

# Table des matières

<b>Chapitre 1. Chimie supportée sur phase solide</b> . . . . .	<b>1</b>
Géraldine GOUHIER	
1.1. Introduction . . . . .	1
1.2. Principe de la chimie sur phase solide . . . . .	2
1.3. Avantages . . . . .	3
1.4. Sécurité et environnement . . . . .	4
1.5. Inconvénients et limites . . . . .	4
1.6. Évolution . . . . .	5
1.7. Supports : squelettes linéaires . . . . .	5
1.8. Résines tridimensionnelles . . . . .	6
1.8.1. Résines macroporeuses . . . . .	7
1.8.2. Résines de type gel . . . . .	7
1.9. Caractéristiques des supports de type gel . . . . .	9
1.9.1. Taux de fonctionnalisation . . . . .	9
1.9.2. Propriétés de gonflement . . . . .	9
1.9.3. Taille des billes . . . . .	11
1.9.4. Influence de la réticulation sur le gonflement . . . . .	11
1.9.5. Effet de diffusion . . . . .	12
1.9.6. Influence de la réticulation sur la diffusion . . . . .	12
1.9.7. Influence de l'encombrement stérique . . . . .	12
1.9.8. Influence de l'agitation . . . . .	13
1.9.9. Effets de proximité et de pseudodilution . . . . .	13
1.9.10. Effet de proximité . . . . .	13
1.9.11. Effet de pseudodilution . . . . .	14
1.9.12. Disponibilités et coûts . . . . .	15
1.10. Fonctionnalisation du support solide . . . . .	15

---

1.10.1. Bras espaceurs . . . . .	15
1.10.2. <i>Linkers</i> . . . . .	16
1.10.3. Influence de la fonctionnalisation. . . . .	17
1.11. Méthodes d'analyses et suivis réactionnels . . . . .	18
1.11.1. Analyses centésimales . . . . .	19
1.11.2. Dosages colorimétriques . . . . .	20
1.11.2.1. Dosages acidobasiques. . . . .	20
1.11.2.2. Tests colorimétriques. . . . .	20
1.11.3. Analyses indirectes . . . . .	21
1.11.4. Spectroscopie infrarouge. . . . .	21
1.11.4.1. Microspectroscopie infrarouge d'une bille de résine . . . .	21
1.11.4.2. Spectroscopie de proche infrarouge (PIR) . . . . .	22
1.11.5. Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire. . . . .	22
1.11.5.1. RMN du carbone 13 . . . . .	22
1.11.5.2. RMN du phosphore 31. . . . .	23
1.11.5.3. RMN du fluor 19 . . . . .	24
1.11.5.4. RMN à l'angle magique . . . . .	25
1.11.6. Spectroscopie de masse. . . . .	26
1.12. Synthèses sur phase solide . . . . .	26
1.12.1. Réactifs supportés . . . . .	26
1.12.1.1. Réactifs chiraux supportés. . . . .	27
1.12.1.2. Inducteurs chiraux supportés . . . . .	28
1.12.2. Catalyseurs chiraux supportés . . . . .	28
1.12.2.1. Catalyse organométallique . . . . .	29
1.12.2.2. Catalyse organique . . . . .	30
1.12.3. <i>Scavengers</i> . . . . .	30
1.13. Applications et procédés innovants . . . . .	31
1.13.1. Exemples . . . . .	32
1.13.2. Synthèses parallèles sur support solide . . . . .	33
1.14. Activation sur phase solide . . . . .	36
1.14.1. Réactions sous micro-ondes . . . . .	36
1.14.2. Réactions sous hautes pressions. . . . .	38
1.14.3. Réactions sous ultrasons . . . . .	38
1.14.4. Réactions électrochimiques supportées . . . . .	39
1.14.5. Réactions en liquide ionique. . . . .	39
1.15. Applications et perspectives industrielles . . . . .	40
1.16. Conclusion . . . . .	41
1.17. Bibliographie . . . . .	41

## Chapitre 2. Tags et phases perfluorés pour la synthèse et la catalyse . . . . . 51

Jean-Marc VINCENT

2.1. Introduction. . . . .	51
2.2. Structures et propriétés des tags et phases perfluorés . . . . .	52
2.2.1. Historique . . . . .	52
2.2.2. Tags perfluorés . . . . .	52
2.2.3. Solvants perfluorés . . . . .	53
2.2.4. Phases perfluorées solides . . . . .	55
2.3. Méthodologies de séparation/recyclage employant tags et phases perfluorés. . . . .	57
2.3.1. Application pour la catalyse. . . . .	57
2.3.1.1. Séparation de phase liquide/liquide : catalyse biphasique fluoreuse . . . . .	57
2.3.1.2. Séparation de phase solide/liquide. . . . .	63
2.3.2. Application pour la synthèse . . . . .	67
2.3.2.1. Synthèse fluoreuse légère ( <i>light fluororous synthesis</i> ) . . . . .	68
2.3.2.2. Synthèse fluoreuse lourde ( <i>heavy fluororous synthesis</i> ) . . . . .	76
2.4. Conclusion . . . . .	80
2.5. Bibliographie . . . . .	80

