec leur activité catalytique. ³⁶ Des études systématiques des effets des sites acides de Brönsted et de Lewis sont donc nécessaires afin d'obtenir une meilleure compréhension du mécanisme réactionnel impliqué et ainsi être en mesure de pouvoir développer un catalyseur efficace et sélectif pour la transformation des deux isomères pinènes en limonène. Toutefois, la force acide ainsi que la proportion des sites acides de Brönsted et de Lewis ne sont pas les seuls facteurs à considérer. D'autres paramètres tels que le rapport Si/Al, la taille des pores, la structure de la zéolithe (zéolithe X ou Y par exemple) ainsi que l'effet d'un traitement par solution d'hydroxyde de sodium ou d'un échange ionique avec le sodium sont aussi d'autres paramètres importants qui devront être étudiés en détails pour la conception d'un catalyseur d'isomérisation ainsi qu'un procédé industriel.

L'isomérisation du pinène en limonène a pu être aussi effectuée avec d'autres types catalyseurs tel que le trichlorure d'aluminium, un acide de Lewis fort, supporté sur une silice ainsi que sur une γ -alumine. Le trichlorure d'aluminium supporté sur une γ -alumine a permis d'obtenir des meilleures conversions que sur un support de silice et les résultats sont présentés au Tableau 1.6.

		• •		•			
Entry	Reaction time	Reaction temperature	Conversion	Selectivity (%)			
	(min)	(°C)	(%)	Camphene	Limonene	Terpinolene	Others
1	30	30	80.6	41.2	53.9	1.4	3.5
2	30	40	96.4	40.6	52.7	1.7	5.0
3	30	45	100.0	40.6	52.5	1.8	5.1
4	60	30	95.5	41.6	51.3	1.5	5.6

Tableau 1.6 Résultats obtenus de l'isomérisation du pinène en limonène en présence de $AlCl_3/\gamma-Al_2O_3$ supporté sur une alumine gamma³⁷

Le complexe AlCl₃ supporté sur une γ -alumine a permis, dans des conditions de réaction relativement douces, de convertir à 100% le pinène en 30 min avec une sélectivité de 52,5% en limonène. En général, les γ -alumines possèdent peu de sites acides de Bronsted et donc le cation p-menthényle devrait être formé par un site acide de Lewis.

En outre, l'isomérisation de l'α-pinène en limonène peut être effectuée en présence d'autres types de catalyseurs tels que le titane de basse coordination supporté sur une silice mésoporeuse ou par des hétéropolyacides à base de tungstène supporté sur une silice.³⁸⁻⁴¹ Finalement, des chercheurs ont réussi à transformer le glucose en limonène par voie enzymatique. Cette technique novatrice nécessite la présence de 27 différentes enzymes afin de produire le monoterpène désiré.⁴² L'isomérisation du pinène en présence de catalyseurs acides ainsi que la conversion du glucose à l'aide d'enzymes sont toutes des alternatives qui non seulement permettront de contrer la menace provenant du *Citrus Huanglongbing*, mais aussi pourrait accroître la production mondiale au-delà des 90 kt par an actuels.

1.2.2 Applications industrielles du limonène

Les applications du limonène ont surtout été limitées à l'industrie des fragrances et des parfums. Cependant, au cours des dernières années, le limonène est devenu une molécule d'importance puisqu'il peut être employé comme solvant vert et ainsi remplacer des solvants toxiques tels que le toluène et l'hexane ou les solvants halogénés.^{17, 43} En outre, le véritable potentiel du limonène réside dans ses deux doubles liaisons pouvant être chimiquement modifiées. Une vaste étude sur les différentes transformations possibles du limonène a été publiée par Thomas et Bessière démontrant la grande versatilité de cette molécule qui peut être utilisée comme substrat pour des réactions d'hydrogénation, d'halogénation, d'hydroformylation et bien sûr d'époxydation.¹⁹ Les différentes techniques d'époxydation seront présentées au Chapitre 2. Le limonène ainsi que ses époxydes ont été soulignés comme molécules d'importance dans le développement de biopolymères.

1.3 Polymérisation du limonène et des oxydes du limonène

1.3.1 Polymérisation du limonène

La polymérisation directe du limonène a été effectuée pour la première fois dans les années 1950 par Roberts et Day en employant les conditions de Friedel-Craft utilisant différents acides de Lewis comme catalyseurs. Les premières tentatives ont conduit à la formation d'un polymère de faible poids moléculaire et dont les propriétés étaient peu intéressantes.⁴⁴ Burn et al. ont étudié la polymérisation cationique du limonène en utilisant le trichlorure d'aluminium (AlCl₃) et ces derniers ont eux aussi obtenu un polymère de faible masse moléculaire de seulement environ 0,5 kDa.⁴⁵

Satho et al. ont réussi à effectuer la copolymérisation radicalaire du limonène en présence de maléimide. Lorsque cette polymérisation est effectuée dans le fluoro-alcool comme solvant, la réaction est spontanée conduisant à la formation d'un polymère de rapport 1:2 limonène-maléimide.⁴⁶ Ce matériau possède une structure moléculaire régulière ainsi que de bonnes

propriétés thermiques. Toutefois, ce polymère n'est composé que de seulement un tiers du limonène.⁴⁶

La polymérisation directe du limonène a pu aussi être effectuée avec le peroxyde de benzoyle comme initiateur radicalaire à 85°C en employant le xylène comme solvant. Le polymère obtenu possède une masse moléculaire d'environ 43 kDa ainsi qu'une température de transition vitreuse d'environ 112°C.⁴⁷ Cependant, la conversion du limonène reste très faible, en dessous des 10% et des recherches approfondies sont effectuées afin d'en augmenter la conversion. ⁴⁷

1.3.2 Polymérisation du 1,2-oxyde de limonène et du dioxyde de limonène

L'époxydation du limonène conduit à la formation de 3 différents produits soit le 1,2-oxyde de limonène, le 8,9-oxyde de limonène et finalement le dioxyde de limonène dont les structures moléculaires sont représentées sur le Schéma 1.11.



Schéma 1.11 Structure moléculaire des différents époxydes du limonène

Poland et Darensbourg ont souligné non seulement l'intérêt, mais l'importance d'utiliser des époxydes provenant de la biomasse pour le développement de nouveaux polycarbonates verts. Ces nouveaux polycarbonates sont produits par la polymérisation d'un époxyde avec du CO₂ en présence d'un catalyseur métallique.⁵ Cette méthode de préparation des polycarbonates est une excellente technique de valorisation du CO₂ non plus comme déchet, mais comme réactif.⁴⁸
En 2004, Byrne et al. ont réussi pour la première fois à produire un polycarbonate linéaire par la réaction du 1-2-LO avec du CO_2 en utilisant un complexe organométallique de zinc, le β -diimidate de zinc, comme catalyseur.⁴⁹ Toutefois, la conversion du limonène n'était que de 15% seulement, conduisant à la formation d'un polycarbonate de faible masse moléculaire n'excédant pas les 9,3 kDa. Les propriétés de ces polymères sont présentées dans le Tableau 1.7.

Tableau 1.7 Propriétés du produit de la polymérisation du 1,2-oxyde de limonène avec le CO_2 ⁴⁹

entry	<i>Т</i> (°С)	P _{CO2} (psi)	TOF⁵ (h⁻¹)	Mn ^c (kg/mol)	M _e /M _n c	% trans in copolymer
1°	50	100	1	4.5	1.34	86.9
2	35	100	33	6.9	1.24	96.8
3	25	100	32	9.3	1.13	98.3
4	10	100	4	ND	ND	ND
5	0	100	0	ND	ND	ND
6	25	50	17	4.0	1.14	98.4
7	25	250	28	6.2	1.12	98.6
8	25	400	27	6.0	1.12	98.5
9	25	550	21	4.5	1.14	98.7
10	25	700	16	3.7	1.13	99.1

^{*a*} Conditions: 0.4 mol % **2**, la:lb = 1.2:1, 2 h. ^{*b*} TOF (turnover frequency) = mol LO·mol Zn⁻¹·h⁻¹, determined by ¹H NMR spectroscopy. ^{*c*} Determined by gel permeation chromatography (GPC). ^{*d*} Determined by ¹H NMR spectroscopy; see Supporting Information. ^{*e*} Time = 24 h. ^{*f*} Not determined; polymer not recoverable.

Bien que ce polymère soit de basse masse moléculaire, il présente une faible polydispersité. En outre, il a été observé que des deux isomères du 1,2-LO, c'est-à-dire les isomères cis et trans, seul l'isomère trans du 1,2-LO était réactif lors de la polymérisation. Une séparation des deux isomères du 1,2-LO peut être effectuée après la synthèse.⁵⁰ Cette méthode consiste à faire réagir le 1,2-LO (50 :50, cis/trans) en présence de pyrazole et d'eau. Ce mélange est par la suite purifié par différentes étapes d'extraction liquide-liquide et de cristallisation afin d'obtenir un liquide ne contenant que le trans 1,2-LO.⁵⁰ Cependant, cette méthode de séparation peut être coûteuse et laborieuse à l'échelle industrielle. Pour pallier à ce problème,

Hauenstein et al. ont mis au point une méthode de synthèse du trans 1,2 LO et ces derniers ont pu obtenir un rendement de 85% du 1,2-trans-oxyde de limonène. Le trans 1,2-LO est polymérisé par la suite avec du CO_2 en présence du même catalyseur que celui employé par Byrne et al. Les propriétés du polymère sont présentées dans le Tableau 1.8

Tableau 1.8 Résultats obtenus pour la polymérisation du trans 1,2-LO avec le CO_2 pour la production de polycarbonate du limonène. ⁵¹

Entry	Treatment	[<i>trans</i> - LO]/[cat]	Conv. ^a [%]	M _{n,calc.} [kDa]	$M_{n,GPC}^{\ b}$ [kDa]	D^b
1	NaH	450	98	88.2	17.1	1.13
2	NaH	250	98	49.0	16.5	1.12
3	NaH	120	95	23.5	11.9	1.16
4	NaH/MeI	470	85	92.2	108.6	1.13
5	NaH/MeI	360	98	70.6	88.6	1.19
6	NaH/MeI	190	93	37.2	56.2	1.13
7	NaH/MeI	120	93	23.5	32.6	1.15
8	NaH/MeI	80	98	15.7	25.4	1,17

^{*a*} Conversion relative to *trans*-LO in mixture. ^{*b*} Molecular weights and dispersities were determined by CHCl₃ GPC calibrated with polystyrene standards.

Hauestein et al. ont réussi à obtenir un polycarbonate de limonène (PLC) de haute masse moléculaire atteignant les 108,6 kDa avec une très bonne polydispersité de 1,13. La polymérisation du 1,2-LO en présence de CO_2 est une alternative à la production de polycarbonates traditionnels qui généralement nécessite la présence du bisphénol A et d'un phosgène. De plus, la production du PLC est une excellente façon de valoriser le CO_2 , non plus considéré comme un déchet, mais comme monomère essentiel dans la production de polycarbonates. Ce nouveau biopolymère, bien qu'amorphe, possède d'excellentes propriétés optiques avec une transmission de la lumière de plus de 95% pour un film d'épaisseur de 260 μ m.⁵¹ Outre sa haute transparence à la lumière, le polycarbonate de limonène présente une excellente perméabilité aux gaz tels que le CO_2 et l'oxygène. Il est dix fois plus perméable aux gaz que les polycarbonates faits à partir du bisphénol A et mille fois plus perméable que le poly (méthacrylate de méthyle), ces deux matériaux étant utilisés comme substituts du verre lors de la conception de vitres. Le PLC peut être employé comme matériau dans les maisons ou dans les serres, où la perméabilité aux gaz est désirée. Finalement, le polycarbonate de limonène possède une bonne résistance à la biodégradation qui est restée inchangée lorsque celui-ci a été placé dans un composte actif pendant 60 jours à 60°C.⁵²

Des polyesters d'origine naturelle (Schéma 1.12) peuvent être aussi produits par la réaction de polymérisation du 1,2-LO avec un anhydride cyclique en présence du même catalyseur que celui employé pour la production de polycarbonate de limonène.⁵³



Schéma 1.12 Polymérisation du 1,2-LO avec un anhydride cyclique⁵³

Le dioxyde de limonène (LDO), le produit de la double époxydation du limonène, est employé comme agent de réticulation ou comme monomère biosourcé dans le développement de nouvelles résines époxy. Cependant, similaire au 1,2-LO, seul l'isomère trans du LDO est réactif lors de la réaction de polymérisation dans le développement des résines époxy.⁵⁴ Des recherches dans le domaine de la séparation chimique sont donc nécessaires pour isoler l'isomère trans du LDO. Toutefois, le LDO peut servir d'intermédiaire dans le développement de nouveaux biomonomères. Bahr et al. ont réussi à développer le dicarbonate de limonène (Schéma 1.13) par la réaction du LDO en présence de CO₂ sous haute pression en présence du bromure de tétrabutylammonium (TBAB).⁵⁵



Schéma 1.13 Structure du dicarbonate de limonène

Le dicarbonate de limonène est un intermédiaire d'importance dans le développement des polyuréthanes sans avoir recours à l'utilisation d'isocyanate (en anglais non isocyanate polyurethanes, NIPU). La polymérisation de ce nouveau monomère d'origine naturelle est effectuée en présence d'une diamine.



Schéma 1.14 Polyuréthanes obtenus pour différents rapports molaires diamine- dicarbonate de limonène⁵⁵

Les deux cycles carbonates ont réagi lors de la polymérisation du dicarbonate de limonène (LC) en présence d'une diamine lorsque le rapport molaire était égal ou supérieur à 1. D'autre part, lorsque le rapport diamine-carbonate de limonène est inférieur à 1, seulement un des deux carbonates cycliques avait réagi lors de la polymérisation. Le polymère produit est de plus grande masse moléculaire, environ 1 kDa, lorsque le rapport molaire LC-diamine est égal à 1. ⁵⁵

La réaction du LDO avec une solution aqueuse d'ammoniaque conduit à la réaction de l'ouverture des deux cycles époxydes du limonène produisant un β -aminoalcool (Schéma 1.15), ce dernier pouvant lui aussi être employé dans la conception de polyuréthanes ou de polyamides verts.⁵⁶



Schéma 1.15 Aminoalcool de limonène

Bien que la polymérisation du limonène ait conduit en général à la formation de polymères de basse qualité, il en est tout autrement pour les époxydes du limonène. Les 1,2-LO et LDO ont permis de produire de nouveaux plastiques verts tels que les polycarbonates, les polyesters et les polyuréthanes sans isocyanate. Dans ce contexte, il devient donc nécessaire de développer une méthode de synthèse qui devra être hautement efficace et sélective afin d'obtenir de hauts rendements de ces deux nouveaux biomonomères. De plus, cette méthode devrait comporter des aspects de la chimie verte afin d'être respectueuse de l'environnement. C'est dans cet esprit que s'inscrivent les objectifs de ce travail de recherche.

2 Époxydation des oléfines

2.1 Généralités

2.1.1 Réactivité des alcènes et des époxydes

L'époxydation des oléfines est une réaction d'oxydation partielle par l'insertion d'un atome d'oxygène provenant d'un agent oxydant sur une double liaison, conduisant à la formation d'un groupement époxyde, un éther cyclique composé de 3 atomes.



Schéma 2.1 Réaction générale pour l'époxydation des oléfines

En général, la réactivité des alcènes envers l'agent oxydant dépend du nombre de substitutions autour de la double liaison. Les alcènes les plus substitués par des groupements alkyles sont plus réactifs puisqu'ils sont considérés comme électrodonneurs sur la double liaison et par conséquent plus nucléophiles.^{13, 57} (Schéma 2.2).



Schéma 2.2 Vitesses relatives de la réactivité des alcènes en présence du m-CPBA comme agent époxydant ¹³

Les alcènes tétrasubstitués par des groupements alkyles sont en général 250 fois plus réactifs que les monosubstitués pour la réaction d'époxydation dans les mêmes conditions réactionnelles. Cependant, d'autres critères peuvent affecter la vitesse de la réaction. À titre d'exemple, la taille du groupement alkyle qui peut conduire à l'encombrement stérique de la double liaison. En outre, les alcènes cis sont en général plus réactifs que les alcènes trans, puisque ceux-ci sont généralement moins encombrés et présentent un double lien plus accessible. ⁵⁸



Schéma 2.3 Comparaisons de l'orientation des groupements alkyles entre un alcène cis et un alcène trans

Finalement, lorsque les groupements fonctionnels entourant la double liaison ne sont plus des alkyles, mais des cétones ou des alcools en position bêta la densité électronique de celleci est appauvrie causé par l'effet inductif.¹³ De plus, dans le cas des cétones, la densité électronique est beaucoup plus faible puisque l'insaturation de l'oléfine est en résonnance avec le carbone qui possède le groupement carbonyle comme cela est présentée sur le Schéma 2.4.¹³



Schéma 2.4 Résonnance des électrons d'un alcène avec la cétone en position bêta de la double liaison

Ce type de substrat devient plus difficile à époxyder et par conséquent il est donc nécessaire d'employer des techniques hautement efficaces afin d'obtenir un haut rendement en époxydes.⁵⁷

Selon ces différentes approximations, la position 1,2 du limonène devrait par définition être plus réactive puisque celle-ci est une double liaison trisubstituée comparativement à la seconde insaturation de la position 8,9 (Schéma 2.5).



Schéma 2.5 Position des deux insaturations du limonène

Les époxydes sont des molécules hautement réactives puisqu'ils sont à la fois polaires, mais aussi possèdent une grande énergie de tension afin de maintenir la structure du cycle oxirane dont les angles internes sont plus obtus que l'angle optimal du tétraèdre qui est de 109,5°.⁵⁷ Ce sont ces deux particularités qui sont à l'origine de la haute réactivité des époxydes qui font de ces composés des intermédiaires clés tant dans le domaine des polymères qu'en pharmaceutique.¹³ Par conséquent, ils peuvent donc aussi réagir avec les composantes du milieu réactionnel et ainsi effectuer une réaction secondaire qui consiste à l'ouverture du cycle oxirane par une attaque nucléophile conduisant à la formation de diols, d'éther glycols ou à la formation d'ester glycols, figurés sur le Schéma 2.6.⁵⁹



Schéma 2.6 Réaction de l'ouverture de cycle des époxydes

L'ouverture du cycle s'effectue généralement sur le carbone le moins encombré. À titre d'exemple, l'ouverture du cycle sur l'oxyde de propylène s'effectue toujours sur le carbone ne possédant pas le groupe méthyle (Schéma 2.7).



Schéma 2.7 Réaction générale d'ouverture du cycle oxirane de l'oxyde de propylène en présence de nucléophiles

Les facteurs qui influencent l'ouverture du cycle époxy sont généralement la température du milieu réactionnel ou la présence de solvants protiques tels que l'eau ou les alcools. De plus, la présence d'un acide tant inorganique qu'organique favorise grandement cette réaction.⁵⁹ Un contrôle minutieux des conditions réactionnelles est donc nécessaire afin d'éviter l'ouverture du cycle époxy qui aura pour effet de diminuer le rendement en époxydes désirés.

2.1.2 Agents oxydants pour la réaction d'époxydation

Il existe dans la littérature scientifique un vaste de gamme d'agents oxydants pouvant être employés pour la réaction d'époxydation des oléfines. Le choix de l'agent oxydant est basé sur sa réactivité, le pourcentage d'oxygène actif ainsi que le sous-produit généré lors de la réaction. Le Tableau 2.1 présente les différents agents oxydants les plus couramment employés pour la réaction d'époxydation des oléfines ainsi que leur teneur en oxygène actif et le sous-produit généré pour chacun d'eux.

Overdont	Oxygène actif	Sous-produit généré	
Oxydant	(%)		
O ₂	100	Aucun ou H ₂ O	
O2 (présence de réducteur)	50	H_2O	
H_2O_2	47	H_2O	
NaOCl	21,6	NaCl	
TBHP	17,8	tert-butanol	
KHSO ₅	10,5	KHSO ₄	
m-CPBA	9,3	Acide chloro-benzoïque	
PhIO	7,3	PhI	

Tableau 2.1 Liste des différents agents oxydants ainsi que le pourcentage d'oxygène actif

 pour la réaction d'époxydation ⁶⁰

Le m-CPBA ainsi que l'iodosylbenzène sont des agents oxydants couramment employés en recherche, mais leur faible taux d'oxygène actif ainsi que la nature du sous-produit généré sont des contraintes d'un point de vue de la chimie verte et pour leur utilisation à l'échelle industrielle.⁶⁰

D'un point de vue environnemental et économique, l'oxygène moléculaire devrait être l'oxydant de premier choix en raison de sa forte teneur en oxygène actif et du fait qu'aucun déchet n'est généré (ou pratiquement une seule molécule d'eau). L'une des principales limitations dans l'utilisation de l'oxygène moléculaire comme agent oxydant pour la formation d'époxydes est la mauvaise sélectivité conduisant à la formation de produits d'oxydation de l'oléfine.⁶⁰ Toutefois, des progrès importants dans le domaine de la catalyse ont permis de démontrer qu'il est possible d'employer l'oxygène comme agent oxydant pour l'époxydation des alcènes en présence d'un catalyseur organométallique ou d'un métal supporté.⁶¹⁻⁶³ Pour que la réaction soit sélective envers la formation de l'époxyde et ainsi limiter la réaction d'oxydation de l'alcène, il est nécessaire d'introduire un agent réducteur, un aldéhyde, et plus particulièrement l'iso-butylraldéhyde.⁶⁴ Le diméthyle formamide (DMF) peut être aussi employé pour l'époxydation des oléfines en présence d'oxygène est le cobalt.⁶³⁻⁶⁷ Des catalyseurs

hétérogènes supportés sur une silice ou les « metal organic frameworks, (MOF) » peuvent être employés.⁶⁸ À titre d'exemple, le cis-stilbène en présence d'un MOF au cobalt a été converti à 95% après 12 h de réaction avec une sélectivité de 89% pour l'époxyde à pression ambiante en présence du DMF comme solvant et comme agent réducteur.⁶⁸

Le peroxyde d'hydrogène affiche de bien meilleures propriétés en tant qu'oxydant. La teneur en oxygène actif du H₂O₂ est presque aussi élevée que celle de l'oxygène moléculaire. Lors de la réaction d'époxydation, le seul déchet généré en employant cet oxydant est une simple molécule d'eau.⁶⁰ Toutefois, le peroxyde d'hydrogène ainsi que les hydroperoxydes employés seuls sont considérés comme de mauvais agents d'époxydation des alcènes puis que les fonctions OH⁻ ou le RO⁻ sont de mauvais groupes partants.⁵⁷ Par conséquent, la présence d'un catalyseur, soit un complexe organométallique ou soit un métal supporté, est donc nécessaire afin d'obtenir un haut rendement en époxydes. En outre, le peroxyde d'hydrogène ou les hydroperoxydes, selon les conditions réactionnelles, sont sujets à la formation de radicaux libres, HO⁻ ou RO⁻, par un processus d'auto-décomposition et ainsi former des produits secondaires par l'oxydation de la chaîne alcane formant des alcools ou des cétones en position bêta de la double liaison.⁵⁸ Dans le cas de l'époxydation du limonène les produits secondaires par la réaction d'oxydation par le peroxyde sur le limonène seraient donc le carvone, le carévol et l'alcool périllique (Schéma 2.8).



Schéma 2.8 Produits d'oxydation secondaires du limonène par le peroxyde d'hydrogène ou un hydroperoxyde

Le peroxyde d'hydrogène est vendu commercialement en solution aqueuse dont la concentration est habituellement de 30% massique. La haute teneur en eau de la solution de

peroxyde peut contribuer à une diminution de la sélectivité par l'hydrolyse de l'oxirane conduisant à la formation de diols, ce qui limite l'utilisation du peroxyde d'hydrogène dans la réaction d'époxydation des oléfines en phase liquide. Afin de limiter la présence d'eau dans le milieu réactionnel, il est parfois préférable d'utiliser des hydroperoxydes tels que l'hydroperoxyde de tert-butyle. L'hydroperoxyde de tert-butyle (TBHP) est vendu sous forme de solution aqueuse beaucoup plus concentrée, 70% massique, ou même en solutions anhydres dissout dans des hydrocarbures tels que le décane. Cependant, le TBHP possède une teneur en oxygène de beaucoup inférieure à celle du peroxyde d'hydrogène et s'avère plus coûteux.

2.1.3 Solvants

La réaction d'époxydation, tant dans des conditions homogènes qu'hétérogènes, requiert généralement la présence d'un solvant polaire.⁶⁹⁻⁷³ Des nouvelles mesures environnementales ainsi que des considérations pour la santé humaine excluent l'utilisation de plusieurs solvants en industrie.^{74, 75} Les solvants polaires comme le DMSO et le DMF, ainsi que les solvants chlorés ne sont donc plus tolérés dans les procédés industriels. Les solvants polaires considérés comme acceptables sont donc les alcools, les esters (l'acétate d'éthyle ou de propyle), l'acétonitrile ou les cétones (acétone ou méthyle éthyle cétone).⁷⁴ Cependant, les solvants protiques peuvent engendrer l'ouverture du cycle oxirane formant un éther glycol. Par conséquent, les solvants considérés verts pouvant être employés en industrie pour la réaction d'époxydation se limitent seulement aux esters et aux nitriles.⁷⁴

2.2 Époxydation des oléfines par les peracides

2.2.1 Époxydation des oléfines par les peracides en phase liquide

L'époxydation des oléfines par des peracides organiques a été découverte au début du 20^e siècle par le chimiste russe Prizhelaev.⁷⁶ Les peracides sont des oxydants organiques de formule moléculaire générale ROOOH et possèdent un atome d'oxygène supplémentaire entre le groupement carboxylique et l'hydrogène, parfois appelés hémiesters du peroxyde

d'hydrogène.^{13, 57} Ces composés sont nettement moins acides que les acides carboxyliques puisque leur base conjuguée respective n'est plus stabilisée par la délocalisation électronique du groupement carbonyle. Par exemple, l'acide acétique possède un pKa de 4,76 comparativement à l'acide peracétique qui possède un pKa beaucoup moins acide avec une valeur de 8,20. ^{13, 57} Les peracides sont préparés par la réaction d'un acide carboxylique anhydre avec le peroxyde d'hydrogène. En général, plus l'acide parent est fort, plus le peracide correspondant est un agent oxydant puissant, puisque le carboxylate formé est un meilleur groupe partant. Le mécanisme réactionnel entre un peracide et un alcène est présenté sur le Schéma 2.9.



Schéma 2.9 Mécanisme d'époxydation des oléfines par les peracides ¹³

La première étape de la réaction d'époxydation consiste à la formation d'un groupement hydroxy par une attaque électrophile de la double liaison de l'oléfine sur le groupement OH du peracide qui est converti en carboxylate. Le carboxylate va par la suite effectuer le transfert de l'hydrogène du groupement OH de l'oléfine via une attaque électrophile, puis l'oxygène forme un lien C-O avec le carbocation de l'oléfine formant ainsi l'époxyde ainsi qu'une molécule d'acide carboxylique.

Le peracide le plus couramment employé pour la réaction d'époxydation de Prizhelaev est l'acide meta-chloroperbenzoïque (m-CPBA), puisqu'il est un solide cristallin stable et peut être solubilisé dans une vaste gamme de solvants.¹³ En général, la réaction de Prizhelaev est effectuée dans des solvants anhydres et aprotiques. Les solvants les plus couramment utilisés pour cette réaction sont les solvants chlorés comme le chloroforme ou le dichlorométhane.⁷⁶ Une des limitations de l'utilisation des peracides pour la réaction d'époxydation est leur disponibilité commerciale puisque ceux-ci sont potentiellement dangereux lorsqu'ils sont préparés en laboratoire. De plus, certains époxydes sont hautement réactifs et peuvent réagir avec le peracide du milieu réactionnel et effectuer l'ouverture du cycle produisant un ester glycol comme sous-produit de la réaction tel que cela est décrit dans la section 2.1.1.

2.2.2 Époxydation des oléfines en présence d'un peracide supporté sur une silice.

Mello et al ont réussi à synthétiser un peracide supporté sur une silice, dont la structure est représentée sur le Schéma 2.10.⁷⁷



Schéma 2.10 Exemple de peracide supporté sur une silice⁷⁷

Les travaux de Mello et al ont permis d'époxyder une vaste de gamme de substrats avec d'excellents rendements, mais ceux-ci se sont surtout limités aux monoalcènes. De plus, la réutilisation du matériau n'a pas été étudiée. Pour donner suite aux travaux de Mello et al., Yao et al. ont étudié la réaction d'époxydation à température ambiante de l'oléate de méthyle dont l'oléfine possède deux insaturations. ⁷⁸ Le peracide supporté sur une silice a permis d'obtenir une conversion de 100% de l'oléate de méthyle avec une sélectivité de 90,4 % en diépoxyde. Les sous-produits de la réaction sont 4,7 % du monoépoxyde, mais la présence de cétone a aussi été observée dans le mélange réactionnel provenant de l'oxydation du groupement époxy. De plus, Yao et al. ont étudié la régénération et la réutilisation du peracide supporté sur la silice. Le matériau a pu être réutilisé et n'a affiché aucune diminution de son activité à époxyder l'oléate de méthyle et ce même après cinq cycles consécutifs.⁷⁸ L'époxydation des alcènes par un peracide supporté présente certains avantages du point de vue de la séparation de l'acide carboxylique du milieu réactionnel. Toutefois, il est nécessaire

d'employer un rapport stœchiométrique minimal entre le peracide supporté et le substrat de 1:1 pour que la réaction d'époxydation soit complète, similaire aux conditions homogènes développées par Prizhealev. Par conséquent, la limitation principale de ce matériau pour que ce dernier soit utilisé à l'échelle industrielle serait son coût d'exploitation en comparaison avec les procédés classiques d'époxydation par des peracides organiques dans des conditions homogènes. De plus, tant dans les travaux de Mello et al que ceux de Yao et al., le solvant employé est le dichlorométhane, qui est l'un des plus nuisibles pour l'environnement et la santé humaine.⁷⁴

2.2.3 Époxydation du limonène en présence d'un peracide

En 1909, Prizhealev fut premier chimiste a effectué l'époxydation des terpènes tels que le pinène, le citral, le linalol, le géraniol et bien entendu le limonène en présence de l'acide perbenzoïque comme agent oxydant. De plus, cette réaction a été effectuée en présence de solvants aprotiques afin d'éviter la réaction d'ouverture du cycle de l'époxyde formé. Dans ces conditions d'oxydation, Prizhaelev a pu obtenir un rendement en 1,2-oxyde, supérieur à 90%.⁷⁶ De plus, Prizhaelev ne s'est pas limité à la simple monoépoxydation du limonène et fut le premier scientifique a publié sur la double époxydation ayant obtenu un rendement de plus de 80% de dioxyde limonène.⁷⁶ Toutefois, aucun détail n'a été mentionné concernant les sous-produits de la réaction et, par conséquent, il est probable, étant donnée la réactivité des époxydes, que le mono ou le diépoxyde de limonène ait été converti en ester glycol.

