

Table des matières

1	Problématique du développement durable et chimie	1
1	Introduction	1
2	Aspects énergétiques	2
3	Principes de chimie verte	4
3.1	Énoncé des 12 principes de chimie verte	4
3.2	Principe de prévention des déchets	5
3.3	Principe d'économie d'atomes	6
3.4	Toxicité et écotoxicité	6
3.5	Solvants et auxiliaires	7
3.6	Principe d'efficacité énergétique	7
3.7	Utilisation des matières renouvelables	8
3.8	Groupes protecteurs	8
3.9	Principe de catalyse	8
3.10	Principe de biodégradabilité	9
3.11	Analyse en temps réel	9
3.12	Diminution des risques chimiques	9
4	Principes d'ingénierie verte	9
4.1	Énoncé des 12 principes d'ingénierie verte	9
4.2	Principe de limitation du danger intrinsèque	10
4.3	Principe d'optimisation des opérations de séparation et purification	10
4.4	Principe d'efficacité	11
4.5	Tirer plutôt que pousser	11
4.6	Principe de conservation de la complexité	11
4.7	Durable plutôt que pérenne	11
4.8	Principe d'adaptation	12
4.9	Principe d'uniformisation	12
4.10	Principe d'intégration des flux	12
4.11	Principe de récupération	12
5	Critères de chimie verte	13
5.1	Au niveau sociétal	13
5.2	Au niveau d'une infrastructure	13
5.3	Au niveau d'une compagnie	13
5.4	Au niveau des procédés	14
6	Indicateurs de chimie verte liés aux masses	14
6.1	Économie d'atomes	14
6.2	Indicateurs liés aux déchets	16
6.3	Indicateurs liés aux entrants	16
6.4	Économie de matière	18

6.5	Outils d'évaluation de l'économie de matière	20
7	Analyse de cycle de vie	21
7.1	Définition des objectifs et du champ de l'étude	21
7.2	Inventaire du cycle de vie	22
7.3	Évaluation des impacts environnementaux.	22
7.4	Interprétation de l'analyse de cycle de vie	22
7.5	Représentation multicritères de la vertitude.	23
8	Cycle anthropique du CO ₂	23
8.1	Principe de calcul du facteur d'émission de CO ₂	24
8.2	Les différentes méthodes pour réduire le taux de CO ₂	26
8.3	Recyclage chimique du CO ₂	28
9	Matières premières critiques.	30
10	Aspects réglementaires	30
10.1	Réglementation REACH (<i>Register, Evaluation, Authorization, Chemicals</i>)	30
10.2	Réglementation CLP (<i>Classification, Labellisation, Packaging</i>)	32
10.3	Directive européenne 2009/28/CE	32
	Références	33
2	Réactions à économie d'atomes optimale	35
1	Hydrogénation	36
1.1	Réduction	36
1.2	Alkylation réductrice	37
2	Oxydation	38
2.1	Oxydation par l'oxygène moléculaire.	39
2.2	Oxydation par H ₂ O ₂	47
2.3	Couplage oxydatif.	51
3	Économie redox	60
3.1	Économie redox par isomérisation.	61
3.2	Économie redox par transfert d'hydrogène.	62
3.3	Économie redox par dismutation	65
4	Addition de HY (Y = O, N, S) sur double et triple liaisons	66
4.1	Hydratation	66
4.2	Hydroalcoylation	67
4.3	Hydrocarboxylation	68
4.4	Hydroamination	70
4.5	Hydrocarbamoylation	73
4.6	Hydrothiolation	73
5	Création de liaisons C-C <i>via</i> des transpositions prototropiques	75
5.1	Réactions mettant en œuvre un complexe π-allylique	75
5.2	Hydro <i>versus</i> carbamétylation.	75
5.3	Alcynylation.	85
5.4	Création de liaisons C-C <i>via</i> un vinylidène métal	86
5.5	Réactions du méthylène activé.	88
6	Carbonylation	88
6.1	Carbonylation des alcools	89
6.2	Amidocarbonylation	90
6.3	Carbonylation de Reppe	91

