

Table des matières

| | |
|---|----------|
| Chapitre 1. Chimie supportée sur phase solide | 1 |
| 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 |
| | |
| Liste des auteurs | 189 |
| | |
| Index | 191 |