(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
27 août 2020 (27.08.2020)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2020/169932 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C07C 407/00 (2006.01) *C07C 409/04* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2020/050320

(22) Date de dépôt international :
20 février 2020 (20.02.2020)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1901723 21 février 2019 (21.02.2019) FR

(71) Déposants : **DEMETA** [FR/FR] ; 6 rue Pierre-Joseph Colin, 35000 Rennes (FR). **UNIVERSITE DE RENNES 1** [FR/FR] ; 2 rue du Thabor, 35000 Rennes (FR).

(72) Inventeurs : **BORDIER, Corentin** ; 26 rue de la Cornillère, 72120 Saint-Calais (FR). **ESCANDE, Vincent** ; 28 boulevard de la Liberté, 35000 Rennes (FR). **CAIJO, Frédéric** ; Le Patis du Moulinet, 35235 Thorigne Fouillard (FR). **DARCEL, Christophe** ; 21 rue de Lorient, 35000 Rennes (FR).

(74) Mandataire : **RENARD, Emmanuelle** ; Cabinet Becker & Associes, 25 rue Louis Le Grand, 75002 Paris (FR).

(81) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible)* : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible)* : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:
— *avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))*

WO 2020/169932 A1

(54) **Title:** PROCESS FOR PERHYDROLYSIS OF ALIPHATIC EPOXIDES

(54) **Titre :** PROCÉDÉ DE PERHYDROLYSE D'ÉPOXYDES ALIPHATIQUES

(57) **Abstract:** The invention relates to a process for synthesizing hydroperoxy alcohols by perhydrolysis of epoxides, using an aqueous solution of hydrogen peroxide in the presence of a catalyst consisting of phosphotungstic acid.

(57) **Abrégé :** La présente invention concerne un procédé de synthèse d'hydroperoxyalcools par perhydrolyse d'époxydes, en utilisant une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène, en présence d'un catalyseur constitué d'acide phosphotungstique.

Procédé de perhydrolyse d'époxydes aliphatiques

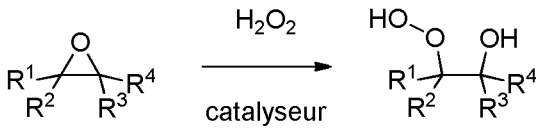
OBJET DE L'INVENTION

La présente invention concerne un procédé de synthèse d'hydroperoxyalcools par perhydrolyse d'époxydes, en utilisant une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène, en présence d'un catalyseur constitué d'acide phosphotungstique.

ARRIERE-PLAN DE L'INVENTION

Le motif β-hydroperoxy alcool (HPA) est un groupe fonctionnel particulièrement utile en synthèse organique. Il constitue un précurseur permettant la formation d'aldéhydes, de groupes protecteurs de fonctions carbonyles, ou encore de 1,2,4-trioxanes, motif responsable de l'activité pharmacologique de nombreuses molécules à visée antipaludique.[1]

La synthèse du motif HPA a été décrite par perhydrolyse d'époxyde, cet époxyde étant soit isolé, soit formé *in situ* par époxydation d'un alcène. La perhydrolyse d'époxyde consiste à faire agir du peroxyde d'hydrogène (soit en solution aqueuse, soit anhydre) en tant que réactif nucléophile sur un époxyde, dont le caractère électrophile est accentué par activation au moyen d'un catalyseur acide.



HPA

Divers catalyseurs acides, de Brønsted ou de Lewis, ont été décrits pour cette réaction : l'acide tungstique et ses dérivés,[2,3] les sels de molybdène(VI),[4,5] l'acide perchlorique,[6] l'acide trifluoroacétique,[7] le tétrakis(oxodiperoxotungsto)phosphate,[8] les sels d'antimoine(III),[9] ou l'acide phosphomolybdique.[1]

Bien que ces méthodes conduisent à la formation du motif HPA, elles souffrent de plusieurs limitations techniques, problématiques dans la perspective d'une application à l'échelle industrielle.

En effet, la production de HPA étant en concurrence avec la formation du diol correspondant, la plupart des méthodes font appel à de l'eau oxygénée à très haute concentration (> 90 % m/V), voire anhydre,[2,4,6,10] ou même à des extraits éthérés anhydres de peroxyde d'hydrogène,[1,5,9] afin de défavoriser la formation du diol. Dans ces conditions, des risques importants d'explosion existent et sont rapportés par les auteurs de ces méthodes.[1,2,9]

Une alternative consiste à utiliser de l'eau oxygénée moins concentrée, mais dans ce cas des taux catalytiques importants sont nécessaires pour favoriser la formation du HPA au détriment du diol.

Des charges catalytiques de l'ordre de 10 % massique sont par exemple classiquement utilisées dans le cas du substrat acide oléique.[3,8] La demande de brevet JP 2003/342255 décrit ainsi un procédé d'oxydation de l'acide oléique en hydroperoxyalcool correspondant. La réaction est mise en œuvre en présence de 1 à 20% en poids, par exemple de 10 % en poids, d'un catalyseur tel que H_2WO_4, H_2MoO_4, MoO_3, ou $H_3PMo_{12}O_{40}$, et de deux équivalents de H_2O_2 à 30-60%, à 35°C et dans un solvant solubilisant à la fois le substrat et le catalyseur, tel que le *tert*-butanol. Toutefois, des mélanges de l'hydroperoxyalcool et du 1,2-diol correspondant sont formés, et des rendements modérés en hydroperoxyalcool compris entre 4 et 50 % sont obtenus, après des durées de réaction relativement longues, de l'ordre d'au moins cinq heures, voire quinze heures, pour atteindre un taux de conversion d'au moins 75%. La faible activité des catalyseurs utilisés se traduit en outre par une constante catalytique (en anglais, *turnover number*) ou TON (correspondant au ratio de la quantité molaire d'hydroperoxyalcool produit à la quantité molaire de catalyseur) très faible, par exemple de 4 dans le cas de l'acide tungstique.

Ces différents problèmes techniques sont des freins à la préparation industrielle de composés incluant le motif HPA par perhydrolyse d'époxyde.

Dans ce contexte, il reste nécessaire de développer une méthode de perhydrolyse d'époxydes pouvant satisfaire aux exigences industrielles, à la fois en termes de sécurité et de critères économiques.

Plus précisément, il est souhaitable de proposer une méthode de synthèse conduisant à des rendements élevés en HPA (supérieurs à 60%) en moins de quatre heures, et/ou à des constantes catalytiques élevées (supérieures à 300), et sans utilisation d'eau oxygénée à une concentration dangereuse à manipuler (maximum 70 % m/V).