7	Réactions péricycliques	92
7.1	Cycloadditions [4+2]	92
7.2	Cycloadditions [2+2]	94
7.3	Cycloadditions [3+2]	94
7.4	Cycloadditions [2+2+2]	97
7.5	Réaction ène, réaction et cyclisation de Prins	98
8	Réactions d'aldolisation	100
9	Additions conjuguées	102
10	Réactions domino	103
10.1	Réactions domino biocatalysées	103
10.2	Réactions domino catalysées par un métal de transition	103
10.3	Réactions domino radicalaires	106
10.4	Réactions domino Michael- α -alkylation et Michael-aldolisation	107
10.5	Réaction domino Knoevenagel-hétéro Diels-Alder	108
10.6	Réactions multicomposants <i>via</i> imine ou iminium	108
10.7	Réactions multicomposants à base d'isonitrile	114
10.8	Réactions multicomposants de Hantzsch et de Biginelli	122
10.9	Réaction de Gewald	124
	Références	125
3	Catalyse	133
1	Introduction	133
2	Catalyse hétérogène	134
2.1	Choix du catalyseur	136
2.2	Solides minéraux à caractère acido-basique	136
2.3	Hétéropolyacides (HPA)	137
2.4	Solides à porosité contrôlée	139
2.5	Catalyseurs métalliques	147
2.6	Chimie organométallique de surface	153
3	Catalyse organométallique homogène	154
3.1	Réduction	155
3.2	Oxydation	163
3.3	Création de liaisons C-C ou C-N <i>via</i> un complexe π -allylique	178
3.4	Création de liaisons C-C par couplage organométallique	180
3.5	Création de liaisons C-C par couplage organométallique avec transfert d'hydrogène	185
3.6	Création de liaisons C-C par hydrométallation asymétrique	193
3.7	Métathèse des alcènes et des alcynes	198
3.8	Autres réactions de création de liaison C-C <i>via</i> un métal-carbène	204
3.9	Création de liaison C-C par cycloaddition asymétrique	208
4	Catalyse par des acides de Lewis et des acides de Brønsted	210
4.1	Hydrolyse des dithioacétals	210
4.2	Cycloadditions énantiosélectives	211
4.3	Réduction énantiosélective du groupe carbonyle	213
4.4	Réactions d'aldolisation énantiosélectives	214
4.5	Réactions de Friedel-Crafts énantiosélectives	215
4.6	Activation de la liaison C-H sp^3	216
4.7	Catalyse par les sels d'or	217

5	Catalyse enzymatique	218
5.1	Cinétique enzymatique	219
5.2	Inhibition.	220
5.3	Spécificité enzymatique	221
5.4	Hydrolases	222
5.5	Oxydo-réductases	228
5.6	Lyases	240
5.7	Transférases	246
5.8	Isomérases	249
6	Organocatalyse.	250
6.1	Organocatalyseurs	250
6.2	Additions nucléophiles sur une double liaison C=O	253
6.3	Additions conjuguées.	255
6.4	Additions nucléophiles sur la double liaison C=N.	261
6.5	Fonctionnalisation en α des composés carbonyles	262
6.6	Cycloadditions	264
	Références	265
4	Solvants alternatifs	277
1	Introduction.	277
1.1	Sécurité, cycle de vie et paramètres écologiques	277
1.2	Propriétés des solvants	280
2	L'eau.	282
2.1	Structure et propriétés de l'eau	282
2.2	Solutions aqueuses	283
2.3	Hydratation hydrophobe	285
2.4	Interactions hydrophobes.	288
2.5	Réactivité dans et sur l'eau	288
3	Fluides supercritiques	304
3.1	Propriétés des fluides supercritiques	304
3.2	Réactivité dans les fluides supercritiques.	305
4	Solvants bio-sourcés ou agrosolvants.	310
4.1	Généralités et exemples	310
4.2	Glycérol.	312
4.3	2-Méthyltétrahydrofurane	313
5	Liquides ioniques	314
5.1	Structures et propriétés des liquides ioniques.	314
5.2	Liquides ioniques comme milieu réactionnel.	318
6	Solvants fluorés et techniques associées.	324
6.1	Propriétés des solvants fluorés	324
6.2	Solvants fluorés comme milieu réactionnel.	324
7	Polyéthylène glycols	329
7.1	Propriétés des polyéthylène glycols.	329
7.2	Polyéthylène glycols comme milieu réactionnel.	330
	Références	333
5	Méthodes alternatives en synthèse	339
1	Introduction.	339
2	Chimie sans solvant	339
2.1	Principe.	339
2.2	Exemples	341