L'époxydation du limonène a aussi été effectuée en présence de l'acide peracétique généré in situ par la réaction d'une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène avec de l'acide acétique. Le 1,2-LO, une fois généré, a été immédiatement converti en diols par l'eau provenant de la solution de peroxyde d'hydrogène et ceci catalysé par l'acide acétique.⁷⁹ Par conséquent, bien que le peroxyde d'hydrogène et l'acide acétique soient considérés verts pour l'environnement, cette méthode ne peut être employée pour l'époxydation du limonène.

2.3 Réaction de Payne

Dans les années 1960, Payne développa une technique d'époxydation des oléfines en produisant in situ un agent oxydant par la réaction du peroxyde d'hydrogène avec un composé nitrile à pH légèrement basique en présence du méthanol comme solvant.⁸⁰ Différents nitriles peuvent être employés tels que l'acétonitrile ou le benzonitrile.^{80, 81} Toutefois, le benzonitrile s'est avéré 10 fois plus réactif que l'acétonitrile lors de l'époxydation des oléfines.⁸¹ Le mécanisme du transfert d'oxygène de l'acide peroxybenzimidique à l'oléfine est un mécanisme concerté similaire à celui obtenu lorsque le m-CPBA est employé comme agent oxydant (Schéma 2.11).



Schéma 2.11 Réaction de Payne pour l'époxydation des oléfines

Le principal avantage de cette technique est que celle-ci est plus douce en comparaison à l'époxydation des oléfines par des peracides organiques. Toutefois, la formation de l'époxyde est indépendante de la structure de l'oléfine, suggérant que l'étape limitante dans cette réaction est la formation de l'acide peroxycarboxymidique. De plus, cette réaction nécessite un contrôle strict du pH se situant entre 7,5 et 8. Pour des valeurs de pH supérieures à 8, la réaction de décomposition du peroxyde est favorisée conduisant à une diminution significative du rendement en époxyde.⁸¹

Le limonène a pu être époxydé dans les conditions publiées par Payne. Le rapport molaire limonène - benzonitrile lors de la réaction d'époxydation était de 1:1. Carlson et al. ont obtenu une conversion du limonène de 100% avec une sélectivité pour le 1,2-LO de 61%, de 37% pour le 8,9-LO et le 2% résiduel correspondant au LDO, le tout à température ambiante. ⁸² De plus, aucun sous-produit provenant de l'oxydation du limonène tel que le carveol, le carvone ou l'alcool périlique n'a été formé lors de la réaction. Bien que la double époxydation du limonène n'ait pas été effectuée dans ces conditions, les résultats obtenus par cette technique suggèrent qu'il serait possible de produire le LDO avec un rapport molaire limonène – benzonitrile de 1:2. Cependant, pour la production du 1,2-LO, le temps requis pour convertir le limonène à 100 % est de 4 jours.⁸² Cette technique d'époxydation, bien que hautement sélective, est peu viable à l'échelle industrielle. L'agent oxydant est trop peu réactif et le temps de la réaction est beaucoup trop long.

2.4 Réaction d'époxydation en présence de catalyseurs métalliques

2.4.1 Généralités

La réaction d'époxydation des oléfines en présence de catalyseurs métalliques, principalement des complexes organométalliques, dans des conditions homogènes est considérée comme l'une des plus efficaces et des plus sélectives. Les principaux métaux de transition employés pour la réaction d'époxydation sont le Mo, W, Ti, V, Mn, Re, mais d'autres métaux tels que le Zr, Hf, Fe, Os, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag et Au ont été également étudiés. ⁸³ Bien entendu, le choix du métal est en directement lié au choix de l'agent oxydant utilisé pour l'oxydation de l'oléfine.

Au cours de ses travaux sur l'époxydation des oléfines par les métaux de transition en présence de peroxydes comme agent oxydant, Sheldon a défini différents facteurs pouvant affecter la sélectivité envers l'époxyde.⁷⁰ Ces différents facteurs sont :

Facteur 1 : Pour être hautement actif, les métaux de transitions doivent être dans leur état le plus oxydé, posséder un faible potentiel d'oxydation ainsi qu'une forte acidité de Lewis, montrant un ordre de réactivité catalytique suivant : Mo > W > Ti, V. Les métaux tels que le Mn, le Fe, le Co et le Cu sont moins efficaces puisqu'ils favorisent la réaction de décomposition du peroxyde lors de la réaction.⁷⁰

Facteur 2 : Les solvants polaires et plus particulièrement les solvants protiques ainsi que la présence d'eau, retardent grandement la réaction d'époxydation puisqu'ils ont la capacité d'effectuer une coordination avec le métal et ainsi compétitionner avec le peroxyde, processus nuisible à la formation du complexe M-OOR ce qui diminue le rendement en époxydes.⁷⁰ Lorsque la réaction est effectuée dans des conditions homogènes, il a été observé que les solvants ayant obtenu une haute sélectivité en époxydes furent les solvants chlorés.⁵⁸

Facteur 3: L'époxydation des alcènes est généralement effectuée dans une gamme de température se situant entre 80 et 120°C. Selon le type de catalyseur employé, la réaction peut être aussi effectuée à température ambiante.

Facteur 4 : La vitesse de la réaction est plus grande pour les oléfines ayant le plus grand nombre de substitutions par des groupements, ce qui est cohérent avec le caractère électrophile du réactif, tel que mentionné à la section 2.1.1

Facteur 5 : La formation des sous-produits résulte généralement de la réaction d'oxydation de l'alcène avec les radicaux libres présents dans le mélange réactionnel provenant de la décomposition homolytique de l'hydroperoxyde. Pour éviter l'oxydation de l'alcène et ainsi obtenir une sélectivité élevée en époxyde, il est préférable d'effectuer la réaction d'époxydation en employant un rapport molaire oléfine/hydroperoxyde se situant entre 2 et 10.58

Facteur 6 : La structure moléculaire du peroxyde a peu d'effets sur la vitesse de réaction ainsi que sur la sélectivité. Il est préférable de travailler en présence d'hydroperoxydes puisque ceux-ci sont beaucoup plus stables que le peroxyde d'hydrogène et moins susceptibles à l'autodécomposition, surtout à des températures élevées.

Ces différents facteurs ont été établis au début des années 1970 par Sheldon pour l'époxydation des oléfines en présence de complexes organométalliques dans des conditions homogènes. Toutefois, il est possible de s'en inspirer afin d'élaborer des conditions pour des catalyseurs hétérogènes.

2.4.2 Époxydation en présence de catalyseurs au molybdène

Les complexes à base de molybdène (Mo(VI)) sont probablement les meilleurs catalyseurs pour l'époxydation des oléfines en présence d'hydroperoxydes d'alkyle dans des conditions homogène.⁸³ Les complexes de Mo(VI) les plus étudiés furent le Mo(CO)₆ et le MoO₂(ACAC)₂. La réactivité des complexes au molybdène dépend des différents ligands qui se coordonnent avec le centre métallique ainsi que du solvant. Sheldon découvrit que la réactivité du Mo(CO)₆ est plus grande dans des solvants aprotiques comme le benzène ou le chlorobenzène.⁸⁴ Le limonène a été époxydé dans des conditions homogènes en présence de Mo(CO)₆ en employant l'hydroperoxyde de tert-amyle comme agent oxydant. Le limonène a été converti à 100% avec une sélectivité de plus de 95% pour le 1,2-LO. Le rendement obtenu pour l'isomère cis 1,2-LO dans ces conditions est de 70%. D'autres complexes organométalliques ont été développés pour la réaction d'époxydation en présence de TBHP dans le décane comme agent oxydant (Schéma 2.12).



Schéma 2.12 Différents catalyseurs au molybdène pour l'époxydation des oléfines dans des conditions homogènes⁸⁵

Le catalyseur A du Schéma 2.12 a pu convertir 100% du limonène après une heure de réaction et ainsi obtenir un rendement de 100% en oxyde de limonène à température ambiante. Cependant, bien que la réactivité de ce catalyseur soit très intéressante, les auteurs n'ont pas mentionné le type d'époxydes et il est impossible de savoir s'il s'agit du 1,2-LO ou d'un mélange des différents isomères du limonène.⁸⁵ Le catalyseur B (Schéma 2.12) a converti le limonène à 100% ayant obtenue un rendement de 83% en 1,2-LO et de 17% en 8,9-LO.⁸⁶ Finalement, le catalyseur C (Schéma 2.12) a lui aussi converti le limonène à 100% et ainsi obtenir une sélectivité de 100% en oxyde de limonène. Encore une fois, aucune distinction des différents isomères du limonène n'a été effectuée. Ces exemples de catalyseurs homogènes par des complexes de molybdène ont permis d'obtenir un haut rendement en époxyde de limonène. De plus, les produits d'oxydation tels que le carvone, carvéol et alcool périllique ne sont pas présents dans le mélange réactionnel.⁸⁷ Toutefois, ces différents catalyseurs présentent des désavantages du point de vue de l'industrialisation et du développement d'un procédé continu. Tout d'abord, la séparation de ces complexes du milieu réactionnel est plus laborieuse que pour des catalyseurs hétérogènes. De plus, il faut tenir compte du coût de production du catalyseur. Finalement, dans ces exemples, la réaction a été effectuée en présence de solvants polaires chlorés tels que dichlorométhane, 1,2dichloroéthane et le chloroforme.⁸⁵⁻⁸⁷ Ces solvants sont considérés non verts et nuisibles pour l'environnement comme cela a été mentionné dans la Section 2.1.3.

L'hétérogénéisation du molybdène pour l'époxydation des oléfines remonte aux années 1970. L'une des grandes problématiques de l'utilisation du MoO3 comme catalyseur hétérogène pour l'époxydation des oléfines est la forte lixiviation des sites actifs dans le mélange réactionnel.^{70, 84, 88, 89} Différents catalyseurs hétérogènes ont été développés pour l'époxydation des oléfines en phase liquide. Tout d'abord, l'heptamolydbate d'ammonium a été imprégné sur une silice de type MCM-41 et SBA-15. La réaction d'époxydation du limonène a été effectuée en présence de TBHP comme agent oxydant à température ambiante. Dans cette étude, fait étonnant, le choix du solvant était le pentane, un solvant apolaire. La conversion obtenue était de 50% pour le MoO₃ supporté sur une MCM-41 et de 40% pour le Mo supporté sur une SBA-15 avec une sélectivité en époxyde supérieure à 85% dans les deux cas. Finalement les auteurs ont observé une couleur jaune dans le milieu réactionnel après la réaction, ce qui signifie qu'une grande partie du Mo supporté avait lixiviée et par conséquent qu'il était impossible de réutiliser ces deux matériaux.⁹⁰ Des complexes organométalliques supportés ont permis d'obtenir des rendements au-delà des 90% en époxydes de limonène. Cependant, la réutilisation du catalyseur a démontré une diminution de son activité pour l'époxydation du limonène après chaque cycle. De plus, la réaction a été effectuée dans du toluène et dans des solvants chlorés. 87,91

Des progrès dans le domaine des nanomatériaux ont permis de développer un catalyseur hétérogène de molybdène sous forme de MoO₃ nanoparticulaire. La réaction d'époxydation a été effectuée à 70°C dans l'acétonitrile comme solvant, ce dernier étant considéré acceptable par les industriels. Ce catalyseur a pu convertir le limonène à 95% avec une sélectivité de 90% en époxyde de limonène. De plus, le MoO₃ nanoparticulaire a démontré qu'il maintenait les mêmes performances catalytiques après 4 cycles d'utilisation. Toutefois, aucune caractérisation minutieuse du mélange réactionnel n'a été effectuée et il est donc impossible de savoir si le dioxyde de limonène a été produit au cours de la réaction d'époxydation.⁹²

2.4.3 Époxydation en présence de catalyseurs au tungstène

Le tungstène, généralement sous la forme WO_4^{2-} , est probablement l'un des meilleurs catalyseurs pour l'époxydation des oléfines en présence du peroxyde d'hydrogène en solution aqueuse. Toutefois, l'utilisation du tungstène pour l'époxydation des oléfines est relativement limitée due au caractère fortement acide conduisant à l'ouverture du cycle époxy en diols.⁸³ Le NaHWO₄ a été employé comme catalyseur pour l'époxydation du limonène en présence d'une solution de peroxyde d'hydrogène 60% massique à température ambiante en absence de solvant. Pour que la réaction soit efficace, l'utilisation d'un agent de transfert de phase, le [Me-(n-C₈H₁₇)₃N]HSO₄, ainsi que le PhP(OH)₂ comme co-catalyseur étaient nécessaires. Dans ces conditions, le rendement obtenu en 1,2-LO après 12 h de réaction était de 82% sans aucune mention des sous-produits de la réaction. Il est fort probable que la haute teneur en peroxyde ait oxydé le limonène en carvone et carvéol.93 Lorsque la réaction est effectuée en présence de ce même catalyseur, mais en présence de toluène comme solvant à 70°C, la conversion obtenue après 60 min de réaction était de 95% avec une sélectivité pour le 1,2-LO de 91%. Les sous-produits n'ont pas encore été mentionnés dans cette étude et il est donc plausible que la haute teneur en peroxyde d'hydrogène ainsi que la présence d'eau aient conduit à la formation de sous-produits provenant de l'oxydation du limonène ainsi que des diols.⁹⁴ De plus, le toluène était le solvant et celui-ci n'est pas considéré vert. Un oxyde mixte soluble dans les solvants polaires, le $[\gamma$ -SiW₁₀O₃₄(H₂O₂)]⁴⁻, a été employé pour l'époxydation du limonène. La réaction a été effectuée à 35°C dans l'acétonitrile comme solvant en présence d'une solution de H_2O_2 30% massique comme agent oxydant. La conversion du limonène dans ces conditions était des 100% avec une sélectivité de 54% pour le 1,2-LO et de 35% pour le 8,9-LO. Les sous-produits de la réaction ont été identifiés et ceux-ci correspondaient au carvone et au carvéole. Bien que cette technique soit relativement verte, la séparation du catalyseur ainsi que la formation de sous-produits rend la séparation du mélange réactionnel plus complexe.95

2.4.4 Époxydation au manganèse et catalyseur de Jacobsen-Katsuki

L'utilisation des complexes au manganèse comme catalyseurs dans la réaction d'époxydation des alcènes est grandement inspirée des systèmes biologiques tels que les porphyrines de manganèse. L'un des complexes organométalliques les plus utilisés est un Salen-Mn, communément appelé le catalyseur de Jacobsen et dont la structure moléculaire est présentée sur le Schéma 2.13



Schéma 2.13 Structure du catalyseur de Jacobsen⁹⁶

Le catalyseur de Jacobsen est surtout employé dans la synthèse asymétrique des époxydes. En général, les agents oxydants employés pour l'époxydation des oléfines en présence de ce type de catalyseur sont l'hypochlorite de sodium, l'iodosylbenzène ou l'oxygène moléculaire. Toutefois l'utilisation de ces agents oxydants occasionne une désactivation du catalyseur via la dégradation du complexe organométallique, ce qui eut un énorme désavantage puisque ce dernier ne peut être réutilisé. ^{97, 98}

Des progrès dans la science des matériaux ont permis de synthétiser un catalyseur de Jacobsen hétérogène supporté sur une silice mésoporeuse de type SBA-15 pour l'époxydation du limonène en employant l'air comme source d'oxygène en présence de l'isobutyraldéhyde comme agent réducteur.⁹⁹ La structure moléculaire de ce catalyseur est présentée sur le Schéma 2.14.



Schéma 2.14 Catalyseur de Jacobsen-Katsuki supporté sur une SBA-15 sulfonée⁹⁹

Ce catalyseur a permis de convertir 60% du limonène avec une sélectivité de 82% en 1,2-LO et de 8% en 8,9-LO après 8 h de réaction dans le toluène à température ambiante. Les sousproduits de la réaction étaient les produits d'oxydation du limonène tels que le carvone et le carvéol. Bien que l'air soit un agent oxydant aucunement nuisible pour l'environnement, l'utilisation du toluène est considérée néfaste d'un point de vue de la chimie verte et du développement durable. Finalement, ce catalyseur a démontré une diminution de son activité catalytique après chaque cycle de réutilisation.⁹⁹ En conclusion, le catalyseur de Jacobsen est surtout limité à la chimie fondamentale. La principale limitation de l'utilisation à l'échelle industrielle des complexes de manganèse de type Salen pour l'époxydation des oléfines tant dans des conditions homogènes qu'hétérogènes est le coût élevé de production de ce catalyseur ainsi que l'incapacité de le réutiliser.

2.5 Époxydation des alcènes en présence de catalyseurs au titane de basse coordination supporté sur une silice

2.5.1 Comparaison des différents supports de silice

Le titane supporté sur une silice est l'un des catalyseurs hétérogènes le plus prometteurs pour l'époxyadtion des oléfines. C'est dans les années 1970 que Sheldon et Van Dorn ont découvert que le titane supporté sur une silice en présence d'un hydroperoxyde comme agent oxydant était en mesure d'époxyder les alcènes aussi efficacement que l'hexacarbonyle de molybdène dans des conditions homogènes.⁷³ Le développement des silicalites au titane dans le milieu des années 1980 (communément appelés TS-1, TS-2 et TS-12) est une percée majeure dans le domaine de l'époxydation hétérogène des oléfines en phase liquide. L'époxydation du pentène a été effectuée en présence de H₂O₂ dans le butanol comme solvant à basse température ayant permis d'obtenir un rendement de 80% en époxyde de pentène.¹⁰⁰ Cependant, l'utilisation de la TS-1 comme catalyseur est limitée aux réactifs ainsi qu'aux produits de réaction de petite taille pouvant facilement diffuser dans la structure microporeuse de ce matériau dont le diamètre moyen de pores est inférieur à 0,6 nm. De plus, la TS-1 s'est avérée inefficace pour l'époxydation de molécules plus volumineuses comme le cyclohexène ou le méthyl-cyclohexène. L'agent oxydant pour l'époxydation des alcènes en présence d'une TS-1 est limité au peroxyde d'hydrogène et ce catalyseur s'avère inefficace lorsque des agents oxydants de plus grandes tailles sont employés tels que le TBHP ou de l'hydroperoxyde de cumyle.¹⁰¹

Les critères importants dans la sélection d'un support catalytique sont la surface spécifique, la dimension des pores et la résistance aux attaques chimiques et hydrolytiques. Dans les années 1990, la découverte des matériaux de type M41S par la compagnie Mobil a permis de contourner les problèmes reliés à la microporosité des zéolithes. À titre d'exemple, la MCM-41 possède un diamètre de pores se situant entre 1.5 et 10 nm ce qui permet une meilleure diffusion de molécules plus volumineuses vers les sites actifs.¹⁰²⁻¹⁰⁴ L'un des désavantages de la MCM-41 est sa faible stabilité hydrolytique puisque la présence d'eau dans le milieu réactionnel peut partiellement détruire la structure et ainsi réduire la surface spécifique du matériau. Trukhan et al. ont démontré que la structure du catalyseur au titane supporté sur une MCM-41 était moins stable hydrolitiquement et perdait de son activité catalytique après réutilisation lors de la réaction d'oxydation du triméthyle phénol en présence d'une solution aqueuse de H_2O_2 comme agent oxydant.¹⁰⁵ Depuis la découverte de la MCM-41, différents matériaux mésostructurés à base de silice ont pu être synthétisés, ceux-ci sont résumés dans le Tableau 2.2.

Name	Possible structure-directing agent	Type of interaction	Structure	Pore size/n m	Refere nces
MCM-41	C_n (CH ₃) ₃ N ⁺ Br ⁻ or Cl ⁻ 8 $\leq n \leq 20$	S ⁺ 1 ⁻	2-D hexagonal рбтт	1.5–10	[17, 18]
MCM-48	$C_n(CH_3)_3 N^+ Br^- \text{ or } Cl^-$ 12 < n < 20	S ⁺ 1 ⁻	3-D cubic Ia3d	1.5-4.6	[18, 62, 80]
KIT-1	C16(CH3)3 N ⁺ Cl ⁻	S ⁺ 1 ⁻	Disordered	3.4	[70]
SBA-1	C _n (C ₂ H ₅) ₃ N ⁺ Br ⁻ or Cl ⁻ 12 < n < 18	S+X-I+	3-D cubic Pm3n	1.5-3.0	[63, 64]
SBA-3	$C_n(CH_3)_3 N^+ Br^- \text{ or } Cl^-$ 12 $\le n \le 18$	S ⁺ x ⁻ I ⁺	2-D hexagonal p6mm	1.5-3.5	[54, 55]
SBA-12	Brij 76 C18EO10	(S ⁰ H ⁺) (X ⁻ I ⁺)	3-D hexagonal (intergrowth)	3.0-5.0	[71, 92]
SBA-15	P123 EO ₂₀ PO ₇₀ EO ₂₀ Blend of organics and P123	(N ⁰ H ⁺) (X ⁻ I ⁺)	2-D hexagonal p6mm	4.0-15	[92, 93, 119, 157]
SBA-16	F127 EO106PO70EO106 Blends of F127 and P123 Blend of F127 and butanol	(N ⁰ H ⁺) (X ⁻ I ⁺)	3-D cage-like cubic Im3m	4.7-12	[93, 111, 130, 142]
KIT-6	Blend of P123 and butanol	$(N^0H^+)(X^-I^+)$	3-D cubic Ia3d	4.0-11.5	[120, 138]
FDU-1	B50-6600 EO39BO47 EO39	(N ⁰ H ⁺) (X ⁻ I ⁺)	3-D cage-like cubic Fm3m	8.0-14	[99, 114]
FDU-12 or KIT-5	F127 EO ₁₀₆ PO ₇₀ EO ₁₀₆ Blend of F127 and trimethyl- benzene (TMB)	(N ⁰ H ⁺) (X ⁻ I ⁺)	3-D cage-like cubic Fm3m	6.0-12.5	[117, 140]
MCF	Blend of P123 and TMB	(N ⁰ H ⁺) (X ⁻ I ⁺)	Disordered	20-42	[118, 119]
MSU-X	Tergitol 15-S-n $C_{11-15}EO_n 7 \le n \le 30$ Triton X-100, X-114 $C_8Ph(EO)_n 8 \le n \le 10$ P64 EO13PO3nEO13	N ⁰ I ⁰	Disordered	2.0-5.8	[66, 91]
HMS	Alkylamines (C8-C18)	Solo	Disordered	2.3-4.0	[65]
MSU-H	P123 EO ₂₀ PO ₇₀ EO ₂₀	N ⁰ I ⁰	2-D hexagonal p6mm	7.5-12	[ÌOO]

 Tableau 2.2 Comparaison de différentes silices mésoporeuses.
 106

La découverte par Zhao et al. des silices de type SBA synthétisées par des surfactants non ioniques à faible pH est une autre percée dans le domaine des matériaux mésoporeux. Les SBA possèdent de larges pores dont le diamètre se situe entre 4 et 15 nm ainsi que des parois plus épaisses ce qui permet d'obtenir une meilleure résistance hydrolytique et mécanique du matériau.^{107, 108} Un catalyseur au titane supporté sur une SBA-15 a été employé pour l'oxydation du triméthyle phénol en présence d'une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène. Ce matériau s'est avéré beaucoup plus stable que la MCM-41 et a pu être

réutilisé tout en préservant son activité après chaque cycle, ce qui est un très grand avantage dans le développement de procédés chimiques.¹⁰⁵

Il est possible de synthétiser des matériaux ayant de larges canaux comme la SBA-15 ou une structure cage comme la SBA-16 présentés sur le Schéma 2.15.



Schéma 2.15 Différence structurale entre la SBA-15 et SBA-16¹⁰⁶

La structure tridimensionnelle de la cage de la SBA-16 permet une meilleure diffusion des produits et des réactifs hors de la particule catalytique que la forme cylindrique des pores de la SBA-15.¹⁰⁹

2.5.2 Méthode de greffage du titane

Sheldon et Van Dorn avaient relié l'exceptionnelle activité catalytique du titane supporté sur une silice à son acidité de Lewis qui selon eux était plus élevée que le TiO(ACAC)₂ ou le Ti(OBu)₄, leurs équivalents homogènes.⁷³ Cette hypothèse est sujette à controverse et d'un point de vue de la catalyse hétérogène non-exacte puis que le titane supporté sur une silice présente une faible acidité de Lewis.¹¹⁰ En réalité, c'est la structure tétraédrique du titane, à la surface du support, qui est à l'origine de son activité catalytique. Il est important d'employer une méthode efficace de dispersion du précurseur de titane sur le support afin

qu'il possède la bonne coordination et ainsi être hautement actif lors de la réaction d'époxydation du limonène. Il existe deux méthodes de synthèse permettant de greffer le titane sur le support de silice :

- 1. La co-condensation, parfois appelée synthèse directe
- 2. La méthode post-greffage.

La méthode par co-condensation est une méthode simple qui consiste à introduire simultanément les précurseurs de silice et de titane lors de la synthèse du matériau. Les principaux précurseurs pour la synthèse de matériaux titanosilicates mésostructurés par voie directe sont les alcoxydes de titane tel que le tétrapropylorthosilicate. Ces précurseurs ont pour avantage que leur hydrolyse produit un alcool et celui-ci n'a pas d'effet néfaste sur la mésostructure. Cependant, une majeure partie des ions métalliques responsables de l'époxydation des oléfines sont inactifs puisque ceux-ci sont emprisonnés dans les parois de la structure mésoporeuse.¹¹¹ De plus, bien que les alcoxydes au titane s'apparentent aux alcoxydes de silicium, ils ont une réactivité plus élevée et conduisent à la formation irréversible de liaisons Ti-O-Ti, phénomène de ségrégation du titane. Lors de la préparation d'un catalyseur au titane de basse coordination supporté sur une silice de type SBA-15 par la méthode de synthèse directe, Bérubé et al. ont étudié différents paramètres qui affectent la rétention et la dispersion de ce métal tels que la température du traitement hydrothermique, la durée de ce traitement, la teneur de la source de titane et la concentration en acide chlorhydrique. Ils ont observé que lorsqu'une certaine teneur en titane était atteinte dans la paroi, la cristallisation de l'oxyde de titane sous la forme anatase se produisait à la surface même du matériau. De plus, il a été observé que cette valeur diminuait lorsque la température du traitement hydrothermique augmentait, mais que ceci était indépendant de la concentration initiale de l'acide chlorhydrique. Une substitution atomique relativement faible avec un rapport atomique Ti/Si de seulement 1% était atteint lorsque la température du traitement hydrothermique était 100°C et qu'il était nécessaire d'effectuer l'imprégnation à des températures plus faibles. Il est essentiel que l'ajout du titane doive être effectué dans les conditions permettant l'autoassemblage coopératif entre la phase inorganique et l'agent

tensioactif ce qui limite l'utilisation de certains précurseurs du titane. Bérubé et al. ont conclu que la méthode directe n'était pas la technique la plus appropriée pour la préparation de catalyseur et qu'il était nécessaire d'effectuer le traitement hydrothermique de la silice avant l'ajout du précurseur de titane afin d'obtenir des catalyseurs plus actifs pour la réaction d'époxydation du cyclohexène. Finalement, une diminution de l'activité catalytique a été occasionnée par la couverture partielle du titane en coordination tétraédrique qui sert de site de germination pour la cristallisation du titane sous forme anatase.^{112, 113}

Pour pallier les problèmes occasionnés par la méthode de synthèse directe, il est possible d'effectuer un greffage post-synthèse. Cette technique a pour avantage l'utilisation d'une plus grande variété de supports et de précurseurs de titane. De plus les sites actifs sont nécessairement localisés en surface des pores du catalyseur ce qui augmente l'activité catalytique. Cependant, ce type de matériau est plus susceptible à la lixiviation par le faible encrage du précurseur à la surface du support. Par conséquent, les facteurs importants sont la surface spécifique ainsi que la densité initiale des groupements silanol du support.^{114, 115} L'une des méthodes les plus connues pour effectuer le greffage post-synthèse d'un précurseur d'alcoxyde de titane à la surface d'une silice mésostructurée consiste à dissoudre celui-ci dans un alcool puis à laisser évaporer. Le précurseur est donc entraîné par capillarité à l'intérieur du matériau. Le matériau fraîchement imprégné est par la suite tout simplement calciné à haute température afin de favoriser la condensation du précurseur de titane avec les groupements silanol de surface. Luan et al. ont démontré par une analyse XPS qu'il était d'obtenir jusqu'à 6% de titane tétraédrique de surface par cette méthode.¹¹⁶ Le précurseur employé était le tétra-isopropoxyde de titane, Ti(OPr)4, dissout dans l'éthanol. Toutefois, la présence de TiO₂ cristallin de forme anatase à la surface externe du matériau a été observée pour des teneurs supérieures à 5%. Finalement, les rapports atomiques Ti/Si sur la surface externe mesurée par spectroscopie XPS sont plus élevés que ceux mesurés par analyse élémentaire, ce qui signifie qu'il y a ségrégation du titane sur la surface externe du matériau.116

Bérubé et al. ont développé une méthode post-greffage de dispersion du titane de basse cooridnation à la surface d'une silice de type SBA-15 en phase aqueuse. La technique consiste à faire produire in situ un précurseur de titane, le TiOPr₂(ACAC)₂, par la réaction du Ti(OPr)₄ avec de l'acétyleacétone (ACAC) à pH 10 et à 5°C. L'ACAC joue le rôle de ligand stabilisateur et permet de diminuer la réactivité des alcoxydes de titane en phase aqueuse.¹¹⁷ Le mécanisme proposé pour l'imprégnation d'un alcoxyde de titane en présence de ligands stabilisateurs sur une silice est résumé sur le Schéma 2.16.