Les inventeurs ont démontré que ce résultat pouvait être atteint en conduisant la réaction de perhydrolyse sur un substrat époxydé en présence d'un catalyseur particulier, l'acide phosphotungstique $H_3PW_{12}O_{40}$, utilisé en une quantité maximale qui est cinq fois, voire dix fois, plus faible que la valeur la plus basse préconisée dans le document JP 2003/342255. Ce procédé peut être mis en œuvre dans des conditions simples et douces, ne nécessitant pas obligatoirement de chauffage ni le recours à un solvant organique, ce qui constitue des avantages supplémentaires de ce procédé du point de vue économique et environnemental.

RESUME DE L'INVENTION

L'invention a pour objet un procédé de synthèse d'hydroperoxyalcools de formule (Ia) et/ou (Ib) :

R^1-CR^4(OOH)-CR^3(OH)-R^2 (Ia)

R^2-CR^3(OOH)-CR^4(OH)-R^1 (Ib)

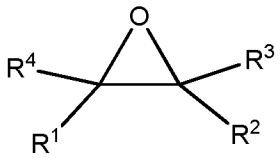
où :

R^1 et R^2 représentent chacun indépendamment un groupement alkyle éventuellement substitué renfermant de 1 à 20 atomes de carbone ou un groupement -L-A où L est une liaison ou une chaîne alkylène linéaire ou ramifiée, renfermant de 1 à 12 atomes de carbone, éventuellement substituée, et A représente un atome d'hydrogène ou un groupe -COXR dans lequel X désigne un atome d'oxygène ou un groupe -NR', et R et R' désignent chacun indépendamment un groupement choisi parmi : un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_6 ou un groupe –(CH_2)-CH($OCOR^5$)-$CHOCOR^6$, R^5 et R^6 désignant chacun indépendamment un groupe alkyle linéaire ou ramifié en C_8-C_{22} éventuellement substitué et/ou interrompu par au moins un groupe hydroperoxy et/ou hydroxy,

ou bien R^1 et R^2 forment ensemble un carbocycle constitué de 6 à 12 chaînons et éventuellement substitué,

R^3 et R^4 représentent chacun indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle éventuellement substitué renfermant de 1 à 20 atomes de carbone ou un groupement -L-A où L est une liaison ou une chaîne alkylène linéaire ou ramifiée, renfermant de 1 à 12 atomes de carbone, éventuellement substituée, et A représente un atome d'hydrogène ou un groupe -COXR dans lequel X désigne un atome d'oxygène ou un groupe -NR', et R et R' désignent chacun indépendamment un groupement choisi parmi : un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_6 ou un groupe –(CH_2)-CH($OCOR^5$)-$CHOCOR^6$, R^5 et R^6 désignant chacun indépendamment un groupe alkyle linéaire ou ramifié en C_8-C_{22} éventuellement substitué et/ou interrompu par au moins un groupe hydroperoxy et/ou hydroxy,

caractérisé en ce qu'il comprend une étape de perhydrolyse de l'époxyde de formule (II) :



(II)

où :

R^1 et R^2 représentent chacun indépendamment un groupement alkyle éventuellement substitué renfermant de 1 à 20 atomes de carbone ou un groupement -L-A où L est une liaison ou une chaîne alkylène linéaire ou ramifiée, renfermant de 1 à 12 atomes de carbone, éventuellement substituée, et A représente un atome d'hydrogène ou un groupe -COXR dans lequel X désigne un atome d'oxygène ou un groupe -NR', et R et R' désignent chacun indépendamment un groupement choisi parmi : un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_6 ou un groupe $-(CH_2)$-$CH(OCOR^5)$-$CHOCOR^6$, R^5 et R^6 désignant chacun indépendamment un groupe alkyle linéaire ou ramifié en C_8-C_{22} éventuellement substitué et/ou interrompu par au moins un groupe époxy,

ou bien R^1 et R^2 forment ensemble un carbocycle constitué de 6 à 12 chaînons et éventuellement substitué,

R^3 et R^4 représentent chacun indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle éventuellement substitué renfermant de 1 à 20 atomes de carbone ou un groupement -L-A où L est une liaison ou une chaîne alkylène linéaire ou ramifiée, renfermant de 1 à 12 atomes de carbone, éventuellement substituée, et A représente un atome d'hydrogène ou un groupe -COXR dans lequel X désigne un atome d'oxygène ou un groupe -NR', et R et R' désignent chacun indépendamment un groupement choisi parmi : un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_6 ou un groupe $-(CH_2)$-$CH(OCOR^5)$-$CHOCOR^6$, R^5 et R^6 désignant chacun indépendamment un groupe alkyle linéaire ou ramifié en C_8-C_{22} éventuellement substitué et/ou interrompu par au moins un groupe époxy,

par réaction avec une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène, en présence d'un catalyseur constitué d'acide phosphotungstique, ledit catalyseur représentant de 10 à 2000 ppm molaires, par rapport au nombre de moles d'époxyde de formule (II).

DESCRIPTION DETAILLEE

Définitions :

Par « alkyle », on entend un groupe hydrocarboné acyclique saturé, linéaire ou ramifié. Des exemples d'alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone (ou « en C_1-C_6 ») sont notamment, un méthyle, un éthyle, un propyle, un isopropyle, un butyle, un tert-butyle, un pentyle, ou un hexyle.

Par « alkylène », on entend un groupe divalent, hydrocarboné acyclique saturé, linéaire ou ramifié. Des exemples d'alkylène ayant 1 à 12 atomes de carbone sont notamment, un méthylène, un éthylène, un propylène, un butylène, un pentylène, un hexylène, un heptylène, un octylène, un nonylène, un décylène, un undécylène, ou un dodécylène.

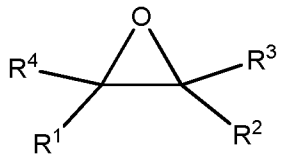
Par « carbocycle », on entend un groupe hydrocarboné mono- ou polycyclique éventuellement insaturé, aliphatique ou aromatique, de préférence aliphatique. Des exemples de carbocycle ayant 6 à 12 chaînons sont notamment, un cyclohexyle, un cycloheptyle, un cyclooctyle, ou un cyclododécyle.

Par « alcoxy » ou « alkyloxy », on entend un alkyle tel que défini ci-dessus, rattaché au reste de la molécule via une liaison -O- (« -O-alkyle »). Un exemple d'alcoxy est notamment un groupe méthoxy.