3	Microondes	345
3.1	Principe.	345
3.2	Exemples	347
4	Ultrasons	351
4.1	Principe.	352
4.2	Exemples	353
5	Photochimie	359
5.1	Principe.	359
5.2	Exemples	361
6	Microréacteurs et flux continu	372
6.1	Principe.	372
6.2	Exemples	378
	Références	400
6	Biomasse	407
1	Généralités	407
1.1	Composition chimique de la biomasse	408
1.2	Propriétés physico-chimiques des principaux constituants	410
1.3	Dépolymérisation de la matière lignocellulosique	411
2	Biogaz	413
2.1	Biohydrogène	413
2.2	Biométhane	414
3	Biocarburants	416
3.1	Généralités sur les biocarburants et les bioliquides	416
3.2	Biocarburants de première génération	416
3.3	Biocarburants de deuxième génération	420
3.4	Biocarburants de troisième génération.	425
4	Bioproduits et biomatériaux	427
4.1	Produits issus de la fermentation des sucres.	427
4.2	Produits issus de la transformation fonctionnelle des sucres.	432
4.3	Produits issus de la dégradation des sucres	437
4.4	Produits issus de la dégradation de la lignine.	442
4.5	Produits issus de la filière huiles végétales	442
4.6	Terpènes	445
	Références	446
	Annexes.	451
1	Annexes du chapitre 1	451
1.1	Corrigé de l'exercice 1 (paragraphe 6.1)	451
1.2	Corrigé de l'exercice 2 (paragraphe 6.4)	452
1.3	Calcul de l'économie de matière pour un ensemble de séquences réactionnelles	454
1.4	Corrigé de l'exercice 3 (paragraphe 8.1)	469
1.5	Corrigé de l'exercice 4 (paragraphe 8.1)	469
1.6	Corrigé de l'exercice 5 (paragraphe 8.1)	470
2	Annexes du chapitre 2	470
2.1	Corrigé de l'exercice 1 (paragraphe 2.1.4)	470
2.2	Corrigé de l'exercice 2 (paragraphe 4.3.2)	471
2.3	Interactions entre molécules ou fragments de molécules.	472

2.4	Corrigé de l'exercice 3 (paragraphe 7.1)	473
2.5	Corrigé de l'exercice 4 (paragraphe 7.3)	475
3	Annexes du chapitre 3	475
3.1	Corrigé de l'exercice 1 (paragraphe 3.1.1)	475
3.2	Corrigé de l'exercice 2 (paragraphe 3.2.1.4)	477
3.3	Corrigé de l'exercice 3 (paragraphe 5.1)	477
3.4	Corrigé de l'exercice 4 (paragraphe 5.6.2)	479
4	Annexes du chapitre 4	479
4.1	Constantes physiques des solvants	479
4.2	Paramètres empiriques pour la classification des solvants	480
4.3	Corrigé de l'exercice 1 (paragraphe 2.2)	482
4.4	Corrigé de l'exercice 2 (paragraphe 2.4)	482
4.5	Corrigé de l'exercice 3 (paragraphe 4.3)	483
4.6	Corrigé de l'exercice 4 (paragraphe 5.2)	484
4.7	Corrigé de l'exercice 5 (paragraphe 5.2)	484
5	Annexes du chapitre 5	485
5.1	Corrigé de l'exercice 1 (paragraphe 2.2)	485
5.2	Corrigé de l'exercice 2 (paragraphe 6.1)	485
5.3	Corrigé de l'exercice 3 (paragraphe 6.2.7)	486
6	Annexes du chapitre 6	488
6.1	Corrigé de l'exercice 1 (paragraphe 2.2)	488
6.2	Corrigé de l'exercice 2 (paragraphe 3)	488
6.3	Corrigé de l'exercice 3 (paragraphe 4.1.1)	489
6.4	Corrigé de l'exercice 4 (paragraphe 4.5.2)	490
	Références	491