Schéma 2.16 Réaction entre le Ti(ACAC)₂(O-Pr)₂ avec les hydroxyles de surface de la silice mésoporeuse par la méthode post-greffage ¹¹⁸

Le complexe de titane, Ti(ACAC)₂(O-Pr)₂, réagit avec un groupement hydroxyle et peut se greffer à la surface libérant une molécule d'acétyle acétonate. L'un des grands avantages de l'utilisation du ligand acétyle acétonate (ACAC) est que ce dernier est très labile et peut être facilement substitué par un autre groupement fonctionnel, dans le cas présent les groupements hydroxyles situés à la surface de la silice. ¹¹⁹ L'imprégnation post-synthèse du titane par la formation d'un complexe acétyle acétone généré in situ a permis d'obtenir des catalyseurs avec de hautes teneurs en titane pouvant atteindre un rapport atomique Ti/Si de 13,8%. Toutefois, il est important de connaître la coordination du titane à la surface du catalyseur. L'une des méthodes les plus simples pour déterminer le nombre de coordinations du titane sur une silice est la spectroscopie UV par réflectance diffuse. Différentes SBA-15

avec différents rapports Ti/Si ont été analysées par cette technique et les résultats sont présentés sur la Figure 2.1.



Figure 2.1 UV-Vis par réflectance diffuse des catalyseurs au titane de basse coordination supporté sur une SBA-15 par la méthode post-greffage avec différents rapports atomiques Ti/Si (z)¹¹⁸

Pour un rapport atomique Ti/Si égal à 1,2%, le spectre de réflectance diffuse présente un seul pic étroit centré à 220 nm, démontrant que l'espèce du titane sur la surface de la SBA-15 est essentiellement du titane de basse coordination (4), c'est-à-dire de structure tétraédrique. L'intensité de ce pic à 220 nm augmente en fonction de la teneur en titane et atteint une valeur maximale lorsque le rapport Ti/Si est de 5,6%. Bérubé et al. ont démontré qu'à des valeurs plus élevées que 5,6%, un élargissement du pic était observé en réflectance diffuse allant jusqu'à 370 nm pour un rapport Ti/Si de 13,8%. Cet élargissement de pic correspond à la formation de clusters de titane ou de titane pentacoordonné à la surface de silice. ¹¹⁸

Les catalyseurs au titane de basse coordination supporté sur une SBA-15 par la méthode développée par Berubé et al. ont démontré lors de l'époxydation du cyclohèxene que leur activité augmentait en fonction de la teneur en titane de surface, atteignant une limite à une valeur de 5,6%. À des valeurs plus élevées en titane, l'activité catalytique du Ti-SBA-15 était similaire à celle de 5,6% pour l'époxydation du cyclohexène (Figure 2.2).



Figure 2.2 Étude de l'effet du rapport atomique Ti/Si supporté sur une silice de type SBA-15 pour l'époxydation de 20 mmol de cyclohexène par une solution aqueuse de 4 mmol de TBHP 70% massique dans l'acétonitrile à 70°C ¹¹⁸

Les résultats de la Figure 2.2 démontrent qu'un catalyseur au titane de basse coordination supporté sur une SBA-15 ayant un rapport atomique Ti/Si de 13,8% est beaucoup plus stable et peut être réutilisé jusqu'à 3 fois sans que son activité catalytique en soit altérée comparativement aux autres matériaux ayant de plus faibles teneurs en titane. Cette stabilité est reliée à la formation de cluster de titane ou à du titane pentacoordonné permettant de stabiliser le titane tétracoordonné sur la surface du support.^{118, 120}

Finalement, Bérubé et al. ont étudié la précalcination du support avant l'imprégnation du précurseur de titane. Ils ont observé que la précalcination du support de silice avant l'imprégnation du précurseur de titane conduisait à la formation d'un catalyseur hautement actif pour l'époxydation du cyclohexène, mais que ce dernier subissait une désactivation après chaque cycle de réutilisation. Il est donc préférable de greffer le précurseur de titane sur un support non calciné en présence du tensioactif.¹²⁰ Toutefois, la température du

traitement hydrothermique du support de silice est aussi un élément important. Le matériau ayant subi une température d'hydrotraitement de 35°C avait le plus haut rapport Ti/Si et celuici était 4 fois plus élevé que lorsque l'hydrotraitement avait été effectué à 140°C. Les résultats de cette étude suggèrent que les espèces de titane sont principalement greffées dans les micropores de la SBA-15, lieu où la densité des groupes silanol est la plus élevée. Bien que les espèces de titane présentent le bon nombre de coordination, la condensation des groupements silanols dans les micropores lors de la calcination isole les sites actifs qui deviennent donc inaccessibles pour la réaction d'époxydation (Schéma 2.17).¹²⁰



Schéma 2.17 Greffage du Ti(ACAC)₂(O-Pr)₂ sur une SBA-15 en présence du tensioactif¹²⁰

À des températures d'hydrotraitement plus élevées, les pores de la structure de la SBA-15 s'ouvrent, deviennent plus larges ce qui a pour effet de diminuer la proportion des micropores et entrainent des différences notables au niveau de la porosité du catalyseur. Cette augmentation de la taille permet à une plus grande quantité du titane d'être greffée à la surface du support et par conséquent devenue plus accessible pour la réaction d'époxydation. Bérubé et al. ont donc conclu qu'il était préférable d'effectuer la synthèse hydrothermique de la SBA-15 à une température de 140°C afin de maximiser l'ouverture des pores et l'utilisation directe du support non calciné en présence du tensioactif afin de bien disperser le précurseur de titane à la surface.¹²⁰

Bérubé et al. ont étudié la réaction d'époxydation du cyclohexène en présence d'un titane supporté sur une silice SBA-15 en présence du TBHP en solution aqueuse comme agent oxydant. Il aurait été intéressant dans ces travaux qu'ils comparent le TBHP en solution aqueuse avec une solution anhydre. Outre le problème de la formation de diols tel que mentionné dans la 2.1.1, la présence d'eau dans le milieu réactionnel peut conduire à des problèmes au niveau de la récupération du catalyseur et de sa réutilisation. En effet dans le cas où les faibles sites actifs sont faiblement greffés dans le réseau, une lixiviation du titane peut se produire par l'hydrolyse des ponts Ti-O-Si.¹²¹ De plus, en étudiant la coordination du titane de ces matériaux après la réaction d'époxydation des oléfines, il a été démontré que la présence d'eau dans le milieu réactionnel conduit à la formation de cluster d'oxyde de titane. Ce phénomène de ségrégation du titane augmente son degré de coordination et ainsi contribue à diminuer son activité catalytique.¹²² La présence d'eau dans le mélange réactionnel peut occasionner une diminution de la conversion ainsi que de la sélectivité puisque l'eau entre en compétition avec l'oxydant pour l'adsorption sur les sites actifs.¹²² Ces différents problèmes ont été particulièrement observés lorsque le peroxyde d'hydrogène est l'agent oxydant, mais il est possible que ce phénomène soit aussi présent lorsqu'une solution aqueuse de TBHP est employée. Par conséquent, une solution de TBHP dans le décane ou dans un autre solvant organique serait donc favorisée pour la réaction d'époxydation. Finalement, les travaux de Bérubé et al. se sont limités principalement à l'étude de la relation entre le support et le complexe généré in situ par la réaction d'un alcoxyde de titane, le Ti(OPr)4, avec l'acétylacétone à basse température et à pH 10.^{118, 120} Il aurait été intéressant de comparer la méthode développée avec d'autres complexes d'acétylacétone commercialement disponible tel que le TiO(ACAC)₂ ou encore le Ti (ACAC)₂(iso-Pr)₂. Cette comparaison avec différents précurseurs métalliques aurait pu permettre de simplifier la méthode de synthèse postgreffage en évitant de refroidir le milieu réactionnel ainsi que d'ajuster le pH tout en maintenant les propriétés catalytiques du matériau.

2.5.3 Époxydation du limonène en présence d'un catalyseur au titane supporté sur une silice

Les avantages de l'utilisation des catalyseurs au titane de basse coordination supporté sur silice mésoporeuse sont multiples puisque la réaction est souvent effectuée en présence de solvants polaires comme le méthanol ou l'acétonitrile. Les agents oxydants les plus couramment employés sont le peroxyde d'hydrogène ou de TBHP, qui sont considérés relativement verts. De plus, comme il s'agit d'un catalyseur hétérogène, le procédé de séparation du mélange réactionnel est beaucoup plus simple. Finalement, le titane est peu toxique pour la santé, ce qui est un net avantage sur d'autres métaux.

Le mécanisme réactionnel pour l'époxydation des oléfines en présence de H_2O_2 a été étudié par Tatsumi.¹²³ La première étape de ce mécanisme est la formation d'un complexe peroxo par la réaction du titane tétraédrique de surface avec le peroxyde d'hydrogène en solution. La présence d'eau ou d'alcool dans le milieu réactionnel permet de former un pont hydrogène avec le OOH de surface lui permettant d'être stabilisé. Finalement, le transfert d'oxygène se fait par un mécanisme électronique concerté, qui est représenté sur le Schéma 2.18.



Schéma 2.18 Mécanisme réactionnel pour l'époxydation des oléfines en présence de catalyseur au titane et de H_2O_2 comme agent oxydant ¹²³

À titre d'hypothèse, il est fort possible que le mécanisme réactionnel pour l'époxydation des oléfines en phase liquide en présence d'un catalyseur au titane en présence de TBHP soit similaire à celui du peroxyde d'hydrogène.

Tout d'abord, Wróblewska et al. ont étudié la réaction d'époxydation du limonène en présence d'une TS-1 avec un rapport atomique Ti/Si de 2% en présence de H_2O_2 comme agent oxydant en employant le méthanol comme solvant.¹²⁴ La conversion en limonène obtenue dans cette étude ne dépassait guère les 20% avec une sélectivité pour le 1,2-LO de seulement 22%. Les produits secondaires sont majoritairement des produits d'oxydation du limonène comme le carvéol et le carvone ainsi que le 1,2-limonène diol. Il est fort probable que la faible sélectivité soit due à un problème de diffusion des réactifs dans la structure mésoporeuse de la TS-1 favorisant ainsi la réaction secondaire d'oxydation du limonène.¹²⁴

L'époxydation du limonène en présence d'un catalyseur au titane de basses coordinations supporté sur une silice mésoporeuse de type MCM-41 en présence de peroxyde d'hydrogène comme agent oxydant a aussi été étudiée dans l'acétonitrile comme solvant.¹²⁵⁻¹²⁷ Comparativement à la TS-1, la conversion du limonène obtenue avec ces matériaux était nettement supérieure se situant entre 50 et 60%, dont la sélectivité en époxyde de limonène (mélange de 1,2-LO, 8,9-LO et de LDO) variait entre 40 à 60%. Toutefois, la formation de produits secondaires provenant de l'oxydation du limonène comme le carvone et le carvéol ainsi que la présence du 1,2-limonène diol dans le milieu réactionnel à plus de 40% font en sorte que la séparation post-réactionnelle devient plus complexe. De plus la réutilisation du catalyseur n'a pas été étudiée dans ces différentes études et il est fort probable qu'une désactivation du catalyseur ait eu lieu par la présence d'eau provenant de la solution de peroxyde d'hydrogène, puisque le support était une MCM-41.¹²⁵⁻¹²⁷

Chiker et al. ont étudié l'époxydation du limonène en présence d'un catalyseur au titane de basse coordination supporté sur une silice mésostructurée de type SBA-15 avec un rapport atomique Ti/Si de 4,4% à 70°C dans l'acétonitrile. Ces derniers ont effectué une comparaison
de l'efficacité du H_2O_2 et du TBHP dans le décane comme agent d'oxydation. Les résultats de cette étude ont démontré que le TBHP dissout dans le décane était supérieur à une solution aqueuse de 30% (m/m) de peroxyde d'hydrogène.¹²⁸ La conversion du limonène n'était que de 40% lorsque l'époxydation du limonène était effectuée en présence de peroxyde d'hydrogène comparativement à plus de 90% lorsque l'agent oxydant était le TBHP. De plus, les auteurs ont observé une lixiviation du titane lorsque la réaction d'époxydation était effectuée en présence du H_2O_2 et par conséquent le catalyseur subissait une désactivation après chaque cycle d'utilisation. En conclusion, l'époxydation du limonène devrait être préférablement effectuée par un catalyseur au titane de basse coordination supporté sur une silice mésoporeuse en présence d'une solution anhydre de TBHP dans le décane comme agent d'oxydation afin d'obtenir une excellente sélectivité en époxyde.

2.6 Époxydation des oléfines par le diméthyle dioxirane (DMDO)

2.6.1 DMDO généré in situ

Un agent époxydant idéal doit être hautement réactif, sélectif et, selon les nouvelles exigences des gouvernements et différentes réglementations, sans danger pour l'environnement. Il devrait être en mesure de transformer une large gamme de substrats avec divers groupes fonctionnels, de préférence dans des conditions réactionnelles relativement « douces » et finalement être facilement généré à partir de matériaux facilement disponibles et économiques. Bien entendu un tel agent d'époxydation n'a pas été encore inventé, mais les dioxiranes, et plus spécifiquement le diméthyle dioxirane (DMDO), ont pris de l'importance au cours de ces dernières décennies et semblent bien répondre à plusieurs de ces exigences à bien des égards.^{129, 130} Comparativement aux peracides, les peroxydes cycliques sont très efficaces dans le transfert d'oxygène tout en étant très doux envers le substrat et le produit de la réaction.¹³⁰ Cet agent oxydant très versatile peut époxyder une vaste gamme de substrats, résumée sur le Schéma 2.19.



Schéma 2.19 Substrats pouvant être époxydés par le DMDO ¹³⁰

Le protocole original pour mener l'époxydation des oléfines par le DMDO généré in situ est multiphasique. L'acétone ainsi que l'oléfine sont dissoutes dans un solvant organique nonmiscible à l'eau (dichlorométhane, toluène, benzène) en présence d'un tampon. La source d'oxygène, le monoperoxysulfate de potassium connu sous le nom commercial d'Oxone[®], est dissoute dans de l'eau et ajoutée goutte à goutte dans le milieu organique. Lorsque la solution aqueuse entre en contact avec la solution organique, l'acétone peut migrer dans cette phase aqueuse et réagir avec l'Oxone[®] produisant le DMDO.¹²⁹ Une fois produit, le DMDO migre de la phase aqueuse à la phase organique et réagit avec l'oléfine produisant un époxyde et une molécule d'acétone (Schéma 2.20).



Schéma 2.20 Époxydation des oléfines par le DMDO généré in situ

Il est nécessaire d'appliquer une forte agitation afin de favoriser le transfert de matière du DMDO de la phase aqueuse à la phase organique. Il est parfois nécessaire d'employer des agents de transfert de phase tels que des éthers couronnes ou le Bu₄NHSO₄. Le pH de la solution doit être maintenu entre 7 et 9 par l'utilisation d'un tampon, généralement le bicarbonate de soude sous forme solide.¹³⁰ Il est important de maintenir le pH entre 7 et 9 puisqu'à des valeurs de pH en dessous de 7, l'oxydation de la cétone par la réaction de Bayer-Villager est généralement favorable tandis qu'à des valeurs plus élevées, au-delà de 9 l'Oxone[®], subit une décomposition.¹³¹ En outre, d'autres cétones peuvent être employées telles que le butanone et le cyclohexanone pour l'époxydation des oléfines.¹²⁹ La réaction de Shi est une méthode de synthèse asymétrique des époxydes par l'utilisation d'un dérivé du fructose comme cétone (Schéma 2.21).



Schéma 2.21 Dérivé du fructose pour l'époxydation asymétrique des alcènes par la méthode de Shi¹³²

2.6.2 Solution de DMDO

Le caractère multiphasique et l'interdépendance des différents paramètres lors de l'époxydation des oléfines par le DMDO généré in situ amène une complexité d'ingénierie tant dans la mise à l'échelle des conditions semi-continues que dans la conception d'un procédé continu (en anglais flow process). L'une des difficultés réside dans le maintien du pH local du mélange réactionnel ainsi que dans l'hydrodynamique de la goutte de la solution aqueuse d'Oxone[®]. Pour contourner ce problème, il est possible de préparer une solution de DMDO isolé dans l'acétone.



Schéma 2.22 Système discontinu pour la production à grande échelle de la solution de DMDO isolé ¹³³

Le DMDO est généré dans la cuve principale du réacteur du Schéma 2.22 par l'ajout de 6 portions de 1,35 kg d'Oxone[®] solide dans un mélange eau-acétone en présence de bicarbonate de sodium comme tampon à 20°C sous forte agitation. Le mélange DMDO-acétone est extrait de ce mélange en réduisant la pression interne du réacteur à 400 mbar, puis recondenser à -40°C. Ce système produit en général 3-3,5 L de solution de DMDO dans l'acétone et sa concentration qui se situe entre 60 et 80 mM et peut être maintenue dans un congélateur à -20°C pendant plusieurs mois.¹³³

Des chercheurs de BASF ont développé et breveté un procédé continu en 2 étapes pour l'époxydation des oléfines en utilisant une solution de DMDO dans l'acétone comme agent oxydant. La représentation simplifiée du procédé continu est donnée sur le Schéma 2.23.¹³⁴



Schéma 2.23 Représentation du procédé continu de BASF pour l'époxydation des oléfines

La première étape consiste à acheminer une solution aqueuse d'Oxone[®], une solution aqueuse de bicarbonate de sodium et de l'acétone dans un premier réacteur afin de former le DMDO (Réacteur 1). Suivant cette étape, le mélange eau-acétone et DMDO est acheminé dans un séparateur (Séparateur 1) qui opère sous vide et à faible température afin de séparer le mélange DMDO-acétone de l'eau. L'eau est par la suite recirculée et recyclée dans le système afin de produire la solution d'Oxone[®]. Le mélange acétone-DMDO est condensé puis acheminé au Réacteur 2 dans lequel a lieu la réaction d'époxydation. Après la réaction, l'acétone et l'époxyde formé sont séparés dans une deuxième unité par simple évaporation. L'acétone sous forme vapeur est recondensée puis réacheminée au Réacteur 1 afin d'être reconvertie en DMDO. Ce brevet est très intéressant puisqu'il démontre qu'il est possible d'effectuer un procédé continu d'époxydation des alcènes par le DMDO. Le grand avantage du DMDO comme agent oxydant est l'utilisation de l'acétone comme solvant qui est considéré comme acceptable pour le développement de procédés industriels.^{74, 75, 135} De plus, ce solvant volatil est facilement séparé du produit, récupéré puis réacheminé dans le procédé,

ce qui est un net avantage tant dans la réduction du coût du procédé que dans la production de déchets.

2.6.3 Époxidation du limonène par le DMDO

Asouti et Hadjiarapoglou ont effectué l'époxydation du limonène en présence de DMDO dans l'acétone à 0°C. La conversion du limonène était de 84% avec une sélectivité de 80% en 1,2-LO et de 20% en LDO. De plus, aucune réaction d'oxydation ou d'ouverture du cycle époxy n'a été observée dans ces conditions. Par conséquent, cette technique d'époxydation relativement verte pourrait être envisagée et optimisée afin de produire le dioxyde de limonène.¹³⁶

3 Réactions chimiques sous ultrasons

3.1 Généralité sur les ultrasons

Les débats scientifiques et les mandats politiques des dernières décennies ont imposé aux industriels d'évoluer dans la conception et l'emploi de techniques conviviales dans l'objectif de minimiser les quantités de déchets chimiques générés ainsi que leurs consommations en énergie. À cet égard, l'irradiation par ultrasons est devenue l'un des plus moyens les plus efficaces d'aider de manière significative à développer des procédés chimiques «verts» en améliorant la sélectivité des réactions chimiques tout en diminuant la consommation d'énergie. ¹³⁷ Les ultrasons sont des ondes mécaniques qui nécessitent un milieu élastique pour se propager et diffèrent des sons audibles par la fréquence des ondes. Les fréquences audibles aux humains sont comprises entre 16 Hz et 20 kHz, tandis que les fréquences ultrasonores vont de 20 kHz à 10 MHz (Schéma 3.1).



Schéma 3.1 Fréquences des ondes sonores¹³⁸

Les principaux paramètres physiques qui caractérisent les ultrasons sont la puissance (W), la fréquence (Hertz) et la longueur d'onde (cm) à partir de laquelle l'intensité ultrasonore (I) est calculée (W. cm⁻²). Les ultrasons sont classifiés en deux catégories :

- Les ultrasons de basse puissance dont la fréquence se situe entre 100 et 1000 kHz. Ces ondes n'occasionnent aucun changement chimique ou physique et sont souvent employées dans l'imagerie médicale.¹³⁸
- Les ultrasons de haute puissance dont la plage de fréquence se situe de 20 à 100 kHz. Ces ondes peuvent occasionner des changements physiques et chimiques et sont employées en chimie de synthèse afin d'accélérer la vitesse des réactions chimiques.

La sonochimie consiste à l'utilisation des ultrasons afin d'améliorer la vitesse d'une réaction chimique et s'est avérée particulièrement efficace dans le domaine de la synthèse organique. ¹³⁹⁻¹⁴¹ Les principaux effets des ultrasons sur un milieu liquide sont attribués au phénomène de cavitation issu des processus physiques qui créent, agrandissent et implosent des microbulles de gaz dissouts dans le liquide. Les molécules qui constituent le milieu liquide sont maintenues par des forces attractives et comme une onde ultrasonore traverse le milieu, un déplacement longitudinal des molécules est induit par cette onde agissant comme un piston en surface, créant une succession de phases de compression et de raréfaction. En présence d'ultrasons, la distance intermoléculaire des molécules du liquide augmente et ces molécules par la suite se contractent en fonction de l'onde. À très basse pression lors de la raréfaction, la distance intermoléculaire peut dépasser la distance moléculaire critique et le liquide peut donc se séparer ce qui a pour conséquence de former des espaces vides ou des microbulles. Ces microbulles oscillent avec le mouvement de l'onde ultrasonore et ainsi augmentent en taille en absorbant de la vapeur provenant du milieu liquide environnant et en s'agrégeant avec d'autres microbulles. Après quelques cycles, les microbulles atteignent une taille instable et s'effondrent violemment, libérant de grandes quantités d'énergie et créant des températures ponctuelles localisées allant jusqu'à 5000 K et une pression de plus de 2000 atm pendant des périodes extrêmement courtes, créant ainsi des points chauds capables d'accélérer de façon spectaculaire la réactivité chimique dans le milieu réactionnel.¹³⁸ Le phénomène de croissance des bulles et d'effondrement est représenté sur le Schéma 3.2.



Schéma 3.2 Phénomène de cavitation en présence d'ultrasons¹³⁸

La haute pression et la température dégagée génèrent des microjets et des ondes de choc dans le milieu réactionnel lorsque les microbulles s'effondrent à la surface d'une paroi.¹⁴²

Différents facteurs tels que le solvant ainsi que la température peuvent aussi affecter le phénomène de cavitation. Le choix du solvant est dicté par la solubilité des réactifs dans celui-ci, mais aussi par d'autres paramètres physiques tels que la viscosité, la tension superficielle et la pression de vapeur du milieu dans la conception d'une réaction chimique sous ultrasons. Pour que les bulles de cavitation soient efficaces, la pression négative pendant le cycle d'expansion doit surmonter les forces de cohésion naturelles dans le milieu. L'augmentation de la viscosité augmente ces interactions moléculaires et donc une augmentation significative du seuil de cavitation est observée. De même, une tension superficielle élevée diminue les phénomènes de cavitation. La pression de vapeur est également directement corrélée au facteur de température ce qui influence la cavitation.¹⁴²

L'augmentation de température génère l'augmentation de la pression de vapeur et une diminution de la viscosité et de la tension superficielle, induisant la formation de davantage de vapeurs de solvant dans la cavité de la bulle, réduit la différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur de la bulle, qui va s'effondrer moins violemment et réduire les effets de la sonication.¹⁴² En conséquence, à des températures plus élevées, la cavitation peut être obtenue à des amplitudes inférieures. Cependant, les effets sonochimiques de ces bulles peuvent être réduits et l'utilisation de températures supérieures à un certain seuil peut générer des bulles de cavitation qui se développent très rapidement, diminuant ainsi l'efficacité.¹⁴²

Enfin, la fréquence peut, elle aussi affecter la cavitation. Lorsque la fréquence des ultrasons augmente, la production et l'intensité de la cavitation dans les liquides diminuent. Bien que diverses suppositions aient été faites pour expliquer cette observation, du moins en termes qualitatifs, il est possible d'affirmer qu'à de très hautes fréquences, lorsque les cycles de raréfaction (et de compression) sont très courts, le temps requis pour le cycle de raréfaction est trop faible pour permettre à une bulle de se développer à une taille suffisante pour provoquer une rupture du liquide. Même si une bulle devait être produite pendant la raréfaction, le temps nécessaire pour que cette bulle s'effondre peut-être plus long que celui qui est disponible dans le demi-cycle de compression. Les effets de cavitation résultants, par exemple la pression des ondes de choc, sont donc moindres aux fréquences les plus élevées.¹⁴² Le Schéma 3.3 montre la variation de la pression maximale du fluide en fonction de la fréquence pour une amplitude de pression constante.



Schéma 3.3 Variation de la pression maximale du liquide en fonction de la fréquence ¹⁴²

La plupart des appareils générateurs d'ultrasons modernes reposent sur des transducteurs (convertisseurs d'énergie) composés de matériaux piézoélectriques. Ces matériaux répondent à l'application d'un potentiel électrique sur des faces opposées avec un petit changement de dimension. Lorsque le potentiel est alterné à des hautes fréquences, le cristal convertit l'énergie électrique en énergie de vibration mécanique. À des potentiels alternatifs suffisamment élevés, un son de haute fréquence est généré et ce qui produit les ultrasons. En 1927, Richards et Loomis ont remarqué les premiers effets chimiques des ultrasons. À quelques exceptions près, ce domaine a été complètement négligé pendant près de 60 ans. Cependant, dans les années 1980, la sonochimie fait sa réapparition et a depuis été largement utilisée dans de nombreux domaines scientifiques. La raison de cette croissance, plus particulière en chimie, est sa grande efficacité afin d'accélérer les réactions chimiques et la disponibilité d'équipements de laboratoire peu coûteux et appropriés tels que des bains de nettoyage à ultrasons (basse intensité) ou sondes ultrasoniques (haute intensité) représentées sur le Schéma 3.4.



Schéma 3.4 Sonde à ultrasons employée pour les réactions chimiques

Un des éléments importants de la sonde à ultrasons est sans nul doute la sonotrode, une tige métallique permettant de transmettre les ultrasons dans le milieu liquide. Elle est faite d'un alliage de titane ou d'aluminium et doit être suffisamment résistante aux divers agents chimiques du milieu réactionnel ainsi qu'à la dégradation causée par le phénomène de cavitation. Les sondes à ultrasons sont classées en trois parties selon les caractéristiques principales suivantes, soient forme de la coupe transversale, forme de la section longitudinale et nombre d'éléments ayant un profil transversal longitudinal différent. Différentes géométries de ces sondes sont représentées sur le Schéma 3.5.



Schéma 3.5 Géométrie des sondes à ultrasons ¹³⁷

3.2 Réaction d'époxydation sous ultrasons

L'époxydation des esters d'acides gras à longues chaines a été effectuée par agitation classique et sous ultrasons en présence du m-CBPA comme agent oxydant. En seulement 15 minutes, l'oléate de méthyle a été époxydé et un rendement de 98% a été ainsi obtenu. Lorsque cette même réaction a été effectuée en employant une agitation classique, le rendement n'était que de seulement 48% après 2 heures de réaction. ¹⁴³ L'époxydation du limonène a été effectuée sous ultrasons en présence d'hydrotalcite comme catalyseur en utilisant le peroxyde d'hydrogène comme agent oxydant dans l'acétonitrile comme solvant à une température de 70°C. Dans ces conditions, la conversion obtenue du limonène est de 100% avec un rendement de 32% pour le 1,2-LO ainsi qu'un rendement de 29% pour le LDO après 3 heures de temps de réaction. ¹⁴⁴ Il est fort probable dans ces conditions réactionnelles

que la présence d'eau provenant de la solution de peroxyde d'hydrogène ainsi que la température du milieu aient conduit à une hydrolyse des époxydes et à la formation de diols. Un contrôle minutieux des conditions réactionnelles aurait été nécessaires afin d'optimiser le rendement en dioxyde de limonène. Toutefois, la présence du LDO dans le milieu réactionnel est très encourageante puisque ce composé est largement employé dans le développement de plastiques verts.

4 Objectifs

Basés sur la revue de la littérature présentée dans les sections précédentes, les objectifs de ce travail de recherche consistent d'abord à développer une méthode d'époxydation du limonène hautement efficace dans des conditions considérées comme vertes. La première partie de ce travail reprendra les travaux de Bérubé et al sur la conception d'un catalyseur hétérogène au titane de basse coordination supporté sur une silice mésoporeuse pour l'époxydation du limonène. Certaines améliorations seront apportées tel que le choix du support, la SBA-16, et une simplification de la méthode d'imprégnation. Une étude systématique des conditions réactionnelles telles que la température de la réaction, la teneur en TBHP dans le décane, le rapport atomique Ti/Si et la réutilisation du catalyseur sera effectuée afin d'obtenir le meilleur rendement possible en époxydes de limonène tout en évitant la formation de produits secondaires.

La deuxième partie de ce travail mettra l'emphase sur le développement d'une technique de préparation du dioxyde de limonène. Tout d'abord, la double époxydation du limonène en présence d'un catalyseur au titane de basse coordination a été étudiée. Toutefois ce matériau n'a pu produire le diépoxyde de limonène. L'utilisation du DMDO en absence de catalyseur dans des conditions semi-continues pour la double époxydation a été considérée comme une alternative verte au titane de basse coordination supporté sur une silice mésoporeuse. Cet agent oxydant est peu connu des industriels et devient une alternative intéressante au m-CPBA. Une étude approfondie de cette réaction dans des conditions biphasiques et en excès d'acétone a été effectuée. Devant les succès obtenus avec le DMDO en excès d'acétone, la troisième partie de ce travail consiste à étudier l'époxydation du limonène ainsi que d'autres terpènes sous ultrasons afin d'augmenter la vitesse de transfert du DMDO de la phase aqueuse à la phase organique et ainsi d'accélérer considérablement la vitesse de la réaction.