Par « acyloxy », on entend un groupe de formule -O-C(O)-R'' où R'' est un groupe hydrocarboné, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, cyclique ou acyclique, aromatique ou aliphatique. Un exemple de groupe acyloxy est un groupe acétoxy (-O-C(O)-CH_3).

Cette invention porte sur un procédé de synthèse d'hydroperoxyalcools, désignés ci-après par "HPA", suivant une réaction de perhydrolyse d'époxydes.

Les époxydes utilisables dans la présente invention ont pour formule :



Dans une première forme d'exécution de l'invention, R^1 et R^2 représentent chacun indépendamment un groupement alkyle éventuellement substitué renfermant de 1 à 20 atomes de carbone ou un groupement -L-A où L est une liaison ou une chaîne alkylène linéaire ou ramifiée, renfermant de 1 à 12 atomes de carbone, éventuellement substituée, et A représente un atome d'hydrogène ou un groupe -COXR dans lequel X désigne un atome d'oxygène ou un groupe -NR', et R et R' désignent chacun indépendamment un groupement choisi parmi : un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_6 ou un groupe –(CH_2)-CH($OCOR^5$)-$CHOCOR^6$, R^5 et R^6 désignant chacun indépendamment un groupe alkyle linéaire ou ramifié en C_8-C_{22} éventuellement substitué et/ou interrompu par au moins un groupe époxyde -CH(O)CH-.

La chaîne alkylène L et les groupes alkyle de R^1, R^3 et R^4 peuvent indépendamment les uns des autres être substitués par au moins un groupe choisi parmi : un groupe hydroxyle, un groupe acyloxy renfermant de 2 à 8 atomes de carbone et un groupe alcoxy renfermant de 1 à 6 atomes de carbone. Des substituants préférés sont les groupes méthoxy, hydroxyle et acétoxy.

On préfère que X désigne un atome d'oxygène. En outre, on préfère que $R^3 = R^4 = H$.

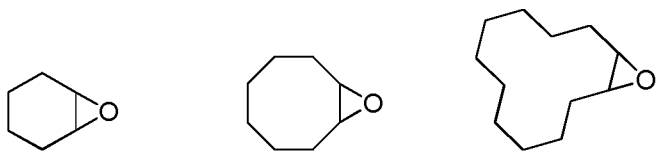
Lorsque R^2 désigne un groupement -L-A où A est un atome d'hydrogène, on préfère que L désigne une chaîne alkylène renfermant de 4 à 12, plus préférentiellement de 4 à 8 atomes de carbone et que R^1 représente un groupe alkyle en C_4-C_{12}. Un exemple d'époxyde répondant à cette définition est l'oxyde de tétradéc-7-ène. En variante, L peut représenter une liaison. Un exemple d'un tel époxyde est l'oxyde de octadéc-1-ène.
Dans une mode de réalisation particulier, R^1 ou R^2 est -L-A où A est un atome d'hydrogène et L est une liaison.

Lorsque R^2 désigne un groupement -L-A où A désigne un groupe -COXR, on préfère que L désigne une chaîne alkylène renfermant de 5 à 12, plus préférentiellement de 7 à 11 atomes de carbone et que R^1 représente un groupe alkyle en C_6-C_{10}. On préfère que X = O. Le groupement R représente alors avantageusement un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle. Des exemples d'époxydes répondant à cette définition sont l'ester méthylique d'acide érucique époxydé (ou 13,14-époxy-docosanoate de méthyle) et l'acide oléique époxydé (ou 9,10-époxy-octadécanoate de méthyle).

En variante, le groupement A peut représenter un groupe $–(CH_2)$-CH(OCOR^5)-CHOCOR^6, où R^5 et R^6 désignent chacun indépendamment un groupe alkyle en C_8-C_{22} éventuellement interrompu par au moins un groupe époxyde -CH(O)CH-. L'époxyde utilisé selon l'invention correspond alors à un triglycéride d'un ou plusieurs acides gras identiques ou différents, de préférence identiques. Un exemple d'un tel composé est le triglycéride d'acide oléique époxydé (ou tri(9,10-époxyoctadécanoate) de glycéryle).

Selon encore une autre possibilité, R^2 désigne un groupement -L-A où L est une liaison et A désigne un groupe -COXR. X est de préférence un atome d'oxygène. Le groupement R représente alors avantageusement un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_6. Des exemples d'époxydes répondant à cette définition sont l'acide époxymaléique, l'acide époxyfumarique et leurs esters.

Dans une seconde forme d'exécution de l'invention, R^1 et R^2 forment ensemble un carbocycle constitué de 6 à 12 chaînons qui est éventuellement substitué par au moins un groupe alkyle linéaire ou ramifié en C_1-C_6. Des exemples d'époxydes répondant à cette définition sont donnés ci-dessous :



Dans un mode de réalisation particulier de l'invention, l'époxyde de formule (II) est le produit d'époxydation d'un terpène. Les terpènes comprennent notamment les monoterpènes, les sesquiterpènes, les diterpènes, les sesterpènes, les triterpènes, les caroténoïdes ou encore les terpénoïdes. Des exemples de terpènes sont notamment l'α-pinène, le β-pinène, le carène, le limonène, un carotène, l'ocimène, le myrcène, le citronellène, le méthoxycitronellène, le farnesène, le squalène, l'astaxanthine, ou encore le 7-méthoxy-3,7-diméthyloct-1-ène, sans que cette liste ne soit limitative.

Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, l'époxyde de formule (II) est le produit d'époxydation d'un acide gras mono- ou polyinsaturé ou de son ester, notamment un ester d'alkyle ou un glycéride dudit acide gras. Le composé de formule (II) peut ainsi être choisi parmi les produits d'époxydation de l'acide palmitoléique, de l'acide oléique, de l'acide érucique ou de l'acide nervonique, ou l'un de leurs esters, de préférence le composé de formule (II) est le produit d'époxydation de l'acide oléique ou de l'un de ses esters. L'acide gras ou son glycéride peut lui-même être issu d'une huile végétale. De son côté, l'ester d'alkyle d'acide gras peut être obtenu par transestérification d'au moins une huile végétale.

Comme exemples d'huiles végétales, on peut notamment citer les huiles de germe de blé, de tournesol, d'argan, d'hibiscus, de coriandre, de pépins de raisin, de sésame, de maïs, d'abricot, de ricin, de karité, d'avocat, d'olive, de soja, l'huile d'amande douce, de palme, de colza, de coton, de noisette, de macadamia, de jojoba, de luzerne, de pavot, de potimarron, de sésame, de courge, de cassis, d'onagre, de lavande, de bourrache, de millet, d'orge, de quinoa, de seigle, de carthame, de bancoulier, de passiflore, de rosier muscat, d'Echium, de cameline ou de camélia.