## Chapitre 3. Chimie dans et sur l'eau . . . . . 87

Marie-Christine SCHERRMANN

3.1. Introduction. . . . .	87
3.1.1. Présentation et historique . . . . .	87
3.1.2. Positionnement dans le contexte de la chimie verte . . . . .	87
3.2. Généralités : origine de la réactivité dans et sur l'eau . . . . .	88
3.2.1. Structure et propriétés de l'eau . . . . .	88
3.2.2. Chimie dans l'eau : l'effet hydrophobe . . . . .	89
3.2.3. Origine de la réactivité sur l'eau . . . . .	93
3.3. Limites de la méthode. . . . .	93
3.4. Réactivité dans et sur l'eau. . . . .	94
3.4.1. Réactions péricycliques . . . . .	94
3.4.1.1. Réactions de Diels-Alder et hétéro Diels-Alder . . . . .	94
3.4.1.2. Cycloadditions 1,3-dipolaires . . . . .	99
3.4.1.3. Cycloadditions [4+3] . . . . .	104
3.4.1.4. Transpositions de Claisen . . . . .	105
3.4.2. Réactions d'additions des dérivés carbonylés . . . . .	106

3.4.2.1. Réactions de type aldolisation . . . . .	106
3.4.2.2. Réactions de type Michael . . . . .	109
3.4.2.3. Réactions d'allylation de type Barbier . . . . .	111
3.4.3. Réactions de couplage catalysées par les métaux de transition . .	112
3.4.3.1. Formation de liaisons carbone-carbone. . . . .	112
3.4.3.2. Formation de liaisons carbone-azote . . . . .	118
3.4.4. Réactions radicalaires . . . . .	119
3.4.5. Réactions d'oxydation et de réduction. . . . .	120
3.4.5.1. Oxydations . . . . .	120
3.4.5.2. Réductions. . . . .	123
3.5. Synthèses multi-étapes . . . . .	125
3.6. Applications industrielles . . . . .	126
3.7. Conclusion . . . . .	127
3.8. Bibliographie. . . . .	128

## **Chapitre 4. Chimie sans solvant . . . . .** 147

Thomas-Xavier MÉTRO, Xavier BANTREIL, Jean MARTINEZ  
et Frédéric LAMATY

4.1. Introduction. . . . .	147
4.2. Généralités sur la synthèse sans solvant : pourquoi utiliser un solvant ? . . . . .	148
4.3. Travailler sans solvant . . . . .	148
4.4. Limites de la technique . . . . .	149
4.5. En pratique : méthodes et réactivité . . . . .	149
4.5.1. Méthodes et appareillages . . . . .	149
4.5.2. Exemples . . . . .	150
4.5.3. Montée en échelle : applications industrielles . . . . .	151
4.6. Mortier . . . . .	152
4.6.1. Méthodes et appareillages . . . . .	152
4.6.2. Exemples . . . . .	153
4.6.3. Montée en échelle : applications industrielles . . . . .	154
4.7. Broyeurs. . . . .	155
4.7.1. Méthodes et appareillages . . . . .	155
4.7.2. Exemples . . . . .	157
4.7.3. Montée en échelle : applications industrielles . . . . .	161
4.8. Extrudeuses. . . . .	165
4.8.1. Méthodes et appareillages . . . . .	165
4.8.2. Exemples . . . . .	166
4.9. Micro-ondes . . . . .	167

---

4.9.1. Méthodes et appareillages . . . . .	167
4.9.2. Exemples . . . . .	169
4.9.3. Montée en échelle : applications industrielles . . . . .	171
4.10. Photochimie . . . . .	173
4.10.1. Méthodes et appareillages . . . . .	173
4.10.2. Exemples . . . . .	174
4.10.3. Montée en échelle : applications industrielles . . . . .	176
4.11. Comparaison des techniques . . . . .	178
4.12. Conclusion . . . . .	180
4.13. Bibliographie . . . . .	181
<b>Liste des auteurs . . . . .</b>	<b>189</b>
<b>Index . . . . .</b>	<b>191</b>