5 Méthodologie expérimentale

5.1 Synthèse des catalyseurs au titane de basse coordination supporté sur une silice mésoporeuse de type SBA-16

La SBA-16 est similaire à celle rapportée par Kleitz et al.^{145, 146} Dans une synthèse typique, 5,35 g de F127 (BASF) est dissout dans une solution agitée contenant 257,2 g d'eau et 10,6 g d'acide chlorhydrique concentré (35-37%) à 45 °C. Après que le F127 a été complètement dissout, 16,1 g de n-butanol a été ajouté à la solution comme co-tensioactif. Finalement, 25,45g de tétraéthylorthosilicate comme source de silice (TEOS, 98%, Aldrich), ont été ajoutés au mélange. La solution est maintenue sous agitation pendant 24 heures. Le mélange résultant a été ensuite placé dans un autoclave pour permettre un vieillissement hydrothermique pendant 24 h à 140°C.

Méthode 1

À la suite du vieillissement hydrothermique, la solution est refroidie à 5°C et le pH de cette solution est ajusté à pH 10 l'aide d'une solution concentrée d'hydroxyde d'hydroxyde d'ammonium. Une solution de Ti(OPr)₄ et d'acétylacétone avec un rapport molaire de 1:3 a été dissout dans l'éthanol et ensuite ajouté à la solution mère de SBA-16. La solution a été maintenue sous agitation pendant 2 h, filtrée puis lavée avec 300 mL d'éthanol anhydre afin d'éliminer les traces du complexe de titane non greffé. Finalement le matériau a été séché dans un four à 100°C et calciné à 550°C pendant trois heures avec une rampe de température de 2°C min⁻¹.

Méthode 2

Une solution de TiO(ACAC)₂ dissout dans 200 mL de toluène puis chauffée à 45°C a été préparée. Lorsque la solution est devenue complètement translucide, la SBA-16 préalablement calciné à 550°C pendant 6 h a été ajoutée à la solution de titane. La suspension a été maintenue sous agitation pendant 2h. Le solide est par la suite filtré, lavé avec 300 mL de toluène afin de retirer le titane non greffé et séché à 100°C pendant 24 heures. Finalement, le matériau a été séché dans un four à 100°C calciné à 550°C pendant trois heures sous air avec une rampe de température de 2°C min⁻¹.

5.2 Caractérisation des catalyseurs

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote ont été mesurées à -196 °C en utilisant un analyseur de sorption Autosorb-1C. Les distributions de taille de pore et les courbes de surface cumulée ont été déterminées en utilisant la méthode 31 de la théorie fonctionnelle de densité non locale (NLDFT) fournie avec le logiciel Autosorb-11.55 de Quantachrome Instruments. Le modèle choisi était l'adsorption de l'azote moléculaire sur silice à -196 °C en supposant une géométrie de pores cylindriques et en mettant en oeuvre le modèle des isothermes d'adsorption (NLDFT) (métastable). Avant l'analyse élémentaire, le catalyseur a été digéré dans un mélange d'acide chlorhydrique à 10% (V/V) et d'acide fluorhydrique à 1% (V/V). L'analyse élémentaire a été effectuée dans un spectromètre Perkin-Elmer Atomic Absorption M1100B. La coordination du titane a été déterminée par réflectance diffuse UV-Vis sur un Varian Cary 300 Bio avec un taux de balayage de 200 nm par seconde.

5.3 Essais catalytiques

5.3.1 Réactions catalytiques en présence de catalyseurs au titane de basse coordination supporté sur une silice mésoporeuse

Les essais catalytiques ont été réalisés dans un ballon à fond rond de 50 mL avec 300 mg de catalyseur, 10 mL du solvant approprié, 6,2 mmol de limonène et 11,2 mmol de TBHP en solution dans le décane à 75 °C pendant 24 h sous agitation à 500 tr/min. en utilisant une plaque thermostatée Thermoplate Fisher Scientific équipée d'un thermocouple. Le catalyseur a été séparé de la solution par centrifugation.

5.3.2 Époxydation du limonène par le DMDO généré in situ

5.3.2.1 Réaction biphasique

La réaction biphasique du limonène avec l'Oxone[®] a été réalisée en suivant la procédure indiquée par Hashimoto et Kanda.¹⁸⁴ 40 mL d'eau, 3,55 g de bicarbonate de sodium, 4,90 g d'acétone, 40 mL d'acétate d'éthyle et 8,5 mmol du R (+) - limonène (Sigma-Aldrich, 97%) ont été mélangés dans un ballon à fond rond à trois cols. Une solution aqueuse de 50 ml contenant 5,20 g d'Oxone[®] a été ajoutée goutte à goutte à un débit de 1 ml min⁻¹ en utilisant une pompe à seringue à température ambiante. La réaction a ensuite été maintenue sous agitation vigoureuse pendant une heure supplémentaire. Le mélange réactionnel a été extrait par liquide-liquide avec de l'acétate d'éthyle, évaporé et finalement analysé par GC-FID afin de déterminer la conversion et le rendement en époxydes.

5.3.2.2 Réaction en excès d'acétone

La réaction a été effectuée à température ambiante dans des conditions semi-continues. Dans un ballon à fond rond à trois cols, on a ajouté 30 ml d'acétone, 4 g de bicarbonate de sodium et 10 mmol de R (+) - limonène (Sigma-Aldrich, 97%). 26 mmol de monoperoxysulfate de potassium (Oxone[®]) ont été dissous dans 50 mL d'eau (0,52 M) et ajoutés au ballon à trois cols à l'aide d'une pompe à seringue reliée à un tube Tygon de 4 mm de diamètre. Le mélange réactionnel a été séparé par extraction liquide-liquide au moyen d'éther diéthylique. La phase organique a été séchée sur du sulfate de magnésium et évaporée. La conversion et le rendement en époxydes ont été déterminés par GC-FID. Le mélange réactionnel a également été analysé par spectroscopie RMN ¹H dans CDCl₃ et par GC-MS.

5.3.2.3 Réaction sous ultrasons

Un ballon en verre de 125 ml a été initialement rempli avec 40 ml d'acétone, 4,0 g de bicarbonate de sodium et 10 mmol de limonène (entrée 8.1a). Une solution aqueuse de 60 mL de 0,52 M d'Oxone[®] a été ajoutée en utilisant une pompe à seringue à un débit constant

de 1 mL min-1 lorsque la réaction est effectuée sous agitation classique et 10 mL min⁻¹ sous ultrasons. La sonotrode utilisée pour la sonication était de 7 mm de diamètre (39 mm²) et de 95 mm de longueur (Hielsher). La puissance nominale des ultrasons appliquée était de 50 W avec une fréquence de 26 kHz. Le ballon de 125 mL a été immergé dans un bain-marie afin de maintenir le contenu à température ambiante. Le milieu réactionnel biphasique a été séparé par extraction liquide-liquide en utilisant de l'éther diéthylique. La couche organique a été séchée sur du sulfate de magnésium et évaporée sur un évaporateur rotatif. D'autres terpènes tels que l' α -pinène (entrée 8.2a), le β -pinène (entrée 8.3a), la carveol (entrée 8.4a), le carvone (entrée 8.5a) et le farnesol (entrée 8.6a) ont également été époxydés dans les mêmes conditions

5.4 Caractérisation du milieu réactionnel

Tous les mélanges réactionnels ont été analysés en utilisant un chromatographe en phase gazeuse CP-3800 (Varian Inc.) équipé d'un détecteur à ionisation de flamme (FID), une colonne Stabilwax (30 mx 0,53 mm x 1 μ m) couplée à une colonne de garde de 5 m. La conversion du limonène a été déterminée à l'aide de l'équation 1

$$Conversion(\%) = \frac{n_{o(\text{lim onene})} - n_{f(\text{lim onene})}}{n_{o(\text{lim onene})}} * 100$$
(1)

Et les rendements en limonène par l'équation 2 :

$$Rendement(\%) = \frac{n_{epoxide}}{n_o(limonene)} * 100$$
(2)

Les deux standards de l'oxyde de 1,2-limonène ainsi que le dioxyde de limonène ont été achetés auprès de Sigma-Aldrich. Le méthoxybenzène a été utilisé comme standard interne. Pour déterminer la présence de dioxyde de limonène, d'oxyde d'a-pinène ou d'oxyde de ß-pinène, la composition du mélange réactionnel a été confirmée par GC-MS. Le GC-MS employé était un système HP Hewlett-Packard HP série 5890 et un modèle MSD Hewlett-

Packard 5970. La GC-MS était équipée d'une colonne capillaire Zebron ZB-5MS (30 mx 0,25 mm x 0,25 mm).

Les rendements en oxydes de carvone, de carveol et de farnésol ont été déterminés par RMN ¹H. Les spectres RMN sont disponibles dans la section Annexe de cette thèse.

6 Epoxidation of limonene over low coordination Ti in Ti-SBA-16

Luc Charbonneau and Serge Kaliaguine *

Department of Chemical Engineering, Laval University, Quebec, Canada, G1V 0A6 *serge.kaliaguine@gch.ulaval.ca

Applied Catalysis A: General 2017, 533, 1-8.

6.1 Résumé

L'époxytion du limonène a été effectuée en présence de catalyseurs Ti-SBA-16 préparés par deux différentes techniques d'imprégnation post-greffage. La première consistait à synthétiser in situ un précurseur d'acétylacétonate de titane et l'autre utilisait le TiO(ACAC)₂ directement. Les conditions réactionnelles ont été optimisées. La réaction doit être effectuée à 75°C dans l'acétonitrile en utilisant un rapport molaire TBHP/limonène de 11/6. La conversion du limonène a atteint 80% avec une sélectivité pour le 1,2-oxyde de limonène de 79% et cela pour les deux méthodes d'imprégnations employant une Ti-SBA-16 avec un rapport atomique de 7,3% comme catalyseur. Dans les mêmes conditions, la structure 3D de la SBA-16 comme support a favorisé le transfert de matière des réactifs et des produits comparativement à la structure 2D des pores de la SBA-15. Aucune différence catalytique n'a été observée pour la Ti-SBA-16 lorsque le rapport atomique Ti/Si variait de 5% à 13,4%. La réutilisation du catalyseur a été étudiée et cet essai n'a démontré aucun changement d'activité après trois cycles.

6.2 Abstract

Epoxidation of limonene was studied over Ti-SBA-16 catalysts prepared by using two different post grafting techniques. The first one consisted of an in situ synthesis of a titanium acetylacetone (ACAC) precursor and the other one used directly TiO(ACAC)₂. Reaction

conditions such as temperature, concentration of TBHP and solvent polarity were optimized. The reaction should be carried out at 75°C in acetonitrile using a TBHP/limonene molar ratio of 11/6. The conversion of limonene reached 80% with a 1,2-limonene oxide selectivity of 79% for both impregnation methods using Ti-SBA-16 with a Ti/Si atomic ratio of 7.3%. Under the same conditions the 3D pore structure of SBA-16 support favors reactants and products mass transfer compared to the 2D pore structure of SBA-15. No differences in catalytic activity were observed as atomic ratio Ti/Si was varied from 5 to 13.4% in Ti-SBA-16. Repeated catalytic tests showed no change in activity over three process cycles.

6.3 Introduction

The polymer industry is facing the new challenge of producing more green and renewable polymers. Corma et al underlined that natural products could be alternative sources to petroleum derived monomers.¹⁰ Limonene is a low cost raw material easily obtained by extraction from citrus oil. The annual production of limonene reached 70 000 tons per year in 2013.^{17, 147} Limonene oxide is the epoxidation product of limonene. Limonene oxide based polycarbonates have been synthesized and have shown very promising properties.^{49, 51} Homogeneous catalysis using molybdenum or trimethylrhenium complexes have shown high limonene conversion with high selectivity to the 1,2-limonene epoxide.¹⁴⁸⁻¹⁵⁰ Homogeneous catalysts are however difficult to implement at industrial scale due to the need of separation from the reaction mixture and problematic reusability.

In the early seventies, Sheldon reported that titanium supported on silica can epoxidize olefins in the presence of a peroxide.^{72, 73} Further studies of supported titanium have shown high olefin conversion and selectivity, as high as homogeneous molybdenum catalysts.⁷⁰ Sheldon thought that the activity of silica supported titanium is related to its Lewis acid character. Based on his homogeneous catalysis observations, it was believed that silica enhances the Lewis acid character of titanium which led to a higher activity than pure TiO₂. At this time, Sheldon was not aware of the importance of titanium coordination for catalytic activity.

Berube et al. developped a soft-templating titanium post-grafting impregnation on SBA-15.^{118, 120} This technique was shown to yield very active solid catalysts for the epoxidation of cyclohexene. Recently some attempts were made to epoxidize limonene over Ti-SBA-15 but conversion and selectivity were still low.^{126, 151-153} One work describes the use of MCM-41 supported Ti for limonene epoxidation. No catalyst stability was reported MCM-41 is known to be a thin walled not hydrothermally resistant mesostructured silica material. The various solids produced were compared as catalysts in the epoxidation reaction of limonene to limonene oxide. In this work it was attempted to prepare low coordination Ti-SBA-16 by the technique of Bérubé et al. and to improve on this preparation method by directly impregnating the support with a solution of titanium ACAC.

6.4 Experimental

Material Synthesis: SBA-16 synthesis is similar to the one reported by Kleitz et al. ^{145, 146,} ¹⁵⁴ In a typical synthesis, 5.35g of F127 (BASF) was dissolved in a stirred solution containing 257.2 g water and 10.6 g concentrated hydrochloric acid (35-37%) at 45°C. When the F127 was dissolved, 16,1 g of n-butanol was added to the solution as a cosurfactant. Finally 25.45 g of tetraethylorthosilicate (TEOS, 98%, Aldrich) was added to the mixture. The solution was agitated for 24 h. The resulting mixture was transferred to an autoclave to allow hydrothermal aging for 24 h at 140°C. The solution was thereafter cooled down to 5°C and the pH was adjusted to 10. For the preparation of Ti-SBA-16 by the method of Berube et al (method 1) a mixture of Ti(OPr)₄ (Alfa Aesar, 98%) and acetylacetonate (Aldrich,) with a molar ratio of 1/3 in anhydrous ethanol was then added to the suspension of SBA-16 in its mother solution.^{118, 120} The solution was stirred for 2 h, filtered and washed with a 300 mL anhydrous ethanol to remove any un-grafted complexe. Finally, the material was dried for 24h at 100°C and calcined at 550°C (ramp of temperature: 2°C/min) for 3 h. A new simpler method (method 2) has been developed in this work. $TiO(ACAC)_2$ (Strem 98%,) was dissolved in 200 mL toluene at 45°C. SBA-16 was previously calcined at 550°C for 6 h, added to the solution and agitated for 2 h. The solid was filtered, washed with 300 mL of toluene and dried in oven at 100°C for 24 h. Finally, the sample was calcined at 550°C (ramp

of temperature: 2°C/min) for 3 h. In order to avoid any confusion, the post grafting method is specified in parentheses; (1) for method 1 and (2) for method 2.

Characterization: Nitrogen adsorption-desorption isotherms were measured at -196 °C using an Autosorb-1C sorption analyzer. The pore size distributions and the cumulative surface area curves were determined using the nonlocal density functional theory (NLDFT) method 31 supplied with the Autosorb-11.55 software from Quantachrome Instruments. The kernel selected was N₂ sorption on silica at -196 °C assuming a cylindrical pore geometry and implementing the model of (metastable) NLDFT adsorption isotherms (adsorption branch). Prior to elemental analysis, the catalyst was digested in a mixture of 10% (V/V) hydrochloric acid and hydrofluoric acid 1% (V/V). Elemental analysis was performed in a Perkin-Elmer Atomic Absorption M1100B spectrometer. Titanium coordination was determined by diffuse reflectance UV-Vis on a Varian Cary 300 Bio with a scan rate of 200 nm per second.

Catalytic tests: The catalytic tests were performed in a 50 mL round bottom flask with 300 mg of catalyst, 10 mL of the appropriate solvent, 6.2 mmol of limonene and 11,2 mmol of TBHP in decane solution at 75°C for 24 h with an agitation at 500 rpm using a Fisher Scientific Thermoplate equipped with a thermocouple. The catalyst was separated from the solution by centrifugation. The reaction mixture was analyzed using a CP-3800 gas chromatograph (Varian Inc.) equipped with a flame ionization detector (FID), a Stabilwax column (30 m × 0.53 mm × 1 μ m) coupled with a 5 m guard column. The limonene conversion was determined using Equation 1:

$$Conv(\%) = \frac{n_o(limonene) - n_f(limonene)}{n_o(limonene)} * 100$$
(1)

And the selectivity was calculated using Equation 2:

$$Sel(\%) = \frac{n_{epoxide}}{n_o(limonene) - n_f(limonene)} * 100$$
(2)

The reaction by-products were identified using a GC-MS ionic trap Thermo Instrument ITQ-900 Ultra Trace. The column used was a DB-5-MS ($30 \text{ m} \times 0.28 \text{ mm} \times 1 \text{ }\mu\text{m}$).

6.5 Results and discussion

Characterization: Titanium acetylacetonate (ACAC) complexes were favored over other titanium complexes in this study. The interests of using these compounds as Ti precursors to functionalize SBA-16 is the requirement of obtaining high dispersion and low coordination of the active Ti sites. Several catalysts were synthesized by method 1 with different Ti/Si ratios ranging from 5 and 13.4%. In this method, the amount of ACAC, temperature and pH of the solution are important parameters to control in order to produce a monomeric Ti(ACAC)₂(OPr)₂.^{118, 120} In reference 118 this synthesis method was used to prepare catalysts with Ti/Si ratios ranging from 0 to 13.4%. The epoxidation activity was shown to increase as the ratio was raised up to 5% which is the upper limit at which isolated tetracoordinated Ti species as produced. Above this value (5 to 13.4%) the activity was found to be constant, but the materials showed increased stability. Due to this Ti/Si range of density of tetracoordinated Ti remained essentially constant but some high coordination (up to 5) Ti was also formed. The advantage of using the ACAC ligand for catalyst preparation by method 2 is its ability to isolate the central titanium atom on the silica support, allowing high dispersion. In both impregnation methods, the two titanium ACAC complexes react with the hydroxyls of the surface and are converted to titanium oxide surface species upon calcination. N₂ sorption isotherms of pure SBA-16 and Ti-SBA-16 materials were determined. As can be seen on Figure 1, all samples exhibit a type IV isotherm with a hysteresis loop, indicating the presence of well-defined mesopores in the structure.



Figure 6.1 N₂-Sorption isotherms for Ti-SBA-16 catalysts

Calcined Ti-SBA-16 mesoporous catalysts displayed a relatively high surface area, large pore diameter and large pore volume (Table 6.1). The pore size was calculated by non-linear DFT using adsorption branch. Table 1 shows that the surface area slightly decreases upon addition of higher titanium amount which still however preserves the mesostructure of the material. The impregnation with toluene $TiO(ACAC)_2$ (method 2) yielded higher pore volume and pore diameter than the one of materials prepared by method 1. It seems that this impregnation method results in a better dispersion compared to the in situ formation of the titanium ACAC complex (method 1).

Catalyst	Ti/Si (%)	Surface (m²/g)	Pore diameter (nm)	Pore Volume (cm ³ /g)
SBA-16	-	693	12.6	0.82
Ti-SBA-16-(1)	5.0	608	11.6	0.71
Ti-SBA-16-(1)	7.3	600	11.4	0.68
Ti-SBA-16-(2)	7.9	635	11.7	0.78
Ti-SBA-16-(1)	13.4	582	11.2	0.60

Table 6.1 Physical properties of the catalysts

The XRD patterns, represented on Figure 2, for the calcined Ti catalysts, exhibit a strong 110 reflection peak at 0.54° corresponding to the *Im3m* cubic geometry of SBA-16.¹⁵⁵ As illustrated on Figure 6.2 the symmetry of mesoporous structure was essentially maintained after calcination of the grafted titanium material.



Figure 6.2 Small angle X-ray diffraction patterns of Ti-SBA-16 catalysts

In this study the hydrothermal aging of SBA-16 was set to be at the high temperature of 140°C which enhances the formation of larger pores in order to favor the diffusion of the reactants. The catalytic activity of the epoxidation catalyst is mainly influenced by its accessibility of the reactants to the active sites. Low temperature hydrothermal aging could have resulted in high silanol density, mainly situated in the intrawall micropores allowing high amounts of grafted titanium.^{120, 156} On the other hand, during calcination, the condensation of these silanols would have entrapped the active sites located in the micropores, blocking their accessibility for the reactants.¹²⁰ Materials, prepared at high temperature hydrothermal aging, present therefore higher density of accessible active sites after calcination. This effect allows reaching higher catalytic activities.¹²⁰

To be active in epoxidation reaction, Ti(IV) must be in a tetrahedral coordination. Diffuse Reflectance UV–Visible (DR-UV-Vis) spectroscopy is a rapid and effective technique for revealing the state of titanium species in porous silica materials. In the range of 200-400 nm, the absorption of visible light is highly sensitive to the coordination of the titanium states and to the presence of TiO₂ clusters. Figure 6.3 shows the DR-UV-Vis spectra of Ti-SBA-16 obtained by impregnation with method 1, the in situ titanium ACAC synthesis and impregnation method 2.



Figure 6.3 DR-UV of selected Ti-SBA-16 Catalysts

All catalysts, prepared by both impregnation methods, show a peak centered at 220 nm indicating that titanium is present in a tetrahedral coordination. For sample prepared by method 1 with Ti/Si atomic ratios between 5 to 13.4%, the adsorption signal at 220 nm does not increase which indicates that the amount of tetrahedral titanium reached a constant value. These results are similar to those obtained for Ti catalysts based on SBA-15 mesoporous silica.¹¹⁸ Moreover, the adsorption spectrum is rather broad with secondary peak at 320-340 nm. This suggests that small TiO₂ clusters of penta-coordinated titanium species are formed which could be ascribed to the formation of Ti-O-Ti chemical bonds during the calcination process.¹⁵⁷

Catalytic reaction: The reaction of limonene with TBHP in the presence of Ti-SBA-16 catalysts may result in different epoxide isomers represented on Figure 6.4.



Figure 6.4 Epoxides from the epoxidation of limonene

In general, the rate of epoxidation increases with increasing substitution of the olefin with alkyl groups, which is consistent with the electrophilic nature of the reagent.⁷⁰ Based on this observation, the major products will be of course 1,2-limonene oxide. 1,2-8,9-limonene dioxide would be produced by the double epoxidation of limonene.

Limonene oxide based polycarbonates are produced by reacting 1,2-limonene oxide with CO_2 .^{49, 51} For industrial applications, it is crucial to obtain the highest possible yield of 1,2-limonene oxide. A series of catalytic tests were conducted using a catalyst prepared by method 1 with an atomic ratio of Ti/Si of 7.3% in the interest of establishing the optimal reaction parameters. First, the temperature effect on the conversion of limonene and selectivity toward 1,2-limonene oxide was studied and the results are summarized on Figure 6.5.



Figure 6.5. Temperature effect on conversion of limonene and selectivity for 1,2-limonene oxide using Ti-SBA-16 Ti/Si = 7.3 %, 11 mmol of TBHP, 6 mmol of limonene in acetonitrile

Figure 6.5 shows that a rise in temperature from 70°C to 75°C improves the conversion from 59% to 80% without affecting its selectivity. GC-MS analysis of the reaction medium was performed for the determination of the reaction by-products. Only 8,9-limonene oxide isomer as a secondary product was present in the reaction mixture. At 80°C, the selectivity for 1,2-limonene oxide decreases drastically from 81% to 51% which is explained by the thermal autodecomposition of tert-butyl hydroperoxide. At 45°C, TBHP is considered to be indefinitely stable. On the other hand, heating the reaction medium above this temperature favors the reaction of TBHP autodecomposition represented on Scheme 6.1.¹⁵⁸



Scheme 6.1 Mechanism of TBHP decomposition ^{158, 159}

The first step of this reaction consists of the homolytic cleavage of the peroxo group forming tert-butyl-O and a radical OH.Tert-butyl-O then reacts with another tert-butyl hydroperoxide molecule which produces tert-butanol and tert-butyl-OO radical. The final step of this radical mechanism consists of the conversion of tert-butyl-OO radical into molecular oxygen and tert-butyl-O. These radicals present in the reaction medium react with limonene and convert it into sub-products such as carvone, perillal and carveol. Even though these molecules are often considered as undesired products, they could be used in fragrance or perfume industries, and they also have real interest in polymer industries.

Tert-butyl hydroperoxide in decane solution was favored over aqueous TBHP and hydrogen peroxide solutions in this work for several reasons. On the basis of their electrophilic properties, there should not be difference between TBHP and H₂O₂ in conjunction with metal catalysts epoxidation. TBHP is however far superior because of its stability and ease of manipulation.^{70, 158} The aqueous TBHP solution reduces the conversion and selectivity since water molecules compete with the peroxide for adsorption on the actives sites.^{122, 160} Moreover, the presence of water in both H₂O₂ and TBHP reduces the selectivity of epoxide, as when the latter is formed it is readily converted to the corresponding diol. ⁵⁹ When TBHP was used in aqueous solution, the selectivity for the 1,2-limonene diol varied from 8 to 20%.^{126, 127, 152, 161, 162} Even by changing the hydrophilic properties of silica to make it hydrophobic, the 1,2- limonene diol was still produced with a selectivity as low as 8%.¹⁶¹

Only one reference reports limonene epoxidation over SBA-15 supported Ti using both H₂O₂ and TBHP in aqueous solution with apparent high selectivity to limonene oxide in contradiction with all other published works.¹²⁸ Finally, TBHP is more beneficial to the selective production of epoxide than H₂O₂. Transition state involving Ti–OOR and a cyclic alkene must be much bulkier than that related to the Ti–OOH and alkene. This characteristic significantly retards the reaction rate of cyclic alkenes with TBHP, further decreasing the possibility of acid-catalyzed secondary ring-opening reaction of epoxide molecules .¹⁶³

Sheldon has suggested that epoxidation of alkenes under homogeneous conditions should be performed at a high alkene/peroxide ratio to favor the selectivity for the epoxide and avoid the competing radical reaction (Scheme 6.1). On the other hand, under these conditions, the yield for epoxides is very low and becomes less significant for industrial needs ⁷⁰. It was later found that using 2 equivalents of anhydrous TBHP with 1 equivalent of olefin can yield as high as 90% of epoxide ⁷⁰. Different catalytic tests were performed with different amounts of TBHP in acetonitrile at 75°C, the optimal temperature determined in the previous section. The results are summarized on Figure 6.6.



Figure 6.6 Conversion and selectivity to 1,2-limonene oxide as a function of TBHP initial content using Ti-SBA-16-(1) Ti/Si = 7.3 %, at 75°C with 6 mmol of limonene in acetonitrile

The results in Figure 6.6 show that increasing the amount of TBHP from 2.75 to 8.25 mmol, increases the conversion up to 45% with a selectivity remaining as high as 95%. When the reaction was performed with 11 mmol of the TBHP, which corresponds to oxidizing agent-olefin molar ratio of nearly 2:1, the conversion drastically increases to nearly 80% as the selectivity for 1,2-limonene oxide has decreased to 81%. GC-MS analysis has shown that 8,9-limonene oxide was present but no 1,2-8,9 limonene diepoxide was detected in the reaction mixture. At 11 mmol of TBHP, it is then possible to conclude that the selectivity for monoepoxides is 100%. The selectivity for the 1,2-epoxide decreases from 81% to 54% when the reaction is carried out with 13.5 mmol of TBHP. At this TBHP content, the autodecomposition reaction (scheme 1) becomes more favorable and the OH⁺ radical formation becomes more important which decreases the selectivity toward the epoxide.^{158, 159}

The activity and selectivity of titanium catalysts for the epoxidation of alkenes is related to the nature and polarity of solvents. For example, acetonitrile exhibits higher conversion and selectivity when catalysts such as Ti-MWW and Ti-Beta are employed compared to TS-1 which was shown to be more active in methanol medium. ^{164, 165} However, methanol and acetonitrile have similar polarity and they only differ by their protic/aprotic properties. Polar protic solvent, especially alcohols, can form complexes with the active center that help stabilizing the Ti-OOR with the formation of an hydrogen bond.^{164, 165} On the other hand, like water, alcohols such as methanol are less interesting solvents due to their reaction with the epoxides which converts the later into ether-glycol by-products.⁵⁹ In this, study three different aprotic solvents, ranging from non-polar to highly polar, were used and compared. The results are displayed in Table 6.2.

Solvent	Relative polarity	Temperature °C	Conversion (%)	1,2-limonene oxide Selectivity (%)		
Acetonitrile	0.460	75	80	82		
Ethyl Acetate	0.228	75	65	68		
Cyclohexane	0.006	75	58	5		
Reaction conditions: 6.2 mmol of limonene, 11 mmol of THBP in decane, 0.3 g of Ti-SBA-16-(1) (Ti/Si						
/.3%), /5°C, 10 mL of solvent, 24h						

Table 6.2. Relation of solvent dielectric constant with conversion and selectivity

Cyclohexane is the less interesting solvent. Its non-polar hydrophobic character does not allow good diffusion of the substrate from the reaction medium to the active sites. In the presence of titanosilicate materials, alkanes are known to be converted to alcohol by radical reactions.¹⁶⁶ The high conversion of limonene in the presence of cyclohexane is mostly related to the radical reaction from the tert-butyl hydroperoxide decomposition. Ethyl acetate yields interesting conversion and selectivity. Carniato et al obtained similar results by using TiO₂ on amorphous SiO₂.¹⁵³ Acetonitrile, which has the highest polarity, is by far the first choice solvent for epoxidation of alkenes such as limonene using TiO₂/SiO₂ catalysts. This solvent was also found to be the first choice for cyclohexene epoxidation and has yielded the highest conversion and selectivity. ^{127, 161, 163-165} For epoxidation reaction, solvent molecules are believed to be stabilising agents of the Ti-OOR in order to maintain the complex and avoid decomposition of the peroxide. Corma has proposed that a coordination chemical bond is formed between the supported titanium peroxo complex with a lone electron pair of methanol. Then, a bond is formed between one oxygen of Ti-OOR and the hydrogen from OH functional group. This solvent-Ti-OOR structure helps stabilise the peroxo group and favors higher conversion.¹⁶⁵ The relation between methanol and TiOOR is represented on Scheme 6.2a. Acetonitrile possesses the ability to complex with transition metals with its C-N π electrons.¹⁶⁷ In this work, we propose that the coordination of acetonitrile with supported titanium catalysts is similar to that of methanol. The complex between acetonitrile and the supported titanium active site is represented on Scheme 6.2b.