L'époxydation des huiles végétales peut être réalisée de manière classique pour l'homme du métier, de même que leur transestérification éventuelle. On préfère généralement réaliser la transestérification avant l'époxydation.

Dans un autre mode de réalisation, le substrat utilisé dans la réaction de perhydrolyse est le produit d'époxydation d'un alcène. Là encore, l'époxydation peut être effectuée de manière classique pour l'homme du métier, par exemple au moyen d'un peracide carboxylique.

Quel que soit le substrat de type époxyde utilisé, le procédé selon l'invention consiste à transformer l'époxyde en HPA par perhydrolyse, en ajoutant une solution de peroxyde d'hydrogène à l'époxyde, en présence d'un catalyseur particulier qui est constitué d'acide phosphotungstique.

La solution de peroxyde d'hydrogène est concentrée à au moins 30%, voire au moins 45%, et au plus 60%, voire 70%, par exemple à 30%, 45%, 60% ou 70% (m/V). Il a été observé qu'une concentration plus élevée en peroxyde d'hydrogène conduisait à une réaction plus rapide, se traduisant par un taux de

conversion d'au moins 90%, de préférence de plus de 95%, voire de plus de 99%, en moins de quatre heures. Le peroxyde d'hydrogène est habituellement mis en œuvre en une quantité allant de 1 à 1,5 équivalent molaire, de préférence à raison de 1,1 à 1,3 équivalent molaire, par rapport à l'époxyde.

De son côté, le catalyseur est généralement mis en œuvre en une quantité allant de 0,01 à 2% en poids, par exemple d'au moins 0,1% en poids ou d'au moins 0,2% en poids, notamment d'au moins 0,4% en poids ou d'au moins 0,5% en poids, et par exemple d'au plus 1,5% en poids, notamment d'au plus 1% en poids, par rapport au poids d'époxyde. La quantité de catalyseur mis en œuvre représente en outre au moins 10 ppm molaires, par exemple au moins 50 ppm molaires voire au moins 100 ppm molaires, notamment au moins 200 ppm molaires, voire au moins 400 ppm molaires ou même au moins 800 ppm molaires et au plus 2000 ppm molaires, avantageusement au plus 1500 ppm molaires, voire au plus 1000 ppm molaires, par rapport à la quantité molaire d'époxyde.

La réaction de perhydrolyse peut être réalisée à une température de 5 à 60°C, de préférence de 20 à 60°C, et plus préférentiellement de 30 à 50°C, pendant une durée allant de 10 minutes à 4 heures, de préférence de 45 minutes à 2h30. Il a été observé que le catalyseur utilisé selon l'invention permettait en effet d'atteindre un taux de conversion de l'époxyde d'au moins 90%, de préférence d'au moins 95%, voire d'au moins 99%, après ce laps de temps (tel que mesuré par RMN ^{1}H). La durée de la réaction est d'autant plus courte que la température est élevée, à l'intérieur des plages précitées.

Les réactifs précités (époxyde, peroxyde d'hydrogène et catalyseur) peuvent être introduits dans un ordre quelconque dans le réacteur dans lequel la réaction est mise en œuvre. On préfère par ailleurs que la réaction de perhydrolyse soit effectuée en l'absence de solvant organique, c'est-à-dire d'un composé capable de solubiliser l'époxyde et/ou le catalyseur et dont la structure renferme un ou plusieurs atomes de carbone. Des exemples de tels solvants sont notamment les solvants polaires protiques tels que les alcools. Il a en effet été démontré que ces solvants ralentissaient la réaction de perhydrolyse à température ambiante et diminuaient généralement le rendement en HPA.

Le procédé décrit précédemment permet généralement d'obtenir le HPA recherché avec un rendement d'au moins 60 %, de préférence d'au moins 65%, ou encore d'au moins 70%, généralement d'au moins 80%, voire d'au moins 85% ou même d'au moins 90%. La constante catalytique (TON) de la réaction est par ailleurs toujours supérieure à 300, généralement supérieure à 700 et peut aller jusqu'à 15 000, voire jusqu'à 20 000 ou même 50 000. On obtient généralement un mélange de HPA de formules (Ia) et (Ib).

Ce procédé peut être utilisé dans la coupure oxydante d'huiles végétales époxydées, en particulier pour former des aldéhydes gras et/ou des acides gras. La transformation de l'HPA obtenu selon l'invention en

aldéhydes et/ou acides peut être effectuée de manière classique pour l'homme du métier, par catalyse acide ou basique ou par voie radicalaire.

EXEMPLES

L'invention sera mieux comprise à la lumière des exemples suivants, qui sont donnés à titre purement illustratif et n'ont pas pour but de limiter la portée de l'invention, définie par les revendications annexées.

Matériel et méthodes

Les réactifs proviennent de fournisseurs commerciaux usuels (Sigma-Aldrich-Merck, Acros, Alfa-Aesar, Fisher) et ont été utilisés sans purification préalable. L'analyse thermogravimétrique révèle que l'acide phosphotungstique hydraté commercial contient 7,87 % (m/m) d'eau. Les quantités de matière indiquées ci-après correspondent donc à l'acide phosphotungstique hydraté commercial. Le 9,10-époxystéarate de méthyle est préparé selon une procédure de la littérature[11] et est obtenu avec une pureté de 82 à 99 %.

Analyse RMN : les spectres de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du proton ont été enregistrés sur un spectromètre RMN AVANCE 400 à 400.1 MHz (Bruker) à 25 °C. Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm (partie par million) par rapport au signal du solvant non deutéré résiduel. La multiplicité des signaux est décrite comme suit : singulet (s), doublet (d), triplet (t) et multiplet (m).

Analyse ATG : Les analyses thermogravimétriques ont été effectuées en utilisant l'appareil TGA-DSC-1 Mettler-Toledo sous flux de diazote anhydre avec une vitesse de chauffage de 10 °C/min.

Exemple 1 : Perhydrolyse du 9,10-époxystéarate de méthyle - Influence de la température

Dans un tube à essai de 6 mL (ø12,25x75x0,80 mm) muni d'un barreau magnétique sont introduits 0,506 mmol de 9,10-époxystéarate de méthyle, 0,48 µmol d'acide phosphotungstique hydraté et 0,617 mmol (35 µL) de solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène à 60 % m/V. Le mélange est agité à une température donnée sur une période donnée, indiquées dans le tableau ci-dessous. A la fin de la période d'agitation, une analyse RMN ^{1}H du brut réactionnel dilué dans 0,5 mL de chloroforme deutéré ($CDCl_3$) montre que le 9,10-époxystéarate de méthyle est totalement converti en un mélange de 9(10)-hydroperoxy-10(9)-hydroxystéarate de méthyle (HPA) et de 9,10-dihydroxystéarate de méthyle dans les proportions données dans le tableau ci-dessous :

[Table 1]

Temp. [a] (°C)	Temps (min.)	Charge cata. (m%)	Charge cata. (mol ppm)	TON	Conv. (%)[a]	Rend. HPA (%)[a]	Rend. diol (%)[a]	Bilan de masse (%)
30	60	0,968	968	770	> 99	74	12	87
50	10	0,914	913	830	> 99	76	13	89

[a] Taux de conversion (Conv.) et rendement (Rend.) déterminés par RMN-^{1}H du brut réactionnel dilué dans $CDCl_3$.

Comme le montre cet essai, l'augmentation de la température permet d'obtenir un TON un peu plus élevé en un temps plus court, mais n'a pas d'impact significatif sur le taux de conversion et la sélectivité en HPA, de sorte que la réaction peut être conduite à une température proche de la température ambiante.

<u>Exemple 2</u> : Perhydrolyse du 9,10-époxystéarate de méthyle - Influence de la concentration de la solution aqueuse d'eau oxygénée

Dans un tube à essai de 6 mL (ø12,25x75x0,80 mm) muni d'un barreau magnétique sont introduits 0,506 mmol de 9,10-époxystéarate de méthyle, 0,48 µmol d'acide phosphotungstique hydraté et la solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène de concentration connue (0,617 mmol). Le mélange est agité à 30 °C sur une période d'une heure. A la fin de l'agitation, une analyse RMN ^{1}H du brut réactionnel dilué dans 0,5 mL de chloroforme deutéré ($CDCl_3$) montre que le 9,10-époxystéarate de méthyle est converti en un mélange de 9(10)-hydroperoxy-10(9)-hydroxystéarate de méthyle (HPA) et de 9,10-dihydroxystéarate de méthyle dans les proportions données dans le tableau ci-dessous :

[Table 2]

Concentration H_2O_2 (% m/V)	Charge cata. (m%)	Charge cata. (mol ppm)	TON	Conv. (%)[a]	Rend. HPA (%)[a]	Rend. diol (%)[a]	Bilan de masse (%)
3	0,975	975	140	18	13	4	99
30	0,922	922	740	82	68	10	96
30[b]	0,806	806	910	> 99	73	9	82
30[c]	0,922	922	890	> 99	82	12	94
60	0,968	968	770	> 99	74	12	87

70	1,040	1040	770	> 99	79	9	88

[a] Taux de conversion (conv.) et rendement (rend.) déterminés par RMN-^{1}H du brut réactionnel dilué dans $CDCl_3$

[b]2 h 10 de réaction au lieu d'une heure.

[c]16 h de réaction au lieu d'une heure.

Il ressort de cet essai que l'utilisation d'une concentration d'eau oxygénée supérieure à 30% (m/V) permet d'atteindre un taux de conversion supérieur à 99% en une heure seulement.

Exemple 3 : Perhydrolyse du 9,10-époxystéarate de méthyle - Influence de la charge catalytique

Dans un tube à essai de 6 mL (ø12,25x75x0,80 mm) muni d'un barreau magnétique sont introduits 1,050 mmol de 9,10-époxystéarate de méthyle, une quantité connue d'acide phosphotungstique hydraté et 1,280 mmol (72,6 µL) de solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène à 60 % m/V. Le mélange est agité à 30 °C sur une période donnée. A la fin de l'agitation, une analyse RMN ^{1}H du brut réactionnel dilué dans 0,5 mL de chloroforme deutéré ($CDCl_3$) montre que le 9,10-époxystéarate de méthyle est converti en un mélange de 9(10)-hydroperoxy-10(9)-hydroxystéarate de méthyle (HPA) et de 9,10-dihydroxystéarate de méthyle dans les proportions données dans le tableau ci-dessous :

[Table 3]

Temps réactionnel	Charge cata. (m%)	Charge cata. (mol ppm)	TON	Conv. (%)[a]	Rend. HPA (%)[a]	Rend. diol (%)[a]	Bilan de masse (%)
1 h	0	0	0	0	0	0	100
1 h	0,116	116	2200	29	26	3	100
29 h 15	0,116	116	5400	71	63	8	100
1 h	0,242	242	3300	91	79	10	98
2 h	0,242	242	3400	> 99	83	11	94
1 h	0,481	481	1700	> 99	84	11	95
1 h	0,968	968	770	> 99	74	12	87
1 h	10,8	10800	22	> 99	24	19	43

[a] Taux de conversion (Conv.) et rendement (Rend.) déterminés par RMN-^{1}H du brut réactionnel dilué dans $CDCl_3$

Il ressort de ce tableau qu'à 30°C, un taux de conversion supérieur à 99% peut être obtenu avec une charge catalytique inférieure à 1% massique et qu'elle peut même être abaissée à 0,2% massique sans allonger substantiellement la durée de la réaction ni affecter le rendement en HPA. En outre, une charge catalytique de l'ordre de 10% massique ne permet pas d'atteindre le rendement voulu en HPA et affecte négativement le TON de la réaction.

<u>Exemple 4</u> : Perhydrolyse du 9,10-époxystéarate de méthyle - Etude de la réaction à 50 °C.