Scheme 6.2 Coordination of a) Methanol with supported titanium on silica according Corma et al.¹⁶⁵ and b) Proposed coordination structure of acetonitrile with Ti-SBA-16

Similar to the coordination bond between the π electrons of C-N and titanium, a Van der Waals interaction is formed between the electron poor nitrogen atom of acetonitrile and a lone electron pair from the Ti-OOR. This bond enables to stabilise the peroxo group and favors the conversion and selectivity for epoxides. Ethyl acetate does not possess the ability to complex with titanium by strong coordination bonding which implies that the conversion and selectivity is less with this solvent. Scheme 6.3, with the coordinating solvent molecule not being represented for sake of simplicity, shows our proposed mechanism for the epoxidation of limonene to limonene oxide.



Scheme 6.3: Proposed mechanism for the epoxidation of limonene to 1,2-limonene oxide
The first step consists of the reaction between the supported titanium with TBHP which forms a Ti-peroxo complex, the source of oxygen for the formation of the epoxide. The Ti-O-Si chemical bond is broken and Ti-OOR and Si-OH are formed. Then limonene reacts with the catalyst to form the epoxide by a concerted mechanism. The final products of the reaction are limonene oxide isomers and tert-butanol. Finally, the Ti-OOR is regenerated by reaction of Ti-OH with a molecule of TBHP present in the liquid medium.

In this work, a comparison of SBA-15 and SBA-16 was also performed under the optimal conditions determined in the previous section. A sample of Ti-SBA-15 was synthesised by method 1 with physicochemical properties similar to the SBA-16 sample with Ti/Si =7.3% shown in Table 6.1 (Ti/Si=8.2%, surface area of 637 m²/g, pore volume of 0.94 cm³/g and pore diameter of 8.4 nm).¹¹⁸

Catalyst	Ti/Si (%)	Conversion (%)	1,2-limonene oxide Selectivity (%)	TBHP Conversion (%)	TBHP Selectivity (%)
No catalyst	0	47	3		
Ti-SBA-16-(1)	7.3	80	82	75	45
Ti-SBA-15	8.2	38	72	80	20
Reaction conditions: 6.2 mmol of limonene, 11 mmol of THBP in decane, 0.3 g of catalyst, 75°C,10 mL of acetonitrile, 24h					

Table 6.3. Comparison of catalysts support in the epoxidation of limonene to limonene oxide

The conversion and selectivity reported in Table 6.3 show that in absence of catalyst, the reaction of epoxidation does not occur. It was found that Ti-SBA-16 gives higher conversion and selectivity compared to the Ti-SBA-15 catalyst. This is likely due to differences in the rate of deactivation by pore blockage by oligomerization of epoxide products. In general, the tridimensional cage structure of SBA- 16 allows a much more rapid diffusion of the products out of the catalyst particle than the straight cylindrical pore shape of SBA-15.^{145, 154, 168, 169}

Carniato et al. using ethyl acetate solvent also found that the conversion of limonene is less important when SBA-15 is used compared to amorphous SiO₂ support.¹⁵³ The structure problems associated with the diffusion in SBA-15 have been described in the literature.¹⁰⁹

Catalyst	Ti/Si (%)	Conversion (%)	1,2-limonene oxide Selectivity (%)	TBHP Conversion (%)	TBHP Selectivity (%)	
Ti-SBA-16-(1)	13.4	77	79	81	41	
Ti-SBA-16-(1)	7.3	80	79	75	45	
Ti-SBA-16-(2)	7.9	80	80	76	47	
Ti-SBA-16-(1)	5.0	76	78	74	45	
Reaction conditions: 6.2 mmol of limonene, 11 mmol of THBP in decane, 0.3 g of Ti-SBA-16 catalyst,						

Table 6.4 Effect of titanium loading on the epoxidation of limonene to 1,2-limonene oxide

Reaction conditions: 6.2 mmol of limonene, 11 mmol of THBP in decane, 0.3 g of Ti-SBA-16 catalyst, 75°C, 10 mL of acetonitrile, 24h

As reported in Table 6.4, the Ti-SBA-16 with 7.9 % prepared using method 2 (TiO(ACAC)₂) gives results in the epoxidation of limonene similar to those obtained with Ti-SBA-16 prepared by the post-grafting technique developed by Berube et al. (method 1). ¹²⁰ This indicates that both materials with nearly the same amount of titanium possess the same catalytic activities even though method 2 is simpler and more easily controlled. Values of TBHP conversion and selectivity are obtained from GC traces are also shown in Table 6.4. The selectivity values are conservative estimates as some TBHP thermal decomposition may happened in the hot injector (260 °C).

1,2-limonene oxide is obtained as a mixture of cis and trans isomers. Low molecular weight polylimonene carbonate may be produced by the reaction of CO_2 with a mixture of cis and trans 1,2-limonene oxide, but high molecular weight polycarbonate is only obtained from

trans 1,2-limonene oxide. ^{49, 51}. Table 6.5 shows the trans/cis ratio results obtained by GC-MS with the different catalysts.

Catalyst	Ti/Si (%)	Ratio Trans/Cis		
Ti-SBA-16-(1)	13.4	2.00		
Ti-SBA-16-(1)	7.3	1.41		
Ti-SBA-16-(2)	7.9	1.71		
Ti-SBA-16-(1)	5.0	1.43		
Reaction conditions: 6.2 mmol of limonene, 11 mmol of THBP in decane, 0.3 g of Ti-SBA-16 catalyst, 75°C, 10 mL of acetonitrile, 24h				

 Table 6.5. Ratio of Trans/Cis 1,2-limonene Oxide Isomer

For Ti catalysts prepared by method 1 with Ti/Si of 5.0 and 7.3%, the isomer ratio trans/cis does not seem to be affected. On the other hand, an increase of the trans isomers is observed when the atomic ratio is 13.4%. The post grafting technique (method 2) yielded higher trans/cis atomic ratio compared to the in situ technique (method 1). It seems that the proportion of the trans/cis isomers is affected by the atomic Ti/Si ratio and that the source of ACAC also influences this proportion.

One important asset of heterogeneous catalysts is their reusability. It is shown on Figure 6.7 that the conversion and selectivity remained almost unchanged for three repeated cycles. Between cycles, the catalysts were removed from the liquid phase by centrifugation, dried in air and finally calcined in air at 550 $^{\circ}$ C.



(a)



(b)

Figure 6.7. Conversion of limonene (a) and selectivity to 1,2-limonene oxide (b) upon repeated catalytic tests

The loss of titanium by leaching after three catalytic cycle was around 5% for all catalysts impregnated by both methods except for Ti-SBA-16 with an atomic ratio of 13.4% which the leaching was less important and around 1.2%. One interesting comparison to make is the reusability of the Ti-SBA-16 (Ti/Si = 5.0%) compared to the Ti-SBA-15 (5.6%) by Berube et al. for epoxidation of cyclohexene.¹¹⁸ In our case conversion is nearly the same for the three cycles while for Berube et al the conversion drops by nearly 12%. The effect of the support structure is considered negligible. The only difference is that in this work TBHP in anhydrous solvent was used in comparison to Berube et al. that used the aqueous THBP. The main advantage using TBHP in aqueous solution is that it is commercially available in high concentration of the oxidizing agent. On the other hand, besides the problems related to the epoxide yields mentioned in the previous section, the presence of water is affecting catalyst reusability. It is then believed that the hydrolysis of the Ti-O-Si when the epoxidation reaction in the presence of water is more important than in anhydrous conditions. During the recalcination process, the water molecules adsorbed on Ti sites favor the formation of titanium clusters with higher Ti coordination structure, from tetrahedral toward octahedral, and then reduce the surface density of actives sites which induces the decay of the olefin conversion. 122, 170, 171

6.6 Conclusion

In conclusion, this work reports the catalytic epoxidation reaction of limonene over Ti-SBA-16 catalysts. The 3D cage structure of SBA-16 was confirmed to favor the diffusion of the reactants to the active sites compared to the 2D pore structure of SBA-15. The epoxidation of limonene to limonene oxide was shown to be very sensitive to reaction parameters such as temperature and amount of the oxidizing agent. These need to be appropriately controlled in order to avoid the autodecomposition of the TBHP which favors the radical reaction. In this work, it has been established that the high polarity solvents lead to higher limonene conversion and 1,2-epoxide selectivity. Acetonitrile is a far better solvent than ethyl acetate. Finally, the catalysts were shown to be stable over three catalytic tests in terms of both conversion or selectivity.

Acknowledgements:

Financial support from the Natural Sciences and Engineering Council of Canada (NSERC). We thank Professor D. Zhao and W. Shuai from Fudan University for the Small angles XRD measurements. We also thank Professor T.O. Do from Laval University for DR-UV measurements.

7 Catalyst free epoxidation of limonene to limonene dioxide

Luc Charbonneau^a, Xavier Foster^a, Dongyuan Zhao^b and Serge Kaliaguine^a *

a: Department of Chemical Engineering, Laval University, 1065 de la Medecine Avenue, Quebec City, Quebec Canada, G1V 0A6

b: Department of Chemistry and Advanced Materials Laboratory, Fudan University, Shanghai 20043, People's Republic of China

*serge.kaliaguine@gch.ulaval.ca

ACS Sustainable Chemistry & Engineering 2018, 6, 5115-5121.

7.1 Résumé

Le dioxyde de limonène est une molécule plate-forme permettant la production de nouveaux bio-polymères. Les premières tentatives pour effectuer la double époxydation du limonène ont été réalisées en présence d'un catalyseur au titane de basse coordination supporté sur une SBA-16 en utilisant l'hydroperoxyde de tert-butyle comme agent oxydant, mais aucun dioxyde de limonène n'a été obtenu, le seul produit étant le 1,2-oxyde de limonène. Lorsque le limonène a été substitué par le 1,2-oxyde de limonène, le rendement en dioxyde de limonène n'était que de seulement 13% dans les mêmes conditions. Deux autres techniques utilisant toute les deux le diméthyle dioxirane généré in situ par la réaction de l'acétone avec une solution aqueuse d'Oxone[®] ont été étudiées et comparées. Ces réactions sont effectuées dans des conditions semi-continues et à température ambiante. La double époxydation a été effectuée dans un système biphasique conventionnel eau-solvant organique et l'autre en présence d'un excès d'acétone. L'époxydation biphasique du limonène en utilisant l'acétate d'éthyle comme solvant a permis une conversion de 95% et une sélectivité de 33% en dioxyde de limonène. En comparaison, lorsque la réaction était effectuée dans l'acétone, un rendement en dioxyde de limonène de 97% a été obtenu dans des conditions optimisées. La double époxydation du limonène doit être effectuée à température ambiante avec un débit de 4 mL min⁻¹ d'une solution aqueuse d'Oxone[®] pendant une période de 45 min avec une excès stochiométrique de 30% d'Oxone[®].

7.2 Abstract

Limonene dioxide is a platform molecule to produce new bio-polymers. First attempts at limonene epoxidation were made by using low coordination titanium supported on SBA-16 as the catalyst using tert-butyl hydroperoxide as the oxidizing agent, but no limonene dioxide was obtained. When limonene was substituted by 1,2-limonene oxide, the yield of limonene dioxide was only 13% in the same conditions. Two other techniques, both using in situ generated dimethyl dioxirane by the reaction of acetone with Oxone[®], have been studied and compared. These reactions are carried out in semi-batch conditions and at room temperature. The double epoxidation of limonene technique was performed in a conventional biphasic organic - water system and the other in excess acetone. The former epoxidation of limonene using ethyl acetate as the organic phase reached 95% conversion and yielded a 33% of limonene dioxide. In comparison, when the reaction was performed in acetone, limonene dioxide yield of 97% was observed under optimized conditions. The double epoxidation of limonene optimized conditions. The double epoxidation of 10 provide the reaction was performed in acetone, limonene dioxide of 97% was observed under optimized conditions. The double epoxidation of limonene optimized conditions.

Keywords: Limonene, green epoxidation, catalyst free, limonene dioxide, bio-monomer

7.3 Introduction

Polymer scientists have been urged to find sustainable and renewable alternatives to petroleum-based polymers. Their substitution by bio-polymers will lead to important contributions to reduce our dependency on non-renewable fossil fuels, through the positive impact on reducing CO_2 emissions in the atmosphere ¹¹. Furthermore, it was underlined that biomass derived monomers offer excellent potential substitutes to traditional monomers.^{10, 11}

Biomass derived monomers were classified in four categories: oxygen-rich monomers (lactic acid, succinic acid), hydrocarbon monomers (bio-olefins), non-hydrocarbon monomer (carbon dioxide) and finally hydrocarbon rich monomers (vegetable oils, fatty acids, terpenes).¹⁷² Bio-polymers have been the subject of numerous scientific publications.^{1, 173-176}

Limonene is a low-cost terpene easily obtained by extraction from citrus oil. In 2013, the global annual production reached 70 000 tons, and is mostly used for the fragrance and the food industries.¹⁷ 1,2-Limonene oxide, the primary product of limonene epoxidation, has gained attention since it was used to produce polycarbonates.^{49, 51, 177} Limonene polycarbonate is produced through the polymerization of 1,2-limonene oxide and carbon dioxide in the presence of a catalyst. Limonene dioxide has gained less attention, but is a promising molecule since the latter can be used as a crosslinker or adhesive, epoxy resin.¹⁷⁸ Limonene dioxide, when reacting with carbon dioxide, produces limonene dicarbonate. This new type of monomer is applied for the preparation of isocyanate free polyurethane.⁵⁵ These types of polymerization techniques are excellent ways to valorize carbon dioxide and use it as a monomer. Rough estimates of the potential reduction of CO₂ emissions associated with complete substitution of present polymers including polycarbonates, polyurethane and epoxy resins have been made. The potential reductions have been roughly estimated to 600 kt per year in the Quebec province region only. The main goal of the present work is to develop a process to obtain limonene dioxide in high yield in the cheapest and greenest possible way, to support the large-scale need to produce these three types of polymers.

Epoxidation of olefins can be carried out using hydroperoxides, ClO⁻, PhIO, or molecular oxygen. These act as oxygen source in the presence of a catalyst such as supported metal oxides or organometallic complexes. The most employed metals are V, Mo, W, Ti, Mn, Cr or Co.^{70, 130} Hydrogen peroxide is used as the oxygen donor when methyltrioxorhenium or tungstic acid and its derivatives are the catalysts. Organometallic complexes and supported metal oxides are the most efficient catalysts to achieve high epoxides yield. Epoxidation of limonene to limonene dioxide using organometallic catalysts has been reported in literature.^{148, 179} These catalysts afford very high yields of limonene dioxide. However, most

of the transition metals used for epoxidation of olefins are toxic and not considered environmentally friendly.¹³⁰

A greener approach to the epoxidation of limonene to limonene dioxide is considered in this work. Dimethyl dioxirane (DMDO) is an oxidizing agent that can be easily and safely synthesized in situ by the reaction of a ketone, most of the time acetone, and an aqueous solution of potassium peroxymonosulfate, commercially known under the trade name of Oxone[®] (Dupont). Several reports have shown excellent yield for epoxidation of olefins.^{130, 180} In situ synthesized dioxirane offers advantages in terms of reactivity and yields. Peracids such as percacetic acid or meta-chloroperbenzoic acid (m-CPBA) cannot be used for acid-sensitive epoxides. Compared to perhydrates, Weitz-Schaffer conditions or Payne reaction, the dimethyl dioxirane can epoxidize both electron-poor and electron-rich alkenes in very high yields.^{80, 181} The products of the reaction using in situ generated DMDO are the epoxides, water, HSO4⁻ and acetone which are easy to separate and safe to handle. Furthermore, compared to hydrogen peroxide, hydroperoxides or other peracids which require a stabilizing agent, Oxone[®] is a highly stable salt that can be safely stored. Oxone[®] in the presence of potassium hydroxide.¹⁸²

The aim of this paper is to establish if the in situ generated dimethyl dioxirane, which is an oxidizing agent that does not require a catalyst, can be used for the production of limonene dioxide in high yield. The time evolution of the reaction was studied in order to get a better understanding of the reaction mechanism. The reaction conditions such as the molar ratio of olefin/oxidizing agent and the flowrate of Oxone[®] were optimized. Finally, a comparison between the epoxidation of limonene using dimethyl dioxirane and low coordination titanium on silica support using TBHP was performed to determine which process is more convenient in order to obtain high limonene dioxide yield in mild conditions.

7.4 Experimental section

Titanium catalyst synthesis

SBA-16 synthesis is similar to the one reported by Kleitz et al.^{145, 146, 154} In a typical synthesis, 5.35g of F127 (BASF) was dissolved in a stirred solution containing 257.2 g water and 10.6 g concentrated hydrochloric acid (35-37%) at 45 °C. Once the F127 was dissolved, 16,1 g of n-butanol was added to the solution as a cosurfactant. Finaly 25.45 g of tetraethylorthosilicate (TEOS, 98%, Aldrich) was added to the mixture. The solution was agitated for 24 h. The resulting mixture was transferred to an autoclave to allow hydrothermal aging for 24 h at 140°C. TiO(ACAC)₂ (Strem 98%,) was dissolved in 200 mL toluene at 45 °C. SBA-16 was previously calcined at 550°C for 6 h, added to the solution and agitated for 2 h. The solid was filtered, washed with 300 mL of toluene and dried in the oven at 100 °C for 24 h. Finally, the sample was calcined at 550 °C (ramp of temperature: 2°C/min) for 3 h.¹⁸³

Characterization of Ti- SBA-16

Nitrogen adsorption-desorption isotherms were measured at -196 °C using an Autosorb-1C sorption analyzer. The pore size distributions and the cumulative surface area curves were determined using the nonlocal density functional theory (NLDFT) method 31 supplied with the Autosorb-11.55 software from Quantachrome Instruments. The kernel selected was N_2 sorption on silica at -196 °C assuming a cylindrical pore geometry and implementing the model of (metastable) NLDFT adsorption isotherms (adsorption branch).

Prior to elementary analysis, the catalyst was digested in a mixture of 10% (V/V) hydrochloric acid and hydrofluoric acid 1% (V/V). Elemental analysis was performed using a Perkin-Elmer Atomic Absorption M1100B spectrometer. Titanium coordination was determined by diffuse reflectance UV-Vis on a Varian Cary 300 Bio with a scan rate of 200 nm per second.

The characterisation results for Ti-SBA-16 catalyst are reported in Supporting Information (SI)

Epoxidation using Ti-SBA-16

The catalytic tests were performed in a 50 mL round-bottom flask with 300 mg of catalyst with Ti/Si atomic ratio of 7.9%, 10 mL acetonitrile, 6.2 mmol of R(+)-limonene and 11,2 mmol of TBHP in decane solution at 75 °C for 24 h with an agitation at 500 rpm using a Fisher Scientific Thermoplate equipped with a thermocouple. The catalyst was separated from the solution by centrifugation.

Conventional biphasic epoxidation of limonene

The biphasic reaction of limonene with Oxone[®] was performed following the procedure reported by Hashimoto and Kanda.¹⁸⁴ 40 mL of water, 3.55 g of sodium bicarbonate, 4.90 g of acetone, 40 mL of ethyl acetate and 8.5 mmol of R(+)-limonene (Sigma-Aldrich, 97%) were mixed in a three-neck round-bottom flask. A 50 mL aqueous solution which contained 5.20 g of Oxone[®] was added drop-wise at a flowrate of 1 mL min⁻¹ using a syringe pump at room temperature. The reaction was then run under vigorous agitation for another hour. The reaction mixture was liquid-liquid extracted with ethyl acetate, evaporated and finally analyzed by GC-FID in order to determine the conversion and yield of epoxides.

Epoxidation of limonene by dimethyl dioxirane in excess acetone

The reaction was carried out at room temperature in semi-batch conditions. To a three-neck round-bottom flask were added 30 mL of acetone, 4 g of sodium bicarbonate and 10 mmol of R(+)-limonene (Sigma-Aldrich, 97%). 26 mmol of potassium monoperoxysulfate (Oxone[®]) was dissolved in 50 mL of water (0.52 M) and added to the three-neck flask using a syringe pump connected to a Tygon tube with an internal diameter of 4 mm to ensure a constant flowrate. The reaction mixture was separated by liquid-liquid extraction by diethyl ether. The organic layer was dried on magnesium sulfate and evaporated. The conversion and yield of epoxides were determined by GC-FID. The reaction mixture was also analyzed by ¹H NMR spectroscopy in CDCl₃ and by GC-MS.

Characterization of the reaction medium

All reaction mixtures were analyzed using a CP-3800 gas chromatograph (Varian Inc.) equipped with a flame ionization detector (FID), a Stabilwax column (30 m \times 0.53 mm \times 1 μ m) coupled with a 5 m guard column. The limonene conversion was determined using Equation 1

$$Conv(\%) = \frac{n_o(limonene) - n_f(limonene)}{n_o(limonene)} * 100$$
(1)

The yield for limonene oxide and limonene dioxide was calculated using Equation 2:

$$Yield(\%) = \frac{n_{epoxide}}{n_o(limonene)} * 100$$
⁽²⁾

Both limonene oxide and limonene dioxide standards were purchased from Sigma-Aldrich. Methoxybenzene was used as the internal standard. To ascertain the presence of limonene dioxide, the reaction mixture composition was confirmed by GC-MS. The GC-MS was a Hewlett-Packard HP 5890 series GC system and MSD Hewlett-Packard model 5970. The GC-MS was equipped with Zebron ZB-5MS capillary column ($30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \text{ mm}$)

¹H-NMR of limonene dioxide spectrum was compared with that of limonene and reported in Supporting Information

7.5 Results and discussion

7.5.1 Epoxidation of limonene to limonene dioxide using Ti-SBA-16 as the catalyst

One of the most studied heterogenous catalyst for the epoxidation reaction is low coordination titanium supported on silica. Different impregnation techniques of the titanium source and support have been published in order to produce active Ti catalysts .^{113, 120, 125, 127, 151, 152, 183} Examples of the epoxidation of limonene by hydrogen peroxide using different supported low coordination titanium catalysts are reported in Table 7.1.

Ti Catalyst	Oxidizing agent	Solvent	Conversion (%)	Limonene dioxide Selectivity (%)
TS-1 ¹⁵²	H_2O_2	CH ₃ OH	24	0
Ti-MCM-41 ¹²⁶	H_2O_2	CH ₃ CN	43	14
Ti-SBA-15 ¹⁵²	H_2O_2	CH ₃ OH	46	0

Table 7.1 Epoxidation of limonene by H₂O₂

Table 7.1 shows that Ti based catalysts lead to low yield of limonene dioxide. Hydrogen peroxide is an eco-friendly oxidizing agent. A review of different epoxidation methods by using it has been published for a wide variety of catalysts (organometallic complexes or supported metals). ¹⁸⁵ Even though H_2O_2 is a green oxidizing agent, other considerations must be taken in to account. During the epoxidation reaction, the oxidation of limonene also occurs by its reaction with the radicals formed by the decomposition of hydrogen peroxide. The secondary products from the oxidation of limonene are carvone, carveol and perillyl alcohol. H_2O_2 , or TBHP, are often sold as aqueous solutions. Epoxides are very reactive

molecules, which can react with the water molecules of the reaction mixture to produce diols. The presence of acid also catalyzes diol formation.⁵⁹ The amount of diols formed will depend on the reaction conditions. Hydrogen peroxide or other hydroperoxides in water have led to the formation of diols by the reaction of water molecules with the already produced epoxides, when the reaction is carried at moderated temperature. ^{124, 126, 127, 162} The yield of limonene dioxide is very low meaning that the titanium catalysts are not active enough to interact with the second unsaturation of limonene at position 8,9. ^{124, 127, 161, 162} When TBHP is used as the oxidizing agent, the diols formation is greatly reduced in favor of the epoxides, especially in anhydrous conditions.^{121, 186} For a full coverage of literature pertaining to Ti based catalysts, the reader may consult reference 183.

Charbonneau and Kaliaguine have recently studied coordinatively unsaturated Ti on SBA-16 as catalyst for the epoxidation of limonene by TBHP and some improvements have been reported.¹⁸³ It was determined that the 3D pore structure of SBA-16 compared to the 2D pore structure of the SBA-15 allows faster diffusion of reactants and products to and from active sites, leading to higher 1,2-limonene oxide yield. On the other hand, in this previous report, no limonene dioxide was detected in the reaction products which suggests that the catalyst activity is not optimal.¹⁸³ Tert-butyl hydroperoxide (TBHP) in decane was the oxidizing agent. One limitation in these reaction conditions is the molar ratio of TBHP/olefin. It is now known that increasing this molar ratio above two favours the reaction of auto-decomposition of TBHP which forms radicals in the reaction.¹⁸⁷ To avoid this problem, attempts were made to directly epoxidize 1,2-limonene oxide to determine if Ti-SBA-16 could also allow producing limonene dioxide. The results are summarized Table 7.2.

Substrate	Catalyst	Conversion ^a (%)	1,2-Limonene oxide yield ^a (%)	Limonene dioxide yield ^a (%)
Limonene ^{b,d}	Ti-SBA-16	80	64	0
1,2-Limonene oxide ^c	Ti-SBA-16	62	-	13

 Table 7.2 Epoxidation of limonene over Ti-SBA-16

a: Conversion and yields were determined by GC-FID after purification (identification of by-products see ref. 26) b: 300 mg of Ti-SBA-16 (Ti/Si=7.9%), 10 mL of acetonitrile, 6.2 mmol of limonene and 11,2 mmol of TBHP in decane solution at 75°C for 24 h c: 300 mg of Ti-SBA-16 (Ti/Si=7.9%), 10 mL of acetonitrile, 6.2 mmol of 1,2-limonene oxide and 11,2 mmol of TBHP in

decane solution at 75°C for 24 h d: Previously published results ¹⁸³

After 24 hours of reaction, the epoxidation of 1,2-limonene oxide using Ti-SBA-16 catalyst resulted in a conversion of 62% yielding only to 13% of limonene dioxide. It seems that Ti-SBA-16 using TBHP as the oxidizing agent was not active enough to achieve the second epoxidation on position 8,9. Given the importance of limonene dioxide to the bio-polymers development, other alternatives have been considered to obtain high yield.

7.5.2 Conventional biphasic reaction and reaction in excess acetone

Hashimoto and Kanda have developed a catalyst free process for the epoxidation of monoalkenes. The reaction is carried out in semi-batch biphasic conditions by using in situ formation of dimethyl dioxirane as the oxidizing agent in the presence of sodium bicarbonate as the buffer.¹⁸⁴ The DMDO was produced in the aqueous phase by the nucleophilic attack of Oxone[®] on acetone dissolved in this phase. The first step consists of the nucleophilic attack of the monoperoxysulfate on the carbon bearing the carbonyl functional group of acetone. Following this step, an intramolecular rearrangement occurs leading to the formation an oxygen-oxygen bond which results in the formation of the dimethyl dioxirane and HSO4⁻. After its formation DMDO migrates by phase transfer from the aqueous phase to the organic phase where the epoxidation reaction of limonene takes place as represented on Scheme 7.1:





The epoxidation of mono-olefins under the biphasic conditions developed by Hashimoto and Kanda has the advantages that no catalyst is required and that the unreacted olefin and the reaction products are easily separated by simple decantation.¹⁸⁴

In their work, these authors studied the solubility of acetone in the aqueous phase when ethyl acetate, dichloromethane and toluene were used as the organic phase. Their results have shown that when toluene was used, 70% of acetone was present in the aqueous phase. With ethyl acetate this relative fraction was 62%, whereas 32% acetone was dissolved in the aqueous phase when dichloromethane was the organic solvent. For the epoxidation of indene, the acetone concentration was higher in toluene but the obtained yield of the epoxide was lower compared to dichloromethane, in which the highest yield was obtained.¹⁸⁴ Hashimoto and Kanda suggested that the affinity of DMDO is less favourable with toluene even if the concentration of acetone in the aqueous phase is higher compared to dichloromethane. The two important criteria that should be considered for this usual biphasic epoxidation are therefore both the solubility of acetone in the aqueous phase and that DMDO in the organic phase. The DMDO affinity for the organic solvent should be related to its polarity. Toluene

is less polar with a relative polarity 0.099 than dichloromethane which has a relative polarity of 0.309. Due to the environmental issues of dichloromethane, Hashimoto and Kanda have found a greener alternative by using ethyl acetate as the solvent leading to the highest yield of epoxide. Ethyl acetate has relative polarity of 0.228. In the present work, this procedure using ethyl acetate for the biphasic epoxidation of limonene to limonene dioxide was applied and a comparison was made with two other solvents, isopropyl acetate and MTBE. The results are reported in Table 7.3.