Dans un tube à essai de 6 mL (ø12,25x75x0,80 mm) muni d'un barreau magnétique sont introduits du 9,10-époxystéarate de méthyle en quantité variable, 0,110 µmol d'acide phosphotungstique hydraté et une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène à 60 % m/V en quantité variable (1,2 éq. molaire). Le mélange est agité à 50 °C sur une période donnée. A la fin de l'agitation, une analyse RMN ^{1}H du brut réactionnel dilué dans 0,5 mL de chloroforme deutéré ($CDCl_3$) montre que le 9,10-époxystéarate de méthyle est converti en un mélange de 9(10)-hydroperoxy-10(9)-hydroxystéarate de méthyle (HPA) et de 9,10-dihydroxystéarate de méthyle dans les proportions données dans le tableau ci-dessous :

[Table 4]

Temps réaction	Charge cata. (m%)	Charge cata. (mol ppm)	TON	Conv. (%)[a]	Rend. HPA (%)[a]	Rend. diol (%)[a]	Bilan de masse (%)[a]
15 min	0,014	14	0	3	0	0	97
1 h 10	0,014	14	10700	16	15	1	100
2 h 20	0,014	14	11400	19	16	3	100
15 min	0,028	28	7200	22	20	2	100
1 h 10	0,028	28	8800	27	25	2	100
2 h 20	0,028	28	6800	22	19	2	99
15 min	0,055	55	13800	80	76	4	100
1 h 10	0,055	55	15600	90	86	4	100
15 min	0,112	112	7800	97	88	7	98
1 h 10	0,112	112	8300	> 99	93	7	100

[a] Taux de conversion (Conv.) et rendement (Rend.) déterminés par RMN-^{1}H du brut réactionnel dilué dans $CDCl_3$

Il ressort de ce tableau qu'à 50°C, un taux de conversion d'au moins 90% peut être obtenu avec une charge catalytique inférieure à 1% massique et qu'elle peut même être abaissée à 0,05% massique sans affecter sensiblement le rendement en HPA.

<u>Exemple 5</u> : Perhydrolyse du 9,10-époxystéarate de méthyle – Influence de l'ajout de solvant

Dans un tube à essai de 6 mL (ø12,25x75x0,80 mm) muni d'un barreau magnétique sont introduits 1,23 mmol de 9,10-époxystéarate de méthyle, 0,99 µmol d'acide phosphotungstique hydraté, 1900 µL de *t*-BuOH et une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène à 30% (m/V) (1,25 mmol). Le mélange est agité à une certaine température sur une période donnée. A la fin de l'agitation, une analyse RMN ^{1}H du brut réactionnel dilué dans 0,5 mL de chloroforme deutéré ($CDCl_3$) montre que le 9,10-époxystéarate de méthyle est converti en un mélange de 9(10)-hydroperoxy-10(9)-hydroxystéarate de méthyle (HPA) et de 9,10-dihydroxystéarate de méthyle dans les proportions données dans le tableau ci-dessous :

[Table 5]

Temps	Temp (°C)	Charge cata. (m%)	Charge cata. (mol ppm)	TON	Conv. (%)[a]	Rend. HPA (%)[a]	Rend. diol (%)[a]	Bilan de masse (%)[a]
2 h 10	30	0,781	781	830	85	65	13	93
5 h	30	0,781	781	1000	>99	78	15	93
1 h 05	50	0,833	833	890	99	74	18	93

[a] Taux de conversion (conv.) et rendement (rend.) déterminés par RMN-^{1}H du brut réactionnel dilué dans $CDCl_3$

Comme il ressort de ce tableau, la présence d'un solvant organique dans le milieu réactionnel ne permet pas toujours d'atteindre un taux de conversion maximal de l'époxyde et un rendement acceptable en HPA en environ deux heures maximum. Ce problème peut être surmonté en chauffant légèrement le milieu réactionnel.

En l'absence de solvant, en revanche, un taux de conversion maximal est obtenu en au plus 2h10 avec un rendement acceptable, même à 30°C, comme le montre l'Exemple 2. En outre, il a été observé qu'aux concentrations les plus élevées en peroxyde d'hydrogène, l'absence de solvant permet également d'augmenter nettement le rendement en HPA. En effet, lorsque la réaction de perhydrolyse est conduite dans les conditions de l'Exemple 1, mais en présence de 950 µL de *tert*-butanol, le rendement en HPA n'est que de 47% (au lieu de 74%) au bout d'une heure à 30°C et 58% (au lieu de 76%) au bout de 10 minutes à 50°C.

<u>Exemple 6</u> : Perhydrolyse du 2-(6-méthoxy-6-méthylheptan-2-yl)oxirane

Dans un tube à essai de 6 mL (ø12,25x75x0,80 mm) muni d'un barreau magnétique sont introduits 1,00 mmol de 2-(6-méthoxy-6-méthylheptan-2-yl)oxirane, 0,13 µmol d'acide phosphotungstique hydraté et une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène à 60% (m/V) (1,01 mmol). Le mélange est agité à 1000 tours/min à 50 °C pendant 3 heures. A la fin de l'agitation et à température ambiante, 0,14 mmol d'hexafluorobenzène sont ajoutés au milieu réactionnel, celui-ci servira d'étalon interne pour la quantification des produits réactionnels. Une analyse quantitative RMN ^{13}C du brut réactionnel dilué dans 0,5 mL de dichlorométhane deutéré (CD_2Cl_2) montre que le 2-(6-méthoxy-6-méthylheptan-2-yl)oxirane est converti en un mélange composé de 1(2)-hydroperoxy-7-methoxy-3,7-dimethyloctan-

2(1)-ol (HPA) et de 7-methoxy-3,7-dimethyloctane-1,2-diol, obtenus avec des rendements de 66% molaire et 34% molaire, respectivement. Un TON de 5 000 est ainsi atteint.

Exemple 7 : Perhydrolyse du 7-oxabicyclo[4.1.0]heptane

Dans un tube à essai de 19 mL (ø16x150x3,3 mm) muni d'un barreau magnétique sont introduits 5,93 mmol de 7-oxabicyclo[4.1.0]heptane, 0,70 µmol d'acide phosphotungstique hydraté et 0,5 mL de dichlorométhane deutéré. Ce tube est alors placé dans un bain thermostaté à 5 °C puis une lente agitation est appliquée pendant 30 minutes. Passé ce délai, l'agitation est réglée à 1000 tours/min puis une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène à 60% (m/V) (6,00 mmol) est ajoutée lentement au pousse-seringue sur une période de 30 minutes. Enfin, une dernière période d'agitation de 30 minutes à 5 °C permet une conversion totale de l'époxyde. Ensuite, 0,75 mmol de 1,4-dibromobenzène sont ajoutés au milieu réactionnel, celui-ci servira d'étalon interne pour la quantification des produits réactionnels. Une analyse quantitative RMN ^{1}H du brut réactionnel dilué dans 2 mL de dichlorométhane deutéré (CD_2Cl_2) montre que le 7-oxabicyclo[4.1.0]heptane est converti en un mélange composé de 2-hydroperoxycyclohexan-1-ol (HPA) et de cyclohexane-1,2-diol, obtenus avec des rendements de 34% molaire et 32% molaire, respectivement. Un TON de 2900 est ainsi atteint.