Solvent	Relative polarity	Conversion ^a (%)	Yield 1,2 limonene oxide ^a (%)	Yield limonene dioxide ^a (%)
Ethyl Acetate	0.228	95	34	33
Isopropyl Acetate	0.214	74	42	31
MTBE	0.124	73	38	26

 Table 7.3 Comparison of solvents for the conventional biphasic epoxidation of limonene

8,5 mmol of Limonene, 40 mL of solvent, 40 mL of water 3.55 g of sodium bicarbonate, 4.90 g of acetone, at room temperature, the Oxone[®] solution, 19 mmol in 36 mL of water, was added at a flowrate of 1 mL min⁻¹ with a reaction time of 2 hours a: Conversion and yields were determined by GC-FID after purification

Like in Hashimoto and Kanda work, ethyl acetate was found to be the best solvent for limonene epoxidation with a conversion of 95% and 33% of limonene dioxide yield. When the reaction was carried out in isopropyl acetate and MTBE, the conversion dropped to 74 and 73% respectively. These two solvents have a lower polarity than ethyl acetate. Based on the relative polarity, it is presumed that the solvent with a low polarity has less affinity with DMDO leading to lower epoxide yield. These results are similar to those of Hashimoto and Kanda, obtained using toluene as the solvent in the epoxidation of indene. The epoxidation of limonene under bi-phasic conditions has shown better limonene dioxide yield compared to the same reaction using Ti-SBA-16 as the catalyst. However, this biphasic system is rather complex and would create problems when trying to perform the epoxidation reaction of limonene in a continuous flow process.

The epoxidation reaction can also be performed using pure acetone as both the DMDO source and the solvent.¹³⁰ Acetone is highly soluble in water, it is therefore expected that the concentration of acetone in the aqueous phase will be at its maximum equilibrium value. Acetone possesses a relative polarity index higher than ethyl acetate with a value of 0.355. By the substitution of ethyl acetate with acetone, the problems of solubility of acetone in water and DMDO affinity with the solvent are both solved.

Optimisation of reaction conditions

The time evolution of limonene epoxidation medium composition was first monitored to establish the optimum reaction time in the specified conditions. The results of this test are shown in Figure 7.1.



Figure 7.1. Time evolution of the epoxidation of limonene to limonene dioxide in semi-

batch reactor

The required time to completely epoxidize limonene to limonene dioxide at room temperature using in situ generated DMDO as the oxidizing agent with a flowrate of aqueous Oxone[®] of 1 mL min⁻¹ is 90 min, which is reached 40 min after the complete addition of the 0.52 M Oxone[®] solution. No 8,9-limonene oxide isomer was detected in the reaction mixture which is surprising. Asouti and Hadjiarapoglou had performed the epoxidation of limonene using DMDO as the oxidizing agent at low temperature in dichloromethane. They also found that only the 1,2-limonene oxide and limonene dioxide isomers were present.¹³⁶ 8,9-limonene oxide isomer was not detected in their reaction mixture, similar to our results. It is proposed that the epoxidation of limonene to limonene dioxide occurs in two successive reactions. Based on the results from Figure 7.1, a reaction mechanism is proposed and shown on Scheme 7.2.

Scheme 7.2 Mechanism of epoxidation of limonene to limonene dioxide by DMDO



The epoxidation of olefins using DMDO as the oxidizing agent is considered to be a concerted electrophilic oxygen transfer.⁶²

The stoichiometric ratio between Oxone[®] and limonene was also studied. Reducing the concentration of Oxone[®] fed to the reaction vessel should change the kinetics in favour of 1,2-limonene oxide by decreasing the secondary epoxidation. Different tests were performed by variating the molar ratio of Oxone[®]/limonene. This study should also allow determining

if an excess of Oxone[®] is required to completely epoxidize the two double bonds of limonene. The obtained results are reported in Table 7.4.

Oxone [®] /limonene ratio	pH of Oxone [®] solution	Conversion ^a (%)	1,2-Limonene oxide yield ^a (%)	Limonene dioxide yield ^a (%)	Oxone conversion to epoxide (%)
0.65	1.78	41	16	22	92.6
1.30	1.55	65	22	38	75
2.00	1.43	98	23	75	86
2.60	1.30	100	0	100	77

Tableau 7.4. Effect of the total amount of Oxone[®] fed to the reactor at constant flowrate

10 mmol of limonene, 30 mL of acetone, 4g of sodium bicarbonate, various amounts of

Oxone[®] dissolve in 50 mL of water was added to the flask at constant flowrate of 1 mL min⁻¹, room temperature, total reaction time 2h

a: Limonene conversion and yields were determined by GC-FID after purification

One interesting observation is that the pH of the solution only slightly decreases by increasing the amount of Oxone[®]. This indicates that the pH of the reaction medium with the buffer will remain relatively stable. Up to the stoichiometric ratio Oxone[®]/limonene of 2.00 a mixture, of both 1,2-limonene oxide and limonene dioxide is produced. It is therefore difficult to limit the reaction of DMDO to 1,2-limonene oxide by only controlling the amount of Oxone[®] fed. The secondary epoxidation is relatively fast. For a content of 20 mmol Oxone[®], which corresponds to the stoichiometric Oxone[®]/limonene of 2, the conversion of limonene reached 98% yielding 23% of 1,2-limonene oxide which means that the reaction is not complete. For lower Oxone[®] amounts, the partial conversion of Oxone[®] is between 75 to 92.6%. Experiment conducted at the overstoichiometric ratio of 2.60 Oxone[®]/limonene the obtained partial conversion in epoxidation is 77%. Oxone[®] is an inorganic peracid and like hydrogen peroxide or tert-butyl hydroperoxide is susceptible of autodecomposition. The reaction is

carried out at slightly basic pH (8.04) at which the HSO_5^- and SO_5^{2-} species are in equilibrium.¹³¹ HSO_5^- reacts with SO_5^{2-} which lead to the formation of HSO_4^- , SO_4^{2-} and a molecule of O_2 .¹³¹

Several publications have mentioned that the Oxone[®] solution should be added drop-wise for a period of at least one hour or more depending of the substrate, sometimes reaching up to 10 h.^{184, 188-190} For industrial applications, it would be important to increase the flowrate in order to reduce reaction time and allow scaling up the process. The flowrate of the aqueous solution of Oxone[®] on conversion and yields were studied and the results are represented in Figure 7.2.



Figure 7.2 Effect of flowrate on the epoxidation of limonene to limonene dioxide

The maximum flowrate of the aqueous Oxone[®] solution with a molar ratio of 2.60 for a complete conversion to the diepoxide in the reported condition is 4 mL min⁻¹. At higher flowrate, the limonene conversion and diepoxide yield started decreasing. The decomposition of Oxone[®] by reaction with DMDO occurs extremely fast which is why it is important to maintain the concentration of Oxone[®] as low as possible in the reaction medium.

This procedure using dimethyl dioxirane has allowed reaching the same performance than that reported for methyl trioxorhenium (MTO) catalyst used with hydrogen peroxide as the oxidizing agent in the presence of tert-butylpyridine in homogeneous conditions at room temperature.¹⁴⁸ Compared with these data, DMDO and MTO processes both allowed almost complete conversion of limonene and limonene dioxide (higher than 90%). The epoxidation of limonene using DMDO required, however, only two hours compared to 24 hours with the MTO catalyst. Furthermore, the epoxidation of limonene using methyltrioxorhenium homogeneous catalyst demands catalyst recovery from the reaction medium.

7.6 Conclusion

This work has shown that DMDO produced in situ by the reaction of Oxone[®] with acetone is an exceptional green oxidizing agent for the epoxidation of limonene especially under excess of acetone conditions. It would offer numerous significant advantages over the oxidizing agents currently used in industrial epoxidation processes. Firstly, it is quite stable compared to hydrogen peroxide and other hydroperoxides and does not require addition of any stabilizing agent. Secondly, compared to hydrogen peroxide or hydroperoxide, DMDO does not produce radical species in the reaction medium which would lead to the formation of undesired oxidation products such as carvone, carveol and perillyl alcohol. The epoxidation of limonene to limonene dioxide has been achieved at room temperature in green conditions with a yield of 100% by this oxidizing agent. The time evolution of the reaction was monitored, and it was shown that the reaction is a two-successive step process reaction, with first the production of 1,2-limonene oxide and the production of limonene dioxide by a secondary oxidation without passing by the formation of the 8,9-limonene oxide isomer. An important aspect of the epoxidation of limonene by in situ generated DMDO is the need for a strict control of the reaction conditions such as the excess of monoperoxysulfate, the pH and the flowrate of the aqueous solution of Oxone[®]. The pH of the reaction should be maintained in a narrow range between of 8.00 and 9.00 to avoid both Oxone® decomposition and acidic hydrolysis of the epoxide. Many advantages arise from this method of epoxidation of limonene compared to metal oxide or organometallic catalysis of limonene to limonene dioxide, which require additional separation process. The reaction is carried out at room

temperature, for a relatively short time of 45 min in green conditions. The reactants are very cheap and easily separated by liquid-liquid extraction and solvent evaporation. Epoxidation of olefins using this method should be considered at industrial scale as a green catalyst free substitute to traditional epoxidation processes using hydroperoxides or peracids as the oxidizing agent.

ACKNOWLEDGEMENTS

Financial support from the Natural Sciences and Engineering Council of Canada (NSERC). We thank Professor T.O. Do from Laval University for DR-UV measurements.

8 Ultrasonic and catalyst free epoxidation of limonene and other terpenes using dimethyl dioxirane in semi-batch conditions

Luc Charbonneau, Xavier Foster and Serge Kaliaguine*

Department of Chemical Engineering, Laval University, 1065 Medecine Avenue, Quebec City, Quebec Canada, G1V 0A6

*serge.kaliaguine@gch.ulaval.ca

ACS Sustainable Chemistry & Engineering **2018**, 6, 12224-12231.

8.1 Résumé

Le dioxyde de limonène est une molécule intermédiaire pour le développement de polycarbonates biosourcés ou de polyuréthannes sans l'utilisation d'isocyanates. Dans ce travail, l'époxydation du limonène en dioxyde de limonène a été effectuée en présence du diméthyle dioxirane généré in situ comme agent oxydant utilisant soit une agitation classique, soit sous ultrasons pour comparaison. Le temps requis pour convertir complètement le limonène en dioxyde de limonène avec un rendement de 100% en utilisant les ultrasons n'était que de seulement 4,5 min à température ambiante. En comparaison, lorsqu'une agitation classique à l'aide d'un agitateur magnétique était employée, le temps nécessaire pour atteindre 97% de rendement en dioxyde de limonène est de 1,5 heure. L'époxydation de l' α -pinène en oxyde de l' α -pinène sous ultrason n'a nécessité que seulement 4 min avec un rendement de 100%. Comme pour les autres terpènes la conversion complète du β -pinène en oxyde de β -pinène a été obtenue en seulement 4 min, tandis que pour le farnésol en 8 min. Le carvéol, un dérivé du limonène, a été transformé en dioxyde de carvéol avec un rendement de 98%. La réaction d'époxydation du carvone en utilisant le diméthyle dioxyde a permis une conversion de 100% en 5 min, mais seul le 7,8-oxyde de carvone a été produit.

8.2 Abstract

Limonene dioxide is a key intermediate molecule for the development of bio-based polycarbonates or non-isocyanate polyurethanes. In this work the epoxidation of limonene to limonene dioxide using in situ generated dimethyl dioxirane as the oxidizing agent under both conventional agitation and ultrasound has been compared. The time required to completely convert limonene to limonene dioxide with 100% yield using ultrasound was only 4.5 min at room temperature. In comparison, when conventional agitation using magnetic stirrer is used, the required time to reach 97% yield of limonene dioxide was 1.5 h. The epoxidation of α -pinene has also been studied using both agitation techniques. Epoxidation of α -pinene to α -pinene oxide under ultrasound required only 4 min with an obtained yield of 100% while in comparison with conventional method the reaction time was 60 min. As for other terpenes, β -pinene was converted to β -pinene oxide in only 4 min whereas farnesol yield of 100% of tri-epoxide in 8 min. Carveol, a limonene derivative, was converted to carveol dioxide with a yield of 98%. The epoxidation reaction of carvone using dimethyl dioxirane the conversion was 100% in 5 min, but only 7,8-carvone oxide was produced.

Keywords: Catalyst free, Ultrasound, epoxidation process, limonene, limonene derivates, farnesol, pinenes

8.3 Introduction

Biomass based monomers are thought to be sustainable and renewable alternatives to traditional oil-based monomers.^{4, 10, 176} These new monomers will contribute to reduce our dependency on fossil carbon leading to a considerable reduction of CO₂ emissions in the atmosphere. Biomass derived monomers may be classified into four different categories; oxygen-rich monomers (lactic acid, succinic acid), hydrocarbon monomers (bio-olefins), non-hydrocarbon monomer (carbon dioxide) and finally hydrocarbon rich monomers (vegetable oils, fatty acids, terpenes).¹⁷² Terpenes, carbon-rich monomers mostly derived from essential oils have been the subject of numerous scientific researches. Considerable

progresses have been made in the field of terpenes based monomers in order to produce biobased polymers.⁶⁻⁸ One of the most promising terpenes is limonene. Its annual production is around of 70 kt per year, mostly extracted from citrus peel wastes.¹⁵⁻¹⁷ Direct polymerization of limonene leads to low molecular weight poly-limonene.⁴⁵ 1,2-limonene oxide, the epoxidation products of limonene, is more promising and has been successfully used as a bio-monomer in combination with CO₂ in the presence of a catalyst leading to the production of new green polycarbonates.^{7, 9, 16, 51, 191, 192}. Limonene dioxide, the double epoxidation product of limonene, has attracted the attention of scientists since it has shown great potential for many applications in plastic industries. This monomer can be used for the development of epoxy resins or as a cross linker. Limonene dicarbonate, the product of the carbonatation of limonene dioxide, has been successfully isolated in relatively good yield and is a very promising monomer to produce green polymers, non-isocyanate polyurethane.^{55, 193, 194} Finally, limonene dioxide can be converted by reacting the latter with a solution of ammonia in order to produce an aminoalcohol which can also be used in the production of iso-cyanate and phosgene free polyhydroxyurethane.⁵⁶ Given the importance of limonene dioxide for the production of new bio-based polymers, it is crucial to develop a highly efficient epoxidation process in order to meet future industrial needs.

One of the most widely known methods for the epoxidation of olefins is the use of peracids in organic solvents, such as m-CPBA in CH₂Cl₂, also known as Prilezhaev reaction.⁷⁶ Metal complexes are the most active catalysts for the epoxidation reaction.¹³⁰ Different oxidizing agents can be used such as hydroperoxides, ClO⁻ and PhIO or molecular oxygen as oxygen source in the presence of such catalysts as supported metal oxides or organometallic complexes. The most employed metals are V, Mo, W, Ti, Mn, Cr or Co. ^{70, 130} Hydrogen peroxide is a cheap and green epoxidizing agent that can be used in the presence of different types of catalysts including soluble metal oxides, metal oxides generated in situ or organometallic complexes in the presence of organic solvents, mostly dichloromethane or DMF.¹⁸⁵ These techniques lead generally to high epoxide yields. From an environmental and health view point these techniques are not essentially viable at industrial scales. Solvents such, as dichloromethane or DMF, and metal-based catalysts are rather toxic and are not considered environmentally friendly.^{74, 130} Heterogeneous epoxidation of limonene using low coordination titanium supported on silica using H₂O₂ as the oxidizing agent has attracted many scientists as an alternative, since it only produces a water molecule as a by-product.^{124-126, 128, 151-153, 163, 195-197} Epoxidation of limonene to 1,2-limonene oxide by photocatalysis using low coordination titanium and O₂ as the oxidation agent has also been studied.¹⁹⁸ However, this type of catalyst has shown low yield of limonene dioxide which is a most promising bio-monomer. The epoxide molecules are rather sensitive and can undergo ring opening with formation of diols in the presence of water in the hydrogen peroxide solution. Furthermore, limonene reacts with hydrogen peroxide leading to the formation of oxidation secondary products such as carvone, carveol and perilyl alcohol. Finally, even with optimized pore structure and when working in anhydrous conditions, low coordination titanium supported on silica was found not active enough for the double epoxidation of limonene to limonene to limonene to as found not active enough for the double epoxidation of limonene to limonene to limonene to solution.

Epoxidation of olefins by in situ generated dimethyl dioxirane (DMDO) by the reaction of acetone with potassium peroxymonosulfate commercially known as Oxone[®], in semi-batch conditions in the presence sodium bicarbonate as the buffer is not performed industrially. This epoxidation method is, however, rather green, fast, highly selective, catalyst free, works at room temperature, and it is easy to separate the products from the reaction medium.^{96, 129-} ^{131, 180, 184, 188, 199-203} Oxone[®] is a cheap oxidizing agent, easy for storage, being a stable salt, and the only products generated being the epoxides, KSHO₄, acetone, sodium bicarbonate and water. A greener approach for the double epoxidation of limonene has been achieved in absence of any of catalyst using in situ generated DMDO at room temperature in acetone as both the ketone source and the solvent yielding 97% of limonene dioxide.²⁰⁴ Epoxidation of limonene by in situ generated DMDO is a multiphasic process which requires strong agitation in order to enhance the DMDO mass transfer from the aqueous phase to the organic phase where the reaction takes place. To resolve that situation, ultrasonic agitation may be expected to considerably reduce the reaction time. In previous reports, epoxidation of various olefins was therefore performed under ultrasound in the presence of a catalyst and the published results show high yield of epoxides in only a few minutes, which is a considerable gain over

conventional agitation using a magnetic stirrer or mechanical agitator.^{140, 144, 205-210} However, in the case of limonene, the obtained limonene dioxide yield was very low. This works aims at demonstrating the advantages of the use of ultrasound for the epoxidation reaction limonene to produce limonene dioxide by using in situ generated DMDO as the oxidizing agent in absence of any catalyst. In order to generalize this method, other terpenes such as α and β -pinene, farnesol and limonene derivatives such as carveol and carvone have also been epoxidized.

8.4 Material and method

Epoxidation of terpenes under semi-batch conditions using in situ generated DMDO

A 125 mL glass flask was initially filled with 40 mL of acetone, 4.0 g of sodium bicarbonate and 10 mmol of limonene (entry 1a). A 60 mL aqueous solution of 0.52M of Oxone[®] was added using a syringe pump at a constant flowrate of 1 mL min⁻¹ when the reaction is carried out under conventional agitation and 10 mL min⁻¹ under ultrasound. The sonotrode used for the sonication was 7 mm in diameter (39 mm²) and 95 mm length (Hielsher). The ultrasound nominal power applied for was 50 W with a frequency of 26 kHz. The 125 mL flask was immersed in a water bath in order to maintain the content at room temperature. The biphasic reaction medium was separated by liquid-liquid extraction using diethyl ether. The organic layer was dried on magnesium sulfate and evaporated on a rotary evaporator. Other terpenes such as α -pinene (entry 2a), β -pinene (entry 3a), (carveol entry 4a) carvone (entry 5a) and farnesol (entry 6a) were also epoxidized in the same epoxidation conditions that for limonene.

Characterization of the reaction medium

All reaction mixtures were analyzed using a CP-3800 gas chromatograph (Varian Inc.) equipped with a flame ionization detector (FID), a Stabilwax column ($30 \text{ m} \times 0.53 \text{ mm} \times 1$

 μ m) coupled with a 5 m guard column. The limonene conversion was determined using Equation 1:

$$Conversion(\%) = \frac{n_{o(\lim onene)} - n_{f(\lim onene)}}{n_{o(\lim onene)}} *100$$
(1)

The yield for limonene oxide and limonene dioxide was calculated using Equation 2:

$$Yield(\%) = \frac{n_{epoxide}}{n_{o(\text{limonene})}} *100$$
(2)

Both 1,2-limonene oxide and limonene dioxide standards were purchased from Sigma-Aldrich. Methoxybenzene was used as the internal standard. To ascertain the presence of limonene dioxide, α -pinene oxide (2b) or β -pinene oxide (3b) the reaction mixture composition was confirmed by GC-MS. The GC-MS was a Hewlett-Packard HP 5890 series GC system and MSD Hewlett-Packard model 5970. The GC-MS was equipped with Zebron ZB-5MS capillary column (30 m × 0.25 mm × 0.25 mm).

The yields for carvone, carveol, and farnesol oxides were determined by ¹H-NMR. Their respective ¹H-NMR spectra are available in Supporting Information.

8.5 Results and discussion

Optimisation of reaction conditions for the double epoxidation of limonene to limonene dioxide by DMDO under ultrasound.

Limonene was the model molecule used for the optimization of reaction conditions for the synthesis of limonene dioxide by in situ generated DMDO under semi-batch conditions coupled with ultrasound. The epoxidation reaction of limonene was expected to yield the different isomers represented on Scheme 8.1.

Scheme 8.1 Limonene oxide isomers



The epoxidation reaction by in situ generated DMDO is a multiphasic reaction comprising an organic phase, which is a mixture of acetone and limonene, an aqueous phase comprising an Oxone[®] solution, which is added using a syringe pump at a constant flowrate in the reaction vessel, an aqueous acetone solution and finally a solid phase composed of sodium bicarbonate has the buffer. The complete epoxidation process of limonene by DMDO is illustrated on Scheme 8.2.

Scheme 8.2 Limonene epoxidation process



KHSO₅ reacts in the aqueous phase by a nucleophilic attack and one atom of oxygen is transferred to acetone leading to the formation of DMDO and KHSO₄. Following that step, DMDO is transferred from the aqueous phase to the acetone phase, reacting with limonene, the latter being insoluble in water, and produces the limonene dioxide. The other product of DMDO reacting with limonene is acetone which in our case is also the solvent of the reaction.

The epoxidation of limonene using in situ generated DMDO requires a strict control of the reaction conditions such as the flowrate of the aqueous solution of Oxone[®], the pH of the reaction medium and the Oxone[®]/limonene stoichiometric ratio. The effect Oxone[®] solution feed flowrate on the conversion and yield of limonene dioxide has been studied and the results are reported on Figure 8.1.



Figure 8.1. Effect of flowrate of the aqueous solution of Oxone[®] on the conversion of limonene and limonene dioxide yield

The maximum feed flowrate of the 0.52 M aqueous solution of $Oxone^{\text{(B)}}$ for the epoxidation of limonene by DMDO generated in situ under ultrasound in order to obtain 100 % of limonene dioxide yield should be 20 mL min⁻¹. At higher flowrate, both conversion and yield start decreasing due to the catalytic decomposition of HSO₅⁻ by the already produced DMDO, which reaction is represented on Scheme 8.3.

Scheme 8.3 DMDO decomposition by Oxone®



The epoxidation of olefins by in situ generated DMDO as the oxidizing agent should be carried out over a narrow pH range between 7 and 9. At pH lower than 7, the oxidation of

ketones by Bayer-Villager reaction was shown to be favoured over the epoxidation of alkenes. By opposition, when the pH of the reaction medium is higher than 9, the autodecomposition process of Oxone[®] takes place leading to a reduction in epoxide yield to only 12% or even less.¹³¹ One of the easiest ways to maintain the pH of the reaction medium is to use sodium bicarbonate as the buffer in its solid form. The stability of sodium bicarbonate as the buffer of the reaction has been studied, and the results are presented on Figure 8.2.



Figure 8.2 Stability of sodium bicarbonate as the buffer of the reaction

The conditions for the test described in Figure 2 are 4.g of sodium bicarbonate, 40 mL of acetone, 60 mL of 0.52 aqueous Oxone[®] solution under a flowrate of 20 mL min⁻¹ at room temperature, 50 W ultrasound power, for a reaction time of 10 min in absence of limonene. Prior to adding the 0.52 M aqueous Oxone[®] solution to the reaction vessel, the pH of the mixture of acetone with sodium bicarbonate is about 9.85. This is due to the low solubility of NaHCO₃ in acetone corresponding to 0.02% wt.²¹¹ After 15 s, the pH started to rapidly decrease to a value of 7.57 and reaching 8.0 after only 1 min. After complete addition of the 0.52 M aqueous solution of Oxone[®] solution, the pH of the mixture is relatively stable, and

is maintained at a value of 8. Finally, the mixture of the 60 mL of 0.52 M aqueous solution of Oxone[®] and acetone has slowly increased to a pH value of 8.2 after 10 min under ultrasound. The obtained experimental results are shown on Figure 8.2 indicating the stability of sodium bicarbonate as the buffer under ultrasound.

For stoichiometric considerations, an Oxone[®]/limonene molar ratio of 2:1 is required to completely epoxidize the two unsaturations of limonene to limonene dioxide. This ratio was therefore optimized, and the results are reported in Table 8.1.

Oxone [®] /limonene ratio	pH of Oxone [®] solution	Conversion ^a (%)	1,2-Limonene oxide yield ^a (%)	Limonene dioxide yield ^a (%)	Oxone [®] conversion to epoxide (%)
2.00	1.43	99	24	75	86
2.60	1.30	100	0	100	77

Table 8.1 Effect of the total amount of Oxone[®] fed to the reactor at constant flowrate

10 mmol of limonene, 40 mL of acetone, 4 g of sodium bicarbonate, various amounts of

Oxone[®] dissolved in 60 mL of water was added to the flask at constant flowrate of 20 mL min⁻¹, room temperature, total reaction time 10 min

a: Limonene conversion and yields were determined by GC-FID after purification

The results presented in Table 1 show that at a molar ratio of 2:1, the double epoxidation is not complete with a partial conversion of Oxone[®] to epoxide of 86% while at molar ratio of 2.60:1, the two double bonds of limonene are completely epoxidized with a partial conversion of Oxone[®] of 77%.

Reaction of limonene epoxidation

The time evolutions of limonene conversion and epoxide yields were monitored with both conventional agitation using magnetic stirrer and under ultrasound at optimized conditions, and the results being reported on Figure 8.3.



Figure 8.3 Time evolution of the conversion of limonene and the yield of limonene dioxide under conventional agitation and under ultrasound (US) (uncertainty on the conversion and yields are within 5%)

The time required to reach 100% conversion of limonene and 97% yield of limonene dioxide by conventional agitation is 90 min. This reaction time was considerably reduced to only 4.5 min under ultrasonic agitation, yielding 100% of limonene dioxide. Furthermore, no diol and
no oxidation secondary products such as carvone or carveol by oxidation of the limonene ring were found in the reaction medium, which is not the case when H_2O_2 is used as the oxidizing agent. The only reaction intermediate detected by gas chromatography using in situ generated DMDO by both conventional and ultrasound agitation was the 1,2-limonene oxide.

The 8,9-limonene oxide isomer (see Scheme 8.1) was not detected as an intermediate in the reaction medium during the epoxidation of limonene to limonene dioxide by situ generated DMDO using both conventional and ultrasonic agitation. The absence of 8,9-limonene is rather odd, since the 8,9-limonene oxide has detected when low coordination titanium supported on silica was used as the catalyst using tert-butyl hydroperoxide as the oxidizing agent.¹⁸³ The absence of 8,9-limonene oxide isomer is not limited to the epoxidation of limonene under the present conditions using in situ generated DMDO in semi-batch conditions. Michel et al have also observed the same phenomenon for the same epoxidation reaction when hydrogen peroxide was used as the oxidizing agent catalyzed by methyltrioxorhenium (MTO) in homogeneous conditions at room temperature.¹⁴⁸ Under these conditions, the limonene was completely converted to 1,2-limonene oxide after 5 min of reaction time. Thereafter, the 1,2-limonene oxide has slowly reacted with hydrogen peroxide to produce limonene dioxide with a yield of 90% over a period of 24 h. Michel et al. have mentioned that the only by-product was 1,2-limonene oxide.¹⁴⁸ Based of these observations, the epoxidation of limonene to limonene dioxide by in situ generated DMDO is considered to be a two steps successive reaction. This proposed reaction mechanism is represented on Scheme 8.4.

Scheme 8.4 Epoxidation mechanism of limonene to limonene dioxide by DMDO



In kinetic terms, the 1,2 position of limonene is considered more reactive being trisubstituted, than the 8,9 position which is di-substituted (see Scheme 8.1). In general, the trisubstituted double bound is epoxidized roughly 7 times faster than a di-substituted one. During the epoxidation process, 1,2-limonene oxide is the first isomer formed by the reaction limonene with the already produced DMDO. Following this step, the second epoxidation occurs leading to the production of limonene dioxide. It is proposed that the first oxygen added to the 1,2 of limonene position could induce a steric rearrangement allowing the oxidizing agent to epoxidize the second unsaturation at position 8,9 thus producing the limonene dioxide. This hypothesis requires further investigations by theoretical calculations in order to reach a better understanding of the reaction intermediates.

Epoxidation of α-pinene and other terpenes

On the basis of the results obtained for the epoxidation of limonene to limonene dioxide, the epoxidation α -pinene (2a) to α -pinene oxide (2b) was also studied (Scheme 8.5).

Scheme 8.5 Epoxidation product of α-pinene



The epoxidation of α -pinene to α -pinene oxide has been performed under the same conditions optimized for the epoxidation of limonene. The obtained results are summarized on Figure 8.4.



Figure 8.4 Time evolution of the conversion of α -pinene and yield of α -pinene oxide between conventional agitation and under ultrasound (US). (uncertainty on the conversion and yields are within 5%)

The results presented on Figure 8.4 show that for a conventional agitation the required time to completely convert α -pinene to α -pinene oxide is 60 min allowing a yield of 100%. In comparison, when ultrasound is applied in the reaction medium, the time required is only 4 min to completely convert pinene yielding 100% of pinene oxide. Furthermore, similar to the epoxidation of limonene, no oxidation products of the pinene ring such as verbenone and verbenol have been observed.

The very significant effect of ultrasound on epoxidation reaction rates depicted in Figure 8.3 and 8.4 are resulting from several factors. First the interdependence of the masse transfer of the DMDO is greatly accelerated by the emulsifying effect of the acoustic wave through the intervention of the cavitation and microjets. Moreover, it may be hypothesized that the oxygen transfer from DMDO to the double bonds of terpenes is favored by the local temperature rise due to the cavitation.

Other terpenes were also epoxidized by in situ generated DMDO in semi-batch conditions coupled with ultrasound. The different structures of the reactants and their epoxidation products are presented on Scheme 8.6.



Scheme 8.6 Terpenes and their epoxidation products



The obtained results for the epoxidation of terpenes are summarized in Table 8.2.

Substrate	Number of instaurations	Conversion ^a (%)	Reaction time (min)	Epoxides yield (%)
β-Pinene (3a)	1	100	5	100
Carveol (4a) ^b	2	100	6	>95
Carvone (5a) ^{b,c}	2	100	6	100
Farnesol (6a) ^b	3	100	8	100

Table 8.2 Epoxidation of natural products using in situ generated DMDO under ultrasound

Reaction conditions: 10 mmol of olefin (farnesol, 6.6 mmol), 40 mL of acetone, 4.0g of sodium bicarbonate, 60 mL of 0.52 M Oxone[®] solution under a flowrate of 20 mL min⁻¹, ultrasound power of 50 W, room temperature

a: Conversion was determined by GC-FID after purification

b: Yield was determined by ¹H-NMR spectroscopy after purification

c: 100% of 8,9-carvone oxide, the double epoxidation did not occur

β-Pinene, one of the most abundant terpenes in nature, was completely epoxidized with a yield of 100% of β-pinene oxide over only 4 min, similar to the required time for alphapinene. Farnesol, a sesquiterpene, bearing three unsaturations, was also been completely epoxidized (for ¹H-NMR, see Supporting Information). The conversion of carveol was determined by GC-FID analysis and reached 100% with a yield of 99% of carveol dioxide. The minor by-products were the two monocarveol oxides (4b, 4c). Furthermore, the Oxone[®] from the solution oxidized the alcohol function to ketone, converting carveol to carvone, the latter having been detected via ¹H-NRM by the presence of small a peak with a chemical shift at 6.74 ppm (see Supporting Information).

Finally, the epoxidation using in situ generated DMDO assisted by ultrasound reached its limitation when carvone was used as the substrate. Carvone has a carbonyl group at beta position reducing the electronic density of the double bond at position 1,2. Furthermore, this double-bond is in resonance with the carbonyl group which is represented on Scheme 8.7.

Scheme 8.7 Resonance of carvone double bond



The ¹H-NMR spectrum of carvone (see Supporting Information), displays one peak at 6.75 ppm corresponding to a multiplet of the β -proton of the enone moiety. The two ¹H NMR signals at $\delta = 4.75$ and 4.80 ppm are corresponding to the two geminal vinyl protons of the isopropenyl group. The two ¹H-NMR spectra of carvone before and after the epoxidation reaction using DMDO were recorded (see Supporting Information). After 6 min of reaction, the two peaks at 4.75 ppm and 4.80 ppm corresponding to the 7,8 position have completely disappeared, but the peak at 6.75 is still there allowing to conclude to the formation of only one epoxide isomer. The same situation had also been observed when meta-chloroperbenzoic acid had been used as the oxidizing agent.²¹² The results obtained for the epoxidation of carvone by in situ generated DMDO suggest that DMDO has an oxidizing capacity comparable to m-CPBA, but in a greener way, being unable to epoxidize low electron density double bonds.

8.6 Conclusion

This work has shown the advantages of using ultrasonic agitation compared to traditional agitation for the epoxidation of limonene and other terpenes using in situ generated DMDO as the oxidizing agent. The main advantages of the procedure are the green aspect of the

oxidizing agent and the reaction time reduction obtained by performing this oxidation under ultrasound agitation. This epoxidation method allowed reaching 100% conversion of limonene with a 100% yield of limonene dioxide in only 4.5 min comparatively to 90 min when traditional agitation is used. Furthermore, no oxidation products of limonene such as carvone, carveol and perrilyl alcohol were found in the reaction medium. The epoxidation of α -pinene under ultrasound required only 4 min yielding 100% of α -pinene oxide without oxidation of the ring. Other terpenes such as β -pinene, farnesol and carveol have also been oxidised, leading to very high epoxide yields. The only observed exception is for carvone which was only converted to a 7,8 carvone oxide, a monoepoxide. Further works should consider performing this reaction in a continuous flow reactor which could by scaled up to industrial size.

Acknowledgements

Financial support from the Natural Sciences and Engineering Council of Canada (NSERC).

9 Conclusion et travaux futurs

La première partie de ce travail consistait à préparer différents catalyseurs au titane de basse coordination supporté sur une silice mésoporeuse de type SBA-16 par la méthode de greffage post-synthèse en synthétisant le précurseur in situ par la réaction du Ti(OPr)4 avec un l'acétyle acétone comme agent stabilisateur à pH 10 et à une température de 5 °C pour l'époxydation du limonène. Ce travail a permis de démontrer qu'il était possible d'effectuer l'époxydation du limonène en présence d'un catalyseur au titane de basse coordination supporté sur une silice mésoporeuse de type SBA-16 en présence de TBHP dans le décane comme agent oxydant et d'éviter la formation de sous-produits tels que le carvone, le carvéol ou l'alcool périllique. Il est nécessaire d'avoir un strict contrôle des conditions réactionnelles et par conséquent, la réaction doit être effectuée à 75°C, dans l'acétonitrile comme solvant en présence de 11 mmol de TBHP dans le décane en présence de 300 mg de catalyseur au titane de basse coordination pendant 24 heures. Dans ces conditions, la conversion du limonène était de 80% avec une sélectivité de 80% pour le 1,2-oxyde de limonène et de 20% pour le 8,9-oxyde de limonène. Bien que le rapport atomique Ti/Si ait varié entre 5 à 13,6%, aucune différence notoire de la conversion et de la sélectivité n'a été observée. Cependant le rapport entre l'isomère cis et trans du 1,2-oxyde de limonène variait en fonction de la teneur en titane. De plus, il a été possible de démontrer que la structure 3D des pores de la SBA-16 favorisait grandement la diffusion des réactifs et des produits de la réaction comparativement à la structure 2D de la SBA-15. De plus, une méthode post-greffage plus simple a été étudiée par l'imprégnation de la SBA-16 par un complexe de TiO(ACAC)₂ dissout dans le toluène à 45 °C puis calciné à 550 °C. La conversion obtenue du limonène en présence d'un catalyseur au titane supporté sur SBA-16 préparé par cette technique était de 80% avec une sélectivité pour le 1,2-LO de 80%. Toutefois, le titane de basse coordination supporté sur une silice mésoporeuse de type SBA-16 en présence du TBHP dans le décane comme agent oxydant s'est montré inefficace pour la double époxydation du limonène en dioxyde de limonène et par conséquent d'autres alternatives ont dû être envisagées.

L'époxydation des oléfines par le diméthyle dioxirane généré in situ dans des conditions semi-continues est considérée comme une alternative peu coûteuse et sans effet néfaste pour l'environnement comparativement à d'autres méthodes d'époxydation. Tout d'abord, la double époxydation du limonène en une seule étape a été effectuée dans des conditions semi-continues dans un système biphasique en présence d'acétate d'éthyle comme solvant à température ambiante. La conversion du limonène était de 95% avec un rendement de 33% en dioxyde de limonène et de 36% en 1,2-oxyde de limonène. Lorsque la réaction a été effectuée en excès d'acétone, la conversion du limonène était de 100% avec un rendement de 97% en dioxyde de limonène après 1,5 h de réaction à température ambiante. Une optimisation des conditions réactionnelles a été effectuée. La réaction doit être effectuée avec un débit de 4 mL min⁻¹ d'une solution aqueuse de 0.52 M d'Oxone à température ambiante sous forte agitation pour une période de 45 min. Le seul sous-produit de la réaction est le 1,2-oxyde de limonène.

Cependant, le caractère multiphasique de la réaction d'époxydation du limonène par le DMDO généré in situ par la réaction de l'acétone avec l'Oxone[®] nécessite une forte agitation. La dernière partie de ce travail consistait donc à étudier la réaction d'époxydation par le DMDO généré in situ sous ultrasons. D'abord, une optimisation des conditions réactionnelles a été étudiée et la double époxydation du limonène doit être effectuée avec un débit de 20 mL min⁻¹ d'une solution aqueuse de 0.52M d'Oxone[®] pendant 4,5 min à température ambiante sous ultrasons avec une puissance nominale de 50 W. La conversion en limonène était de 100% et le rendement en dioxyde de limonène était lui aussi de 100%. À plus faible conversion, le seul sous-produit de la réaction était le 1,2-oxyde de limonène. À partir des conditions optimisées, d'autre terpènes tels que les deux isomères du pinène, le farnésol, le carvole et le carvone ont été époxydés afin de généraliser la méthode. Les deux isomères du pinène ont été convertis à 100% à leur époxyde respectif avec une rendement de 100%. Il en est de même pour le farnésol qui lui aussi a été converti en tri-époxyde de farnésol. Le carvéol a été converti lui aussi à 100%, et le rendement de diépoxyde était supérieur à 95%. Des traces de monoépoxydes de carvéol ont été détectés sur le spectre RMN. Le carvone a été converti à 100%, mais celui-ci s'est limité au 7,8-oxyde de carvone. La double époxydation n'a pu être effectuée due à la faible densité électronique de la double liaison occasionné par l'effet de résonnance de cette dernière avec le groupement carbonyle.

Travaux futurs

Le caractère multiphasique de l'époxydation du limonène et des autres terpènes par le DMDO généré in situ limite cette réaction à des conditions semi-continues et celles-ci amènent des difficultés considérables d'un point de vue de la mise à l'échelle ainsi que dans la conception d'un réacteur en continu. Il faudrait développer une connaissance approfondie du transfert de matière et de la cinétique de la réaction afin de pouvoir effectuer la conception d'un réacteur multiphasique en continu pour effectuer l'époxydation du limonène en époxydes de limonène. Par conséquent, l'approche privilégiée sera de produire la solution de DMDO dissout dans l'acétone et par la suite effectuer la réaction d'époxydation du limonène dans cette solution. Il serait intéressant de comparer cette réaction sans et avec la présence d'ultrasons afin de démontrer le potentiel de cette technique pour le développement du procédé continu. De plus, cette méthode sera généralisée à la production de différents substrats afin de produire des époxydes pour l'industrie plasturgique.

Enfin, l'absence de l'isomère 8,9-oxyde de limonène lors de l'époxydation du limonène par le DMDO généré in situ reste un phénomène difficile à expliquer. Il serait donc intéressant d'effectuer des calculs de chimie quantique ou de DFT afin d'expliquer ce phénomène. Des calculs des différentes structures et des états de transition seront donc nécessaires afin de bien comprendre du point de vue fondamental et mécanistique la double époxydation du limonène par le DMDO.

10 Annexe





A-1 Évolution de la conversion et du rendement en fonction du temps pour l'époxydation de 6,2 mmol de limonène en présence de 0,3 g de Ti-SBA-16 (Ti/Si= 7,9%) comme catalyseur en présence de11,4 mmol de TBHP dans le décane comme agent oxydant dans 10 mL d'acétonitrile à 75°C

Chapitre 7 : Caractérisation du titane supporté sur une SBA-16



Figure A2. N2-Sor	ption isotherm	s for Ti-SBA-16	catalyst
-------------------	----------------	-----------------	----------

Catalyst	Ti/Si (%)	Surface (m²/g)	Pore diameter (nm)	Pore Volume (cm ³ /g)
SBA-16	-	693	12.6	0.82
Ti-SBA-16	7.9	635	11.7	0.78

Table.A1 Physical properties of the catalysts



Figure A3. DR-UV of Ti-SBA-16 catalyst



¹H-NMR Limonene



¹H-NMR 1,2-Limonene oxide



¹H-NMR of limonene dioxide



Figure S3. ¹H-NMR of farnesol



¹H-NMR of epoxifarnesol



¹H-NMR of carveol



¹H-NMR of epoxicarveol



¹H-NMR of carvone



¹H-NMR of epoxicarvone

11 Bibliographie

(1) Williams, C.K.; Hillmyer, M.A. Polymers from Renewable Resources: A Perspective for a Special Issue of Polymer Reviews, *Polymer Reviews* **2008**, *48*, 1-10.

(2) Holmberg, A.L.; Reno, K.H.; Wool, R.P.; Epps, I.I.I.T.H. Biobased building blocks for the rational design of renewable block polymers, *Soft Matter* **2014**, *10*, 7405-7424.

(3) Mooney, Brian P. The second green revolution? Production of plant-based biodegradeble plastics. *Biochem. J.* **2000**, *418*, 210, 232

biodegradable plastics, Biochem. J. 2009, 418, 219-232.

(4) Wilbon, P.A.; Chu, F.; Tang, C. Progress in Renewable Polymers from Natural Terpenes, Terpenoids, and Rosin, *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, *34*, 8-37.

(5) Poland, S.J.; Darensbourg, D.J. A quest for polycarbonates provided via sustainable epoxide/CO2 copolymerization processes, *Green Chemistry* **2017**, *19*, 4990-5011.

(6) Kristufek, S.L.; Wacker, K.T.; Tsao, Y.-Y.T.; Su, L.; Wooley, K.L. Monomer design strategies to create natural product-based polymer materials, *Natural Product Reports* **2017**, *34*, 433-459.

(7) Sainz, M.F.; Souto, J.A.; Regentova, D.; Johansson, M.K.G.; Timhagen, S.T.; Irvine, D.J.; Buijsen, P.; Koning, C.E.; Stockman, R.A.; Howdle, S.M. A facile and green route to terpene derived acrylate and methacrylate monomers and simple free radical polymerisation to yield new renewable polymers and coatings, *Polymer Chemistry* **2016**, *7*, 2882-2887.
(8) Thomsett M.R.; Storr T.E.; R., Monaghan O.R.; Stockman R.A.; Howdle S.M.,

Progress in the synthesis of sustainable polymers from terpenes and terpenoids, *Green Materials* **2016**, *4*, 115-134.

(9) Li, C.; van Berkel, S.; Sablong, R.J.; Koning, C.E. Post-functionalization of fully biobased poly(limonene carbonate)s: Synthesis, characterization and coating evaluation, *Eur. Polym. J.* **2016**, *85*, 466-477.

(10) Corma, A.; Iborra, S.; Velty, A. Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2411-2502.

(11) Babu, R.P.; O'Connor, K.; Seeram, R. Current progress on bio-based polymers and their future trends, *Progress in Biomaterials* **2013**, *2*, 8.

(12) Breitmaier, E.; Terpenes: Flavors, Fragrances, Pharmaca, Pheromones: Chapter 1, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, **2008**

(13) Clayden, J., Organic Chemistry, Oxford University Press, 2001.

(14) Breitmaier, E.; Terpenes: Flavors, Fragrances, Pharmaca, Pheromones: Chapter 2, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, **2008**

(15) Nuttens, N.; Verboekend, D.; Deneyer, A.; Aelst, J.V.; Sels, B.F. Potential of Sustainable Hierarchical Zeolites in the Valorization of α -Pinene, *ChemSusChem* **2015**, *8*, 1197-1205.

(16) Parrino, F.; Fidalgo, A.; Palmisano, L.; Ilharco, L.M.; Pagliaro, M.; Ciriminna, R. Polymers of Limonene Oxide and Carbon Dioxide: Polycarbonates of the Solar Economy, *ACS Omega* **2018**, *3*, 4884-4890.

(17) Ciriminna, R.; Lomeli-Rodriguez, M.; Demma Cara, P.; Lopez-Sanchez, J.A.; Pagliaro, M. Limonene: a versatile chemical of the bioeconomy, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 15288-15296.

(18) Pourbafrani, M.; Forgács, G.; Horváth, I.S.; Niklasson, C.; Taherzadeh, M.J. Production of biofuels, limonene and pectin from citrus wastes, *Bioresour. Technol.* **2010**, *101*, 4246-4250.

(19) Thomas, A.F.; Bessiere, Y. Limonene, *Natural Product Reports* 1989, *6*, 291-309.
(20) Lohrasbi, M.; Pourbafrani, M.; Niklasson, C.; Taherzadeh, M.J. Process design and economic analysis of a citrus waste biorefinery with biofuels and limonene as products, *Bioresour. Technol.* 2010, *101*, 7382-7388.

(21) Stefan, M. Nature or Petrochemistry?—Biologically Degradable Materials, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1078-1085.

(22) Gottwald, T.R. Current Epidemiological Understanding of Citrus Huanglongbing, *Annu. Rev. Phytopathol.* **2010**, *48*, 119-139.

(23) Belgacem, M.N.; Gandini, A., Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources, Elsevier Science, **2011**.

(24) Gackowski, M.; Tarach, K.; Kuterasiński, Ł.; Podobiński, J.; Jarczewski, S.; Kuśtrowski, P.; Datka, J. Hierarchical zeolites Y obtained by desilication: Porosity, acidity and catalytic properties, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2018**, *263*, 282-288.

(25) Tian, F.; Wu, Y.; Shen, Q.; Li, X.; Chen, Y.; Meng, C. Effect of Si/Al ratio on mesopore formation for zeolite beta via NaOH treatment and the catalytic performance in α -pinene isomerization and benzoylation of naphthalene, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2013**, *173*, 129-138.

(26) Wu, Y.; Tian, F.; Liu, J.; Song, D.; Jia, C.; Chen, Y. Enhanced catalytic isomerization of α-pinene over mesoporous zeolite beta of low Si/Al ratio by NaOH treatment, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2012**, *162*, 168-174.

(27) Rachwalik, R.; Hunger, M.; Sulikowski, B. Transformations of monoterpene hydrocarbons on ferrierite type zeolites, *Applied Catalysis A: General* **2012**, *427-428*, 98-105.

(28) Mokrzycki, Ł.; Sulikowski, B.; Olejniczak, Z. Properties of Desilicated ZSM-5, ZSM-12, MCM-22 and ZSM-12/MCM-41 Derivatives in Isomerization of α -Pinene, *Catal. Lett.* **2008**, *127*, 296.

(29) Rachwalik, R.; Olejniczak, Z.; Jiao, J.; Huang, J.; Hunger, M.; Sulikowski, B. Isomerization of α-pinene over dealuminated ferrierite-type zeolites, *J. Catal.* **2007**, *252*, 161-170.

(30) Ünveren, E.; Gündüz, G.; Cakicioğlu–Özkan, F. Isomerization of Alpha-pinene Over Acid Treated Natural Zeolite, *Chem. Eng. Commun.* **2005**, *192*, 386-404.

(31) Gündüz, G.; Dimitrova, R.; Yilmaz, S.; Dimitrov, L.; Spassova, M. Isomerisation of αpinene over Beta zeolites synthesised by different methods, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, 225, 253-258.

(32) Akpolat, O.; Gündüz, G.; Ozkan, F.; Beşün, N. Isomerization of α-pinene over calcined natural zeolites, *Applied Catalysis A: General* **2004**, *265*, 11-22.

(33) Bartholomew, C.H.; Farrauto, R.J.; Fundamentals of Industrial Catalytic Processes, Chapter 2, John Wiley & Sons, **2006**

(34) Derfer, J.M.;Bordenca, C. Catalytic terpene isomerization process, *US3270075* 1965.
(35) Davis, C.B. Molecular sieve 13-x catalyzed isomerization of alpha-pinene-improvement of catalyst activity, *US3696164A* 1971.

(36) Hiroshi, O.; Yoshimasa, A.; Hiroshi, U. The Acidic Nature of Synthetic Zeolites: Acid Strength and Its Correlation with the Catalytic Activity, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1969**, *42*, 2449-2453.

(37) Wu, Y.; Tian, F.; He, M.; Cai, T. Isomerization of α-Pinene over Immobilized AlCl3 Catalysts, *Chinese Journal of Catalysis* **2011**, *32*, 1138-1142.

(38) Wróblewska, A.; Miądlicki, P.; Sreńscek-Nazzal, J.; Sadłowski, M.; Koren, Z.C.; Michalkiewicz, B. Alpha-pinene isomerization over Ti-SBA-15 catalysts obtained by the direct method: The influence of titanium content, temperature, catalyst amount and reaction time, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2018**, *258*, 72-82.

(39) Frattini, L.; Isaacs, M.A.; Parlett, C.M.A.; Wilson, K.; Kyriakou, G.; Lee, A.F. Support enhanced α-pinene isomerization over HPW/SBA-15, *Applied Catalysis B: Environmental* **2017**, *200*, 10-18.

(40) Wróblewska, A.; Miądlicki, P.; Makuch, E. The isomerization of α -pinene over the Ti-SBA-15 catalyst—the influence of catalyst content and temperature, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* **2016**, *119*, 641-654.

(41) Atalay, B.; Gündüz, G. Isomerizaton of α-pinene over H3PW12O40 catalysts supported on natural zeolite, *Chem. Eng. J.* **2011**, *168*, 1311-1318.

(42) Korman, T.P.; Opgenorth, P.H.; Bowie, J.U. A synthetic biochemistry platform for cell free production of monoterpenes from glucose, *Nature Communications* **2017**, *8*, 15526.

(43) Dejoye Tanzi, C.; Abert Vian, M.; Ginies, C.; Elmaataoui, M.; Chemat, F. Terpenes as Green Solvents for Extraction of Oil from Microalgae, *Molecules* **2012**, *17*, 8196.

(44) Roberts, W.J.; Day, A.R. A Study of the Polymerization of α - and β -Pinene with Friedel—Crafts Type Catalysts, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 1226-1230.

(45) Brum, F.J.B.; Laux, F.N.; Forte, M.M.C. Synthesis of hydrocarbon polymers by cationic polymerization and their thermal properties, *Designed Monomers and Polymers* **2013**, *16*, 291-301.

(46) Matsuda, M.; Satoh, K.; Kamigaito, M. Periodically Functionalized and Grafted Copolymers via 1:2-Sequence-Regulated Radical Copolymerization of Naturally Occurring Functional Limonene and Maleimide Derivatives, *Macromolecules* 2013, *46*, 5473-5482.
(47) Anamika, S.; Meet, K. Synthesis and characterization of polylimonene: Polymer of an optically active terpene, *J. Appl. Polym. Sci.* 2012, *125*, 1456-1459.

(48) Song, C. Global challenges and strategies for control, conversion and utilization of CO2 for sustainable development involving energy, catalysis, adsorption and chemical processing, *Catal. Today* **2006**, *115*, 2-32.

(49) Byrne, C.M.; Allen, S.D.; Lobkovsky, E.B.; Coates, G.W. Alternating Copolymerization of Limonene Oxide and Carbon Dioxide, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11404-11405.

(50) Steiner, D.; Ivison, L.; Goralski, C.T.; Appell, R.B.; Gojkovic, J.R.; Singaram, B. A facile and efficient method for the kinetic separation of commercially available cis- and trans-limonene epoxide, *Tetrahedron: Asymmetry* **2002**, *13*, 2359-2363.

(51) Hauenstein, O.; Reiter, M.; Agarwal, S.; Rieger, B.; Greiner, A. Bio-based polycarbonate from limonene oxide and CO_2 with high molecular weight, excellent thermal resistance, hardness and transparency, *Green Chemistry* **2016**, *18*, 760-770.

(52) Hauenstein, O.; Agarwal, S.; Greiner, A. Bio-based polycarbonate as synthetic toolbox, *Nature Communications* **2016**, *7*, 11862.

(53) Jeske, R.C.; DiCiccio, A.M.; Coates, G.W. Alternating Copolymerization of Epoxides and Cyclic Anhydrides: An Improved Route to Aliphatic Polyesters, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11330-11331.

(54) Soto, M.; Koschek, K. Diastereoisomeric diversity dictates reactivity of epoxy groups in limonene dioxide polymerization, *Express Polym. Lett.* **2018**, *12*, 583-589.

(55) Bahr, M.; Bitto, A.; Mulhaupt, R. Cyclic limonene dicarbonate as a new monomer for non-isocyanate oligo- and polyurethanes (NIPU) based upon terpenes, *Green Chemistry* **2012**, *14*, 1447-1454.

(56) Blattmann, H.; Mulhaupt, R. Multifunctional [small beta]-amino alcohols as bio-based amine curing agents for the isocyanate- and phosgene-free synthesis of 100% bio-based polyhydroxyurethane thermosets, *Green Chemistry* **2016**, *18*, 2406-2415.

(57) Smith, M.B., March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure, Wiley, 2013.

(58) Sobczak, J.; Ziółkowski, J.J. The catalytic epoxidation of olefins with organic hydroperoxides, *J. Mol. Catal.* **1981**, *13*, 11-42.

(59) Parker, R.E.; Isaacs, N.S. Mechanisms Of Epoxide Reactions, *Chem. Rev.* **1959**, *59*, 737-799.

(60) Bäckvall, J-E.; Modern Oxidation Methods, Chapter 2, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., **2011**

(61) Bhattacharjee, S.; Anderson, J.A. Epoxidation by Layered Double Hydroxide-Hosted Catalysts. Catalyst Synthesis and Use in the Epoxidation of R-(+)-Limonene and (-)- α -Pinene Using Molecular Oxygen, *Catal. Lett.* **2004**, *95*, 119-125.

(62) Adam, W.; Paredes, R.; Smerz, A.K.; Veloza, L.A. Probing for Steric and Electronic Effects in Diastereoselective Dioxirane Epoxidations Compared to The Oxygen Transfer by Peroxy Acids, *Liebigs Annalen* **1997**, *1997*, 547-551.

(63) Budnik, R.A.; Kochi, J.K. Epoxidation of olefins with molecular oxygen in the presence of cobalt complexes, *The Journal of Organic Chemistry* 1976, *41*, 1384-1389.
(64) Monnier, J.R. The direct epoxidation of higher olefins using molecular oxygen, *Applied Catalysis A: General* 2001, *221*, 73-91.

(65) Bhunia, S.; Jana, S.; Saha, D.; Dutta, B.; Koner, S. Catalytic olefin epoxidation over cobalt(ii)-containing mesoporous silica by molecular oxygen in dimethylformamide medium, *Catalysis Science & Technology* **2014**, *4*, 1820-1828.

(66) Cui, H.; Zhang, Y.; Qiu, Z.; Zhao, L.; Zhu, Y. Synthesis and characterization of cobalt-substituted SBA-15 and its high activity in epoxidation of styrene with molecular oxygen, *Applied Catalysis B: Environmental* **2010**, *101*, 45-53.

(67) Tang, Q.; Zhang, Q.; Wu, H.; Wang, Y. Epoxidation of styrene with molecular oxygen catalyzed by cobalt(II)-containing molecular sieves, *J. Catal.* **2005**, *230*, 384-397.

(68) J., B.M.; Wolfgang, K.; T., W.M.; Reinhard, K.; Bertram, K.; A., W.P.; Jan-Dierk, G.; Alfons, B. Aerobic Epoxidation of Olefins Catalyzed by the Cobalt-Based Metal–Organic Framework STA-12(Co), *Chemistry – A European Journal* **2012**, *18*, 887-898.

(69) Sheldon, R. Catalytic Oxidations in Organic Synthesis, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1985**, 94, 651-670.

(70) Sheldon, R.A. Synthetic and mechanistic aspects of metal-catalysed epoxidations with hydroperoxides, *J. Mol. Catal.* **1980**, *7*, 107-126.

(71) Sheldon, R.A.; Kochi, J.K., Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds in the Liquid Phase: A Mechanistic Approach, in: Eley, D.D.; Pines, H.; Weisz, P.B. (Eds.) Advances in Catalysis, Academic Press, **1976**, pp. 272-413.

(72) Sheldon, R.A.; Van Doorn, J.A.; Schram, C.W.A.; De Jong, A.J. Metal-catalyzed epoxidation of olefins with organic hydroperoxides: II. The effect of solvent and hydroperoxide structure, *J. Catal.* **1973**, *31*, 438-443.

(73) Sheldon, R.A.; Van Doorn, J.A. Metal-catalyzed epoxidation of olefins with organic hydroperoxides: I. A comparison of various metal catalysts, *J. Catal.* **1973**, *31*, 427-437.

(74) Byrne, F.P.; Jin, S.; Paggiola, G.; Petchey, T.H.M.; Clark, J.H.; Farmer, T.J.; Hunt, A.J.; Robert McElroy, C.; Sherwood, J. Tools and techniques for solvent selection: green solvent selection guides, *Sustainable Chemical Processes* **2016**, *4*, 7.

(75) Abou-Shehada, S.; Clark, J.H.; Paggiola, G.; Sherwood, J. Tunable solvents: shades of green, *Chem. Eng. Process.* **2016**, *99*.

(76) Nikolaus, P. Oxydation ungesättigter Verbindungen mittels organischer Superoxyde, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1909**, *42*, 4811-4815.

(77) Mello, R.; Alcalde-Aragonés, A.; González Núñez, M.E.; Asensio, G. Epoxidation of Olefins with a Silica-Supported Peracid, *The Journal of Organic Chemistry* **2012**, *77*, 6409-6413.

(78) Yao, M.-Y.; Huang, Y.-B.; Niu, X.; Pan, H. Highly Efficient Silica-Supported Peroxycarboxylic Acid for the Epoxidation of Unsaturated Fatty Acid Methyl Esters and Vegetable Oils, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2016**, *4*, 3840-3849.

(79) Sword, J.; CCXV.—The action of hydrogen peroxide on limonene, *Journal of the Chemical Society, Transactions* **1925**, *127*, 1632-1633.

(80) Payne, G.B.; Williams, P.H. Reactions of Hydrogen Peroxide. VI. Alkaline Epoxidation of Acrylonitrile, *The Journal of Organic Chemistry* **1961**, *26*, 651-659.

(81) Payne, G.B.; Deming, P.H.; Williams, P.H. Reactions of Hydrogen Peroxide. VII. Alkali-Catalyzed Epoxidation and Oxidation Using a Nitrile as Co-reactant, *The Journal of Organic Chemistry* **1961**, *26*, 659-663.

(82) Carlson, R.; Behn, N.; Cowles, C. Epoxidation. III. The Relative Reactivities of Some Representative Olefins with Peroxybenzimidic Acid, *The Journal of Organic Chemistry* **1971**, *36*, 3832-3833.

(83) Joergensen, K.A. Transition-metal-catalyzed epoxidations, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 431-458.

(84) Sheldon, R.A. Molybdenum-catalysed epoxidation of olefins with alkyl hydroperoxides I. Kinetic and product studies, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1973**, *92*, 253-266.

(85) Reis, P.M.; Gamelas, C.A.; Brito, J.A.; Saffon, N.; Gómez, M.; Royo, B. Chiral Cationic [Cp'Mo(CO)2(NCMe)]+ Species – Catalyst Precursors for Olefin Epoxidation with H2O2 and tert-Butyl Hydroperoxide, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 666-673.

(86) Moshref Javadi, M.; Moghadam, M.; Mohammadpoor-Baltork, I.; Tangestaninejad, S.; Mirkhani, V.; Kargar, H.; Tahir, M.N. Oxidation of alkenes and sulfides catalyzed by a new binuclear molybdenum bis-oxazoline complex, *Polyhedron* **2014**, *72*, 19-26.

(87) Fernandes, C.I.; Saraiva, M.S.; Nunes, T.G.; Vaz, P.D.; Nunes, C.D. Highly enantioselective olefin epoxidation controlled by helical confined environments, *J. Catal.* **2014**, *309*, 21-32.