Exemple 8 : Perhydrolyse d'une huile d'olive époxydée

Dans un tube à essai de 6 mL (ø12,25x75x0,80 mm) muni d'un barreau magnétique sont introduits 332,4 mg d'une huile d'olive époxydée contenant 3,21 mmol/g de fonctions époxydes. Cette composition a été déterminée en quantifiant les groupes fonctionnels alcéniques par RMN ^{1}H quantitative de l'huile d'olive brute et en s'assurant que la conversion des fonctions alcènes en époxydes a été totale. Sont ensuite introduits 0,13 µmol d'acide phosphotungstique hydraté et une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène à 60% (m/V) (1,06 mmol). Le mélange est agité à 1000 tours/min à 50 °C pendant 4 heures. A la fin de l'agitation et à température ambiante, 1,5 mL de méthanol deutéré et 0,5 mL de chloroforme deutéré sont ajoutés au brut réactionnel puis une analyse quantitative RMN ^{1}H permet d'observer que l'huile d'olive époxydée s'est complètement transformée en un mélange composé d'hydroperoxyalcools et de diols vicinaux, obtenus avec un rendement de 73 % molaire (en fonctions hydroperoxyalcool) et de 12 % molaire (en fonctions diol vicinal), respectivement. Un TON de 5600 est ainsi atteint.

(1) Li, Y.; Hao, H.-D.; Wu, Y. Facile Ring-Opening of Oxiranes by H_2O_2 Catalyzed by Phosphomolybdic Acid. *Org. Lett.* **2009**, *11* , 2691–2694. https://doi.org/10.1021/ol900811m.

(2) Payne, G. B.; Smith, C. W. Reactions of Hydrogen Peroxide. III. Tungstic Acid Catalyzed Hydroxylation of Cyclohexene in Nonaqueous Media. *J. Org. Chem.* **1957**, *22*, 1682–1685. https://doi.org/10.1021/jo01363a042.

(3) Shinichiro, I.; Sunao, N.; Takuji, N.; Hiroko, K. Hydroperoxyhydroxyoctadecanodecanoate Composition and Method for Producing 9-Oxononanoic Acid Derivative from the Same Composition. JP2003342255 (A), 2003.

(4) Mattucci, A. M.; Perrotti, E.; Santambrogio, A. Epoxidation Reaction with Anhydrous Hydrogen Peroxide. *J. Chem. Soc. D* **1970**, 1198–1199. https://doi.org/10.1039/C29700001198.

(5) Tang, Y.; Dong, Y.; Wang, X.; Sriraghavan, K.; Wood, J. K.; Vennerstrom, J. L. Dispiro-1,2,4-Trioxane Analogues of a Prototype Dispiro-1,2,4-Trioxolane: Mechanistic Comparators for Artemisinin in the Context of Reaction Pathways with Iron(II). *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 5103–5110. https://doi.org/10.1021/jo050385+.

(6) Subramanyam, V.; Brizuela, C. L.; Soloway, A. H. Synthesis and Reactions of β-Hydroxyhydroperoxides. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 508–509. https://doi.org/10.1039/C39760000508.

(7) Ogata, Y.; Sawaki, Y.; Shimizu, H. Rates and Scope of the Oxidative Carbon-Carbon Cleavage of Epoxides by Alkaline Hydrogen Peroxide. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 1760–1763. https://doi.org/10.1021/jo00403a029.

(8) Antonelli, E.; D'Aloisio, R.; Gambaro, M.; Fiorani, T.; Venturello, C. Efficient Oxidative Cleavage of Olefins to Carboxylic Acids with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Methyltrioctylammonium Tetrakis(Oxodiperoxotungsto)Phosphate(3−) under Two-Phase Conditions. Synthetic Aspects and Investigation of the Reaction Course. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 7190–7206. https://doi.org/10.1021/jo980481t.

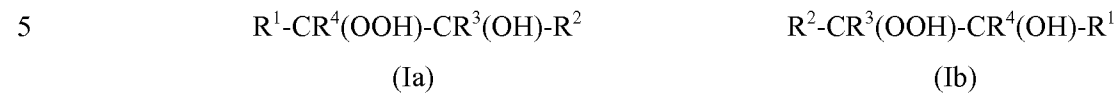
(9) Liu, Y.-H.; Zhang, Z.-H.; Li, T.-S. Efficient Conversion of Epoxides into β-Hydroperoxy Alcohols Catalyzed by Antimony Trichloride/SiO2. *Synthesis* **2008**, 3314–3318. https://doi.org/10.1055/s-0028-1083147.

(10) Adam, W.; Rios, A. Perhydrolysis of Epoxides. *J. Chem. Soc. D* **1971**, 822b – 823. https://doi.org/10.1039/C2971000822B.

(11) Deruer, E.; Duguet, N.; Lemaire, M. Thiazolylidene-Catalyzed Cleavage of Methyl Oleate-Derived α-Hydroxy Ketone to the Corresponding Free Aldehydes. *ChemSusChem* **2015**, *8*, 2481–2486. https://doi.org/10.1002/cssc.201500462.

REVENDICATIONS

1. Procédé de synthèse d'hydroperoxyalcools de formule (Ia) et/ou (Ib) :



R^1-CR^4(OOH)-CR^3(OH)-R^2 (Ia)

R^2-CR^3(OOH)-CR^4(OH)-R^1 (Ib)

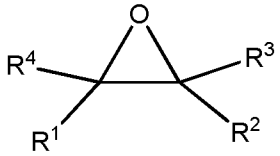
où :

R^1 et R^2 représentent chacun indépendamment un groupement alkyle éventuellement substitué renfermant de 1 à 20 atomes de carbone ou un groupement -L-A où L est une liaison ou une chaîne alkylène linéaire ou ramifiée, renfermant de 1 à 12 atomes de carbone, éventuellement substituée, et A représente un atome d'hydrogène ou un groupe -COXR dans lequel X désigne un atome d'oxygène ou un groupe -NR', et R et R' désignent chacun indépendamment un groupement choisi parmi : un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_6 ou un groupe –(CH_2)-$CH(OCOR^5)$-$CHOCOR^6$, R^5 et R^6 désignant chacun indépendamment un groupe alkyle linéaire ou ramifié en C_8-C_{22} éventuellement substitué et/ou interrompu par au moins un groupe hydroperoxy et/ou hydroxy,

ou bien R^1 et R^2 forment ensemble un carbocycle constitué de 6 à 12 chaînons et éventuellement substitué,