(88) Arends, I.W.C.E.; Sheldon, R.A. Activities and stabilities of heterogeneous catalysts in selective liquid phase oxidations: recent developments, *Applied Catalysis A: General* **2001**, *212*, 175-187.

(89) Arends, I.W.C.E.; Sheldon, R.A.; Wallau, M.; Schuchardt, U. Oxidative

Transformations of Organic Compounds Mediated by Redox Molecular Sieves,

Angewandte Chemie International Edition in English 1997, 36, 1144-1163.

(90) Célestin Bakala, P.; Briot, E.; Salles, L.; Brégeault, J.-M. Comparison of liquid-phase olefin epoxidation over MoOx inserted within mesoporous silica (MCM-41, SBA-15) and grafted onto silica, *Applied Catalysis A: General* **2006**, *300*, 91-99.

(91) Fernandes, C.I.; Carvalho, M.D.; Ferreira, L.P.; Nunes, C.D.; Vaz, P.D.

Organometallic Mo complex anchored to magnetic iron oxide nanoparticles as highly recyclable epoxidation catalyst, *J. Organomet. Chem.* **2014**, *760*, 2-10.

(92) Fernandes, C.I.; Capelli, S.C.; Vaz, P.D.; Nunes, C.D. Highly selective and recyclable MoO3 nanoparticles in epoxidation catalysis, *Applied Catalysis A: General* **2015**, *504*, 344-350.

(93) Kon, Y.; Ono, Y.; Matsumoto, T.; Sato, K. An Effective Catalytic Epoxidation of Terpenes with Hydrogen Peroxide -under Organic Solvent-Free Conditions, *Synlett* **2009**, 2009, 1095-1098.

(94) Grigoropoulou, G.; Clark, J.H. A catalytic, environmentally benign method for the epoxidation of unsaturated terpenes with hydrogen peroxide, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 4461-4463.

(95) Kamata, K.; Nakagawa, Y.; Yamaguchi, K.; Mizuno, N. Efficient, regioselective epoxidation of dienes with hydrogen peroxide catalyzed by $[\gamma$ -SiW10O34(H2O)2]4–, *J. Catal.* **2004**, *224*, 224-228.

(96) Cubillos, J.; Vásquez, S.; Montes de Correa, C. Salen manganese (III) complexes as catalysts for R-(+)-limonene oxidation, *Applied Catalysis A: General* **2010**, *373*, 57-65.

(97) Baleizão, C.; Garcia, H. Chiral Salen Complexes: An Overview to Recoverable and Reusable Homogeneous and Heterogeneous Catalysts, *Chem. Rev.* 2006, *106*, 3987-4043.
(98) Xia, Q.H.; Ge, H.Q.; Ye, C.P.; Liu, Z.M.; Su, K.X. Advances in Homogeneous and Heterogeneous Catalytic Asymmetric Epoxidation, *Chem. Rev.* 2005, *105*, 1603-1662.
(99) Saikia, L.; Srinivas, D.; Ratnasamy, P. Chemo-, regio- and stereo-selective aerial oxidation of limonene to the endo-1,2-epoxide over Mn(Salen)-sulfonated SBA-15, *Applied*

Catalysis A: General 2006, 309, 144-154.

(100) Bartholomew, C.H.; Farrauto, R.J.; Fundamentals of Industrial Catalytic Processes, Chapter 6, John Wiley & Sons, **2006**

(101) Corma, A.; Esteve, P.; Martinez, A.; Valencia, S. Oxidation of Olefins with Hydrogen Peroxide and tert-Butyl Hydroperoxide on Ti-Beta Catalyst, *J. Catal.* **1995**, *152*, 18-24.

(102) Kresge, C.T.; Leonowicz, M.E.; Roth, W.J.; Vartuli, J.C.; Beck, J.S. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism, *Nature* **1992**, *359*, 710.

(103) Beck, J.S.; Vartuli, J.C.; Roth, W.J.; Leonowicz, M.E.; Kresge, C.T.; Schmitt, K.D.; Chu, C.T.W.; Olson, D.H.; Sheppard, E.W.; McCullen, S.B.; Higgins, J.B.; Schlenker, J.L. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834-10843.

(104) Kresge, C.T.; Vartuli, J.C.; Roth, W.J.; Leonowicz, M.E., The discovery of ExxonMobil's M41S family of mesoporous molecular sieves, in: Terasaki, O. (Ed.) Stud. Surf. Sci. Catal., Elsevier, **2004**, pp. 53-72.

(105) Trukhan, N.N.; Romannikov, V.N.; Shmakov, A.N.; Vanina, M.P.; Paukshtis, E.A.; Bukhtiyarov, V.I.; Kriventsov, V.V.; Danilov, I.Y.; Kholdeeva, O.A. H2O2-based selective oxidations over titaniumsilicates of SBA-15 type, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2003**, *59*, 73-84.

(106) Kleitz, F.,; Ordered Mesoporous Materials, in Handbook of Heterogeneous Catalysis. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., **2008**

(107) Zhao, D.; Huo, Q.; Feng, J.; Chmelka, B.F.; Stucky, G.D. Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered,

Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures, J. Am. Chem. Soc. **1998**, 120, 6024-6036.

(108) Yang, P.; Zhao, D.; Margolese, D.I.; Chmelka, B.F.; Stucky, G.D. Generalized syntheses of large-pore mesoporous metal oxides with semicrystalline frameworks, *Nature* **1998**, *396*, 152.

(109) Menjoge, A.R.; Huang, Q.; Nohair, B.; Eic, M.; Shen, W.; Che, R.; Kaliaguine, S.; Vasenkov, S. Combined Application of Tracer Zero Length Column Technique and Pulsed Field Gradient Nuclear Magnetic Resonance for Studies of Diffusion of Small Sorbate Molecules in Mesoporous Silica SBA-15, *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 16298-16308.

(110) Bittar, A.; Adnot, A.; Sayari, A.; Kaliaguine, S. Lewis acid sites in titanium silicalite, *Res. Chem. Intermed.* **1992**, *18*, 49.

(111) Tang, Q.; Hu, S.; Chen, Y.; Guo, Z.; Hu, Y.; Chen, Y.; Yang, Y. Highly dispersed manganese oxide catalysts grafted on SBA-15: Synthesis, characterization and catalytic application in trans-stilbene epoxidation, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2010**, *132*, 501-509. (112) Bérubé, F.; Kleitz, F.; Kaliaguine, S. Surface properties and epoxidation catalytic activity of Ti-SBA15 prepared by direct synthesis, *Journal of Materials Science* **2009**, *44*,

6727.

(113) Bérubé, F.; Kleitz, F.; Kaliaguine, S. A Comprehensive Study of Titanium-Substituted SBA-15 Mesoporous Materials Prepared by Direct Synthesis, *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 14403-14411.

(114) Oldroyd, R.D.; Sankar, G.; Thomas, J.M.; Özkaya, D. Enhancing the Performance of a Supported Titanium Epoxidation Catalyst by Modifying the Active Center, *The Journal of Physical Chemistry B* **1998**, *102*, 1849-1855.

(115) Guidotti, M.; Ravasio, N.; Psaro, R.; Gianotti, E.; Coluccia, S.; Marchese, L. Epoxidation of unsaturated FAMEs obtained from vegetable source over Ti(IV)-grafted silica catalysts: A comparison between ordered and non-ordered mesoporous materials, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *250*, 218-225.

(116) Luan, Z.; Maes, E.M.; van der Heide, P.A.W.; Zhao, D.; Czernuszewicz, R.S.; Kevan, L. Incorporation of Titanium into Mesoporous Silica Molecular Sieve SBA-15, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 3680-3686.

(117) Schubert, U. Chemical modification of titanium alkoxides for sol-gel processing, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3701-3715.

(118) Bérubé, F.; Nohair, B.; Kleitz, F.; Kaliaguine, S. Controlled Postgrafting of Titanium Chelates for Improved Synthesis of Ti-SBA-15 Epoxidation Catalysts, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 1988-2000.

(119) Basolo, F.; Pearson, R.G., Mechanisms of inorganic reactions: a study of metal complexes in solution, Wiley, 1967.

(120) Bérubé, F.; Khadhraoui, A.; Janicke, M.T.; Kleitz, F.; Kaliaguine, S. Optimizing Silica Synthesis for the Preparation of Mesoporous Ti-SBA-15 Epoxidation Catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49*, 6977-6985.

(121) Chen, L.Y.; Chuah, G.K.; Jaenicke, S. Ti-containing MCM-41 catalysts for liquid phase oxidation of cyclohexene with aqueous H2O2 and tert-butyl hydroperoxide, *Catal. Lett.* **1998**, *50*, 107-114.

(122) Hagen, A.; Schueler, K.; Roessner, F. The performance of Ti-MCM-41 in aqueous media and after mechanical treatment studied by in situ XANES, UV/Vis and test reactions, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2002**, *51*, 23-33.

(123) Mizuno, N., Modern Heterogeneous Oxidation Catalysis, Wiley, 2009.

(124) Wróblewska, A.; Makuch, E.; Miądlicki, P. The studies on the limonene oxidation over the microporous TS-1 catalyst, *Catal. Today* **2016**, *268*, 121-129.

(125) Bonon, A.J.; Mandelli, D.; Kholdeeva, O.A.; Barmatova, M.V.; Kozlov, Y.N.; Shul'pin, G.B. Oxidation of alkanes and olefins with hydrogen peroxide in acetonitrile solution catalyzed by a mesoporous titanium-silicate Ti-MMM-2, *Applied Catalysis A: General* **2009**, *365*, 96-104.

(126) Marino, D.; Gallegos, N.G.; Bengoa, J.F.; Alvarez, A.M.; Cagnoli, M.V.; Casuscelli, S.G.; Herrero, E.R.; Marchetti, S.G. Ti-MCM-41 catalysts prepared by post-synthesis methods: Limonene epoxidation with H2O2, *Catal. Today* **2008**, *133–135*, 632-638.

(127) Cagnoli, M.V.; Casuscelli, S.G.; Alvarez, A.M.; Bengoa, J.F.; Gallegos, N.G.; Samaniego, N.M.; Crivello, M.E.; Ghione, G.E.; Pérez, C.F.; Herrero, E.R.; Marchetti, S.G. "Clean" limonene epoxidation using Ti-MCM-41 catalyst, *Applied Catalysis A: General* **2005**, 287, 227-235.

(128) Chiker, F.; Launay, F.; Nogier, J.P.; Bonardet, J.L. Green and selective epoxidation of alkenes catalysed by new TiO2-SiO2 SBA mesoporous solids, *Green Chemistry* **2003**, *5*, 318-322.

(129) Murray, R.W. Chemistry of dioxiranes. 12. Dioxiranes, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1187-1201.

(130) Adam, W.; Saha-Möller, C.R.; Zhao, C.-G.; C.R.; Jakka, K., Dioxirane Epoxidation of Alkenes, in: Oxidation of Organic Compounds by Dioxiranes, John Wiley & Sons, Inc., **2009**, pp. 1-309.

(131) Edwards, J.O.; Pater, R.H.; Curclf, R.; Furia, F.D. On the formation and reactivity of dioxirane intermediates in the reaction of peroxoanions with organic substrates, *Photochem. Photobiol.* **1979**, *30*, 63-70.

(132) Wang, Z.-X.; Tu, Y.; Frohn, M.; Zhang, J.-R.; Shi, Y. An Efficient Catalytic Asymmetric Epoxidation Method, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11224-11235.

(133) Mikula, H.; Svatunek, D.; Lumpi, D.; Glöcklhofer, F.; Hametner, C.; Fröhlich, J. Practical and Efficient Large-Scale Preparation of Dimethyldioxirane, *Organic Process Research & Development* **2013**, *17*, 313-316.

(134) Chabanas, M.; Teles, J.H.; Heydrich, G.; Sanderson, W.R., Continuous method for the production of a dioxirane., **2006**, DE102005009468A1

(135) Alder, C.M.; Hayler, J.D.; Henderson, R.K.; Redman, A.M.; Shukla, L.; Shuster, L.E.; Sneddon, H.F. Updating and further expanding GSK's solvent sustainability guide, *Green Chem.* **2016**.

(136) Asouti, A.; Hadjiarapoglou, L.P. Substrate-Induced Diastereoselectivity in the Dimethyldioxirane Epoxidation of Simple Alkenes and Dienes, *Synlett* **2001**, *2001*, 1847-1850.

(137) Chen, D.; Sharma, S.K.; Mudhoo, A., Handbook on Applications of Ultrasound: Sonochemistry for Sustainability, Taylor & Francis, 2011.

(138) Mason, T.J. Ultrasound in synthetic organic chemistry, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, *26*, 443-451.

(139) Cravotto, G.; Cintas, P. Power ultrasound in organic synthesis: moving cavitational chemistry from academia to innovative and large-scale applications, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 180-196.

(140) Cintas, P.; Luche, J.-L. Green chemistry . The sonochemical approach, *Green Chemistry* **1999**, *1*, 115-125.

(141) Suslick, K.S. Sonochemistry, Science 1990, 247, 1439-1445.

(142) Mason, J.T.; Lorimer, J.P; Applied Sonochemistry: Uses of Power Ultrasound in Chemistry and Processing, Chapter 2, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., **2002**

(143) Lie Ken Jie, M.S.F.; Lam, C.K. Ultrasound-assisted epoxidation reaction of longchain unsaturated fatty esters, *Ultrason. Sonochem.* **1995**, *2*, S11-S14.

(144) Pillai, U.R.; Sahle-Demessie, E.; Varma, R.S. Ultrasound-Assisted Epoxidation of Olefins and α , β -Unsaturated Ketones over Hydrotalcites Using Hydrogen Peroxide, *Synth. Commun.* **2003**, *33*, 2017-2027.

(145) Kleitz, F.; Kim, T.-W.; Ryoo, R. Phase Domain of the Cubic Im3m Mesoporous Silica in the EO106PO70EO106–Butanol–H2O System, *Langmuir* **2006**, *22*, 440-445.

(146) Kleitz, F.; Solovyov, L.A.; Anilkumar, G.M.; Choi, S.H.; Ryoo, R. Transformation of highly ordered large pore silica mesophases (Fm3m, Im3m and p6mm) in a ternary triblock copolymer-butanol-water system, *Chem. Commun.* **2004**, 1536-1537.

(147) Gallezot, P. Catalytic routes from renewables to fine chemicals, *Catal. Today* **2007**, *121*, 76-91.

(148) Michel, T.; Cokoja, M.; Sieber, V.; Kühn, F.E. Selective epoxidation of (+)-limonene employing methyltrioxorhenium as catalyst, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2012**, *358*, 159-165. (149) Michel, T.; Betz, D.; Cokoja, M.; Sieber, V.; Kühn, F.E. Epoxidation of α -pinene catalyzed by methyltrioxorhenium(VII): Influence of additives, oxidants and solvents, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2011**, *340*, 9-14.

(150) Ambroziak, K.; Saha, B.; Mbeleck, R.; Sherrington, D.C. Epoxidation of Limonene by Tert-butyl Hydroperoxide Catalyzed by Polybenzimidazole-supported Mo (VI) Complex, *Journal of Ion Exchange* **2007**, *18*, 598-603.

(151) Fukuda, M.; Tsunoji, N.; Yagenji, Y.; Ide, Y.; Hayakawa, S.; Sadakane, M.; Sano, T. Highly active and selective Ti-incorporated porous silica catalysts derived from grafting of titanium(iv)acetylacetonate, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 15280-15291.

(152) Wróblewska, A. The Epoxidation of Limonene over the TS-1 and Ti-SBA-15 Catalysts, *Molecules* **2014**, *19*, 19907.

(153) Carniato, F.; Bisio, C.; Sordelli, L.; Gavrilova, E.; Guidotti, M. Ti-POSS covalently immobilized onto mesoporous silica: A model for active sites in heterogeneous catalytic epoxidation, *Inorg. Chim. Acta* **2012**, *380*, 244-251.

(154) Gobin, O.C.; Wan, Y.; Zhao, D.; Kleitz, F.; Kaliaguine, S. Mesostructured Silica SBA-16 with Tailored Intrawall Porosity Part 1: Synthesis and Characterization, *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 3053-3058.

(155) Nohair, B.; MacQuarrie, S.; Crudden, C.M.; Kaliaguine, S. Functionalized Mesostructured Silicates as Supports for Palladium Complexes: Synthesis and Catalytic Activity for the Suzuki–Miyaura Coupling Reaction, *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 6065-6072.

(156) Zhang, F.; Yan, Y.; Yang, H.; Meng, Y.; Yu, C.; Tu, B.; Zhao, D. Understanding Effect of Wall Structure on the Hydrothermal Stability of Mesostructured Silica SBA-15, *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 8723-8732.

(157) Shen, S.; Deng, Y.; Zhu, G.; Mao, D.; Wang, Y.; Wu, G.; Li, J.; Liu, X.; Lu, G.; Zhao, D. Synthesis and characterization of Ti-SBA-16 ordered mesoporous silica composite, *Journal of Materials Science* **2007**, *42*, 7057-7061.

(158) Hiatt, R.; Clipsham, J.; Visser, T. The induced decomposition of tert-butyl hydroperoxide, *Can. J. Chem.* **1964**, *42*, 2754-2757.

(159) Brill, W.F.; Indictor, N. Reactions of t-Butyl Hydroperoxide with Olefins, *The Journal of Organic Chemistry* **1964**, *29*, 710-713.

(160) Bu, Y.; Wang, Y.; Zhang, Y.; Wang, L.; Mi, Z. Epoxidation of cyclohexene on modified Ti-containing mesoporous MCM-41, *React. Kinet. Catal. Lett.* **2007**, *90*, 77-84. (161) Cagnoli, M.V.; Casuscelli, S.G.; Alvarez, A.M.; Bengoa, J.F.; Gallegos, N.G.;

Crivello, M.E.; Herrero, E.R.; Marchetti, S.G. Ti-MCM-41 silylation: Development of a simple methodology for its estimation: Silylation effect on the activity and selectivity in the limonene oxidation with H2O2, *Catal. Today* **2005**, *107–108*, 397-403.

(162) Sasidharan, M.; Bhaumik, A. Regioselective epoxidation of different types of double bonds over large-pore titanium silicate Ti- β , *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2010**, *328*, 60-67.

(163) Xia, Q.H.; Chen, X.; Tatsumi, T. Epoxidation of cyclic alkenes with hydrogen peroxide and tert-butyl hydroperoxide on Na-containing Tiβ zeolites, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, *176*, 179-193.

(164) Fan, W.; Wu, P.; Tatsumi, T. Unique solvent effect of microporous crystalline titanosilicates in the oxidation of 1-hexene and cyclohexene, *J. Catal.* **2008**, *256*, 62-73. (165) Corma, A.; Esteve, P.; Martínez, A. Solvent Effects during the Oxidation of Olefins and Alcohols with Hydrogen Peroxide on Ti-Beta Catalyst: The Influence of the Hydrogen behavior of the Zaplite. *L. Catal.* **1006**, *161*, 11, 10

Hydrophilicity–Hydrophobicity of the Zeolite, J. Catal. 1996, 161, 11-19.

(166) Fu, H.; Kaliaguine, S. A Kinetic Investigation of Co-Solvent Effects in Oxyfunctionalization of n-Hexane by Hydrogen Peroxide on TS-2, *J. Catal.* **1994**, *148*, 540-549.

(167) Farona, M.F.; Kraus, K.F. Coordination of organonitriles through CN .pi. systems, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 1700-1704.

(168) Gobin, O.C.; Huang, Q.; Vinh-Thang, H.; Kleitz, F.; Eić, M.; Kaliaguine, S. Mesostructured Silica SBA-16 with Tailored Intrawall Porosity Part 2: Diffusion, *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 3059-3065.

(169) Hoang, V.-T.; Huang, Q.; Eić, M.; Do, T.-O.; Kaliaguine, S. Structure and Diffusion Characterization of SBA-15 Materials, *Langmuir* **2005**, *21*, 2051-2057.

(170) Gianotti, E.; Bisio, C.; Marchese, L.; Guidotti, M.; Ravasio, N.; Psaro, R.; Coluccia, S. Ti(IV) Catalytic Centers Grafted on Different Siliceous Materials: Spectroscopic and

Catalytic Study, The Journal of Physical Chemistry C 2007, 111, 5083-5089.

(171) Yu, W.; Zhang, Z.; Wang, H.; Ge, Z.; Pinnavaia, T.J. Peroxide oxidation of 4-tertbutyltoluene to 4-tert-butylbenzaldehyde over titanium(IV)-functionalized mesostructured silica, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2007**, *104*, 151-158.

(172) Yao, K.; Tang, C. Controlled Polymerization of Next-Generation Renewable Monomers and Beyond, *Macromolecules* **2013**, *46*, 1689-1712.

(173) Ragauskas, A.J.; Williams, C.K.; Davison, B.H.; Britovsek, G.; Cairney, J.; Eckert, C.A.; Frederick, W.J.; Hallett, J.P.; Leak, D.J.; Liotta, C.L.; Mielenz, J.R.; Murphy, R.; Templer, R.; Tschaplinski, T. The Path Forward for Biofuels and Biomaterials, *Science* **2006**, *311*, 484-489.

(174) Gandini, A. Polymers from Renewable Resources: A Challenge for the Future of Macromolecular Materials, *Macromolecules* **2008**, *41*, 9491-9504.

(175) Huber, G.W.; Iborra, S.; Corma, A. Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4044-4098.

(176) Coates, G.W.; Hillmyer, M.A. A Virtual Issue of Macromolecules: "Polymers from Renewable Resources", *Macromolecules* **2009**, *42*, 7987-7989.

(177) Auriemma, F.; De Rosa, C.; Di Caprio, M.R.; Di Girolamo, R.; Coates, G.W. Crystallization of Alternating Limonene Oxide/Carbon Dioxide Copolymers: Determination of the Crystal Structure of Stereocomplex Poly(limonene carbonate), *Macromolecules* **2015**, *48*, 2534-2550.

(178) Dixon, G.D.; Carlson, N.W.; Saunders, H.E., Solventless UV dryable B-stageable epoxy adhesive, in, Google Patents, 1983.

(179) Saladino, R.; Bernini, R.; Neri, V.; Crestini, C. A novel and efficient catalytic epoxidation of monoterpenes by homogeneous and heterogeneous methyltrioxorhenium in ionic liquids, *Applied Catalysis A: General* **2009**, *360*, 171-176.

(180) Denmark, S.E.; Forbes, D.C.; Hays, D.S.; DePue, J.S.; Wilde, R.G. Catalytic Epoxidation of Alkenes with Oxone, *The Journal of Organic Chemistry* **1995**, *60*, 1391-1407.

(181) Wang, Z., Weitz-Scheffer Epoxidation, Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents, John Wiley & Sons, Inc., **2010.**

(182) Hussain, H.; Green, I.R.; Ahmed, I. Journey Describing Applications of Oxone in Synthetic Chemistry, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 3329-3371.

(183) Charbonneau, L.; Kaliaguine, S. Epoxidation of limonene over low coordination Ti in Ti-SBA-16, *Applied Catalysis A: General* **2017**, *533*, 1-8.

(184) Hashimoto, N.; Kanda, A. Practical and Environmentally Friendly Epoxidation of Olefins Using Oxone, *Organic Process Research & Development* **2002**, *6*, 405-406.

(185) Lane, B.S.; Burgess, K. Metal-Catalyzed Epoxidations of Alkenes with Hydrogen Peroxide, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2457-2474.

(186) Galacho, C.; Ribeiro Carrott, M.M.L.; Carrott, P.J.M. Structural and catalytic properties of Ti–MCM-41 synthesised at room temperature up to high Ti content, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2007**, *100*, 312-321.

(187) Suh, Y.-W.; Kim, N.-K.; Ahn, W.-S.; Rhee, H.-K. One-pot synthesis of campholenic aldehyde from α-pinene over Ti-HMS catalyst II: effects of reaction conditions, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *198*, 309-316.

(188) Curci, R.; Fiorentino, M.; Troisi, L.; Edwards, J.O.; Pater, R.H. Epoxidation of alkenes by dioxirane intermediates generated in the reaction of potassium caroate with ketones, *The Journal of Organic Chemistry* **1980**, *45*, 4758-4760.

(189) Cicala, G.; Curci, R.; Fiorentino, M.; Laricchiuta, O. Stereo- and regioselectivities in the epoxidation of some allylic alcohols by the dioxirane intermediate generated in the reaction of potassium caroate with acetone, *The Journal of Organic Chemistry* **1982**, *47*, 2670-2673.

(190) Cubillos, J.; Montilla, I.; de Correa, C.M. Easy separation and reutilization of the Jacobsen's catalyst in olefin oxidation, *Applied Catalysis A: General* **2009**, *366*, 348-352. (191) Li, C.; Johansson, M.; Sablong, R.J.; Koning, C.E. High performance thiol-ene thermosets based on fully bio-based poly(limonene carbonate)s, *Eur. Polym. J.* **2017**, *96*, 337-349.

(192) Li, C.; Sablong, R.J.; Koning, C.E. Synthesis and characterization of fully-biobased α, ω -dihydroxyl poly(limonene carbonate)s and their initial evaluation in coating applications, *Eur. Polym. J.* **2015**, *67*, 449-458.

(193) Schimpf, V.; Ritter, B.S.; Weis, P.; Parison, K.; Mülhaupt, R. High Purity Limonene Dicarbonate as Versatile Building Block for Sustainable Non-Isocyanate

Polyhydroxyurethane Thermosets and Thermoplastics, *Macromolecules* 2017, 50, 944-955.

(194) Hannes, B.; Maria, F.; Moritz, B.; Rolf, M. Isocyanate- and Phosgene-Free Routes to Polyfunctional Cyclic Carbonates and Green Polyurethanes by Fixation of Carbon Dioxide, *Macromol. Rapid Commun.* **2014**, *35*, 1238-1254.

(195) Guidotti, M.; Psaro, R.; Batonneau-Gener, I.; Gavrilova, E. Heterogeneous Catalytic Epoxidation: High Limonene Oxide Yields by Surface Silylation of Ti-MCM-41, *Chem. Eng. Technol.* **2011**, *34*, 1924-1927.

(196) Guidotti, M.; Batonneau-Gener, I.; Gianotti, E.; Marchese, L.; Mignard, S.; Psaro, R.; Sgobba, M.; Ravasio, N. The effect of silylation on titanium-containing silica catalysts for the epoxidation of functionalised molecules, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2008**, *111*, 39-47.

(197) Dusi, M.; Mallat, T.; Baiker, A. Epoxidation of funtionalized olefins over solid catalysts, *Catalysis Reviews* **2000**, *42*, 213-278.

(198) Ciriminna, R.; Parrino, F.; De Pasquale, C.; Palmisano, L.; Pagliaro, M. Photocatalytic partial oxidation of limonene to 1,2 limonene oxide, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 1008-1011.

(199) Chardin, C.; Rouden, J.; Livi, S.; Baudoux, J. Dimethyldioxirane (DMDO) as a valuable oxidant for the synthesis of polyfunctional aromatic imidazolium monomers bearing epoxides, *Green Chemistry* **2017**, *19*, 5054-5059.

(200) Wong, O.A.; Shi, Y. Organocatalytic Oxidation. Asymmetric Epoxidation of Olefins Catalyzed by Chiral Ketones and Iminium Salts, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3958-3987.

(201) Desai, L.V.; Malik, H.A.; Sanford, M.S. Oxone as an Inexpensive, Safe, and Environmentally Benign Oxidant for C–H Bond Oxygenation, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1141-1144.

(202) Denmark, S.E.; Wu, Z. 6-Oxo-1,1,4,4-tetramethyl-1,4-diazepinium Salts. A New Class of Catalysts for Efficient Epoxidation of Olefins with Oxone, *The Journal of Organic Chemistry* **1998**, *63*, 2810-2811.

(203) Baumstark, A.L.; Vasquez, P.C. Epoxidation by dimethyldioxirane. Electronic and steric effects, *The Journal of Organic Chemistry* **1988**, *53*, 3437-3439.

(204) Charbonneau, L.; Foster, X.; Zhao, D.; Kaliaguine, S. Catalyst free epoxidation of limonene to limonene dioxide, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2018**, *6*, 5115-5121

(205) Pillai, U.R.; Sahle-Demessie, E. Epoxidation of olefins and α , β -unsaturated ketones over sonochemically prepared hydroxyapatites using hydrogen peroxide, *Applied Catalysis A: General* **2004**, *261*, 69-76.

(206) 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*, 390-394.

(207) Lu, X.H.; Xia, Q.H.; Zhou, D.; Fang, S.Y.; Chen, A.L.; Dong, Y.L. Ultrasonic wave aided selective epoxidation of mixed styrene and α -pinene with air over nanosized Co3O4, *Catal. Commun.* **2009**, *11*, 106-109.

(208) Wang, M.-L.; Rajendran, V. Ultrasound assisted phase-transfer catalytic epoxidation of 1,7-octadiene – A kinetic study, *Ultrason. Sonochem.* **2007**, *14*, 46-54.

(209) Tangestaninejad, S.; Moghadam, M.; Mirkhani, V.; Kargar, H. Efficient and selective hydrocarbon oxidation with sodium periodate under ultrasonic irradiation catalyzed by polystyrene-bound Mn (TPyP), *Ultrason. Sonochem.* **2006**, *13*, 32-36.

(210) Braghiroli, F.L.; Barboza, J.C.S.; Serra, A.A. Sonochemical epoxidation of cyclohexene in R–CN/H2O2 system, *Ultrason. Sonochem.* **2006**, *13*, 443-445.

(211) Ellingboe, J.L.; Runnels, J.H. Solubilities of Sodium Carbonate and Sodium Bicarbonate in Acetone-Water and Methanol-Water Mixtures, *J. Chem. Eng. Data* **1966**, *11*, 323-324.

(212) Baldwin, J.E.; Broline, B.M. Stereochemistry of thermal [1,5] carbon shifts in norcaradienes: complete kinetic analysis of the degenerate thermal isomerization of (+)-2-deuterio-3,7-dimethyl-7-(methoxymethyl)cycloheptatriene, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2857-2865.