R^3 et R^4 représentent chacun indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle éventuellement substitué renfermant de 1 à 20 atomes de carbone ou un groupement -L-A où L est une liaison ou une chaîne alkylène linéaire ou ramifiée, renfermant de 1 à 12 atomes de carbone, éventuellement substituée, et A représente un atome d'hydrogène ou un groupe -COXR dans lequel X désigne un atome d'oxygène ou un groupe -NR', et R et R' désignent chacun indépendamment un groupement choisi parmi : un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_6 ou un groupe –(CH_2)-$CH(OCOR^5)$-$CHOCOR^6$, R^5 et R^6 désignant chacun indépendamment un groupe alkyle linéaire ou ramifié en C_8-C_{22} éventuellement substitué et/ou interrompu par au moins un groupe hydroperoxy et/ou hydroxy,

caractérisé en ce qu'il comprend une étape de perhydrolyse de l'époxyde de formule (II) :



(II)

où :

R^1 et R^2 représentent chacun indépendamment un groupement alkyle éventuellement substitué renfermant de 1 à 20 atomes de carbone ou un groupement -L-A où L est une liaison ou une chaîne alkylène linéaire ou ramifiée, renfermant de 1 à 12 atomes de carbone, éventuellement substituée, et A représente un atome d'hydrogène ou un groupe -COXR dans lequel X désigne un atome d'oxygène ou un groupe -NR', et R et R' désignent chacun indépendamment un groupement choisi parmi : un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_6 ou un groupe $-(CH_2)$-$CH(OCOR^5)$-$CHOCOR^6$, R^5 et R^6 désignant chacun indépendamment un groupe alkyle linéaire ou ramifié en C_8-C_{22} éventuellement substitué et/ou interrompu par au moins un groupe époxy,
ou bien R^1 et R^2 forment ensemble un carbocycle constitué de 6 à 12 chaînons et éventuellement substitué,
R^3 et R^4 représentent chacun indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle éventuellement substitué renfermant de 1 à 20 atomes de carbone ou un groupement -L-A où L est une liaison ou une chaîne alkylène linéaire ou ramifiée, renfermant de 1 à 12 atomes de carbone, éventuellement substituée, et A représente un atome d'hydrogène ou un groupe -COXR dans lequel X désigne un atome d'oxygène ou un groupe -NR', et R et R' désignent chacun indépendamment un groupement choisi parmi : un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_6 ou un groupe $-(CH_2)$-$CH(OCOR^5)$-$CHOCOR^6$, R^5 et R^6 désignant chacun indépendamment un groupe alkyle linéaire ou ramifié en C_8-C_{22} éventuellement substitué et/ou interrompu par au moins un groupe époxy,

par réaction avec une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène, en présence d'un catalyseur constitué d'acide phosphotungstique, ledit catalyseur représentant de 10 à 2000 ppm molaires, par rapport au nombre de moles d'époxyde de formule (II).

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le catalyseur est mis en œuvre en une quantité d'au moins 0,01% en poids, de préférence d'au moins 0,1% en poids, notamment d'au moins 0,2% en poids, par exemple d'au moins 0,4% en poids ou d'au moins 0,5% en poids, et par exemple d'au plus 1,5% en poids, notamment d'au plus 1% en poids, par rapport au poids d'époxyde.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le catalyseur est mis en œuvre en une quantité d'au moins 50 ppm molaires, par exemple d'au moins 100 ppm molaires, notamment d'au moins 200 ppm molaires, voire d'au moins 400 ppm molaires ou même d'au moins 800 ppm molaires et d'au plus 2000 ppm molaires, avantageusement d'au plus 1500 ppm molaires, voire d'au plus 1000 ppm molaires, par rapport à la quantité molaire d'époxyde.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le peroxyde d'hydrogène est mis en œuvre en une quantité allant de 1 à 1,5 équivalent molaire, de préférence à raison de 1,1 à 1,3 équivalent molaire, par rapport à l'époxyde.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la réaction de perhydrolyse est mise en œuvre à une température de 5 à 60 °C, de préférence de 20 à 60 °C, plus préférentiellement de 30 à 50°C, pendant une durée allant de 10 minutes à 4 heures, par exemple de 45 minutes à 2h30.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'époxyde de formule (II) est le produit d'époxydation d'un acide gras mono- ou polyinsaturé ou de son ester, notamment un ester d'alkyle ou un glycéride dudit acide gras.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'acide gras est choisi parmi l'acide palmitoléique, l'acide oléique, l'acide érucique et l'acide nervonique, de préférence l'acide gras est l'acide oléique.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 et 7, caractérisé en ce que l'acide gras ou son glycéride est issu d'une huile végétale.

9. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'ester d'alkyle d'acide gras est obtenu par transestérification d'au moins une huile végétale.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que la réaction de perhydrolyse est effectuée en l'absence de solvant organique, en particulier de solvants polaires protiques tels que les alcools.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/FR2020/050320

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 407/00(2006.01)i; ***C07C 409/04***(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	YUN LI ET AL. "Facile Ring-Opening of Oxiranes by H2O2 Catalyzed by Phosphomolybdic Acid, incl. Supporting Information" *ORGANIC LETTERS*, US, Vol. 11, No. 12, 13 May 2009 (2009-05-13), page 2691 DOI: 10.1021/ol900811m ISSN: 1523-7060, XP055638158 cited in the application abstract; tables 1,2	1-10
A	JP 2003342255 A (MITSUI CHEMICALS INC) 03 December 2003 (2003-12-03) cited in the application paragraphs [0005], [0023] - [0026]; example 1 abstract	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
19 May 2020	**03 June 2020**

Name and mailing address of the ISA/EP	Authorized officer
European Patent Office **p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk** **Netherlands** Telephone No. **(+31-70)340-2040** Facsimile No. **(+31-70)340-3016**	**Lacombe, Céline** Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/FR2020/050320

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2003342255 A	03 December 2003	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2020/050320

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C07C407/00 C07C409/04
ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
C07C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	YUN LI ET AL: "Facile Ring-Opening of Oxiranes by H2O2 Catalyzed by Phosphomolybdic Acid, incl. Supporting Information", ORGANIC LETTERS, vol. 11, no. 12, 13 mai 2009 (2009-05-13), page 2691, XP055638158, US ISSN: 1523-7060, DOI: 10.1021/ol900811m cité dans la demande abrégé; tableaux 1,2 -----	1-10
A	JP 2003 342255 A (MITSUI CHEMICALS INC) 3 décembre 2003 (2003-12-03) cité dans la demande alinéas [0005], [0023] - [0026]; exemple 1 abrégé -----	1-10

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
19 mai 2020	03/06/2020

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Lacombe, Céline

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/FR2020/050320

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 2003342255 A	03-12-2003	AUCUN	