



Chimie Organique Industrielle

Session 4 – 2015

IUT de Chimie de Poitiers

Dr Charles GAUTHIER

Plan du cours

- **5 semaines** = 5×1 h cours magistraux + 4×1,5 h TD
1. Produits organiques de l'industrie chimique (4×1 h)
 2. Chimie verte et environnementale (1×1 h)

Lectures suggérées

Chapitres de livres:

Jacques Bodiguet, La chimie organique industrielle, chapitre 27, 18^e édition du cours de chimie organique de Paul Arnaud, Dunod Editeur, 2009.

(disponible en pdf sur demande)

Livres:

Weissermel and Arpe, Chimie organique industrielle, traduction de la 3^e édition anglaise par Kalck et Zahner, De Boeck Université, 2000, 453 p.

(disponible à la bibliothèque)

Wittcoff, Reuben and Plotkin, Industrial organic chemicals, 2nd edition, Wiley-Interscience, 2004, 686 p.

(disponible en pdf sur demande)

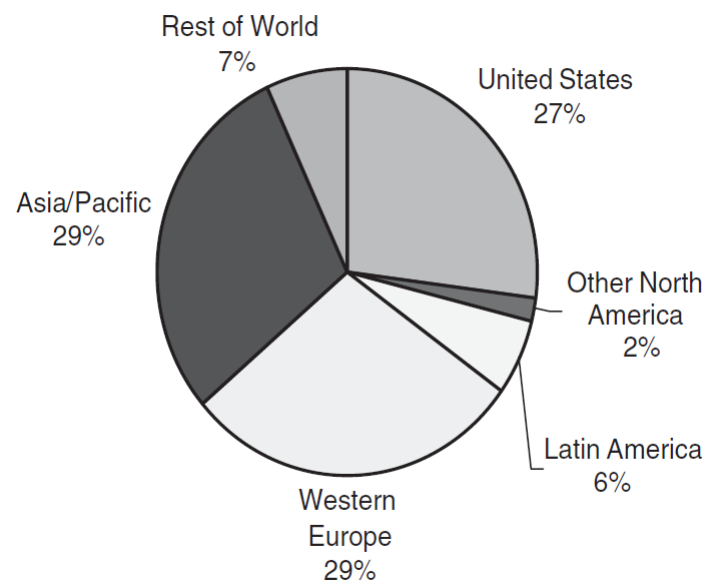
Survol de la matière présentée dans les cours

1. Industrie Chimique Organique (Cours 1)
2. **Produits Organiques Issus de l'Industrie (Cours 2 à 4)**
 - 2.1. *Composés en C₁*
 - 2.2. *Métathèse des oléfines*
 - 2.3. *Chimie de l'acétylène*
 - 2.4. *1,3-Diènes*
 - 2.5. *Synthèses impliquant le CO*
 - 2.6. *Produits d'oxydation de l'éthylène*
 - 2.7. *Acétaldéhyde et produits dérivés*
 - 2.8. *Alcools*
 - 2.9. *Composés vinyliques halogénés ou oxygénés*
 - 2.10. *Constituants des polyamides*
 - 2.11. *Produits dérivés du propène*
 - 3.12. *Composés aromatiques*
3. Chimie Verte et Environnementale (Cours 5)

1. Industrie chimique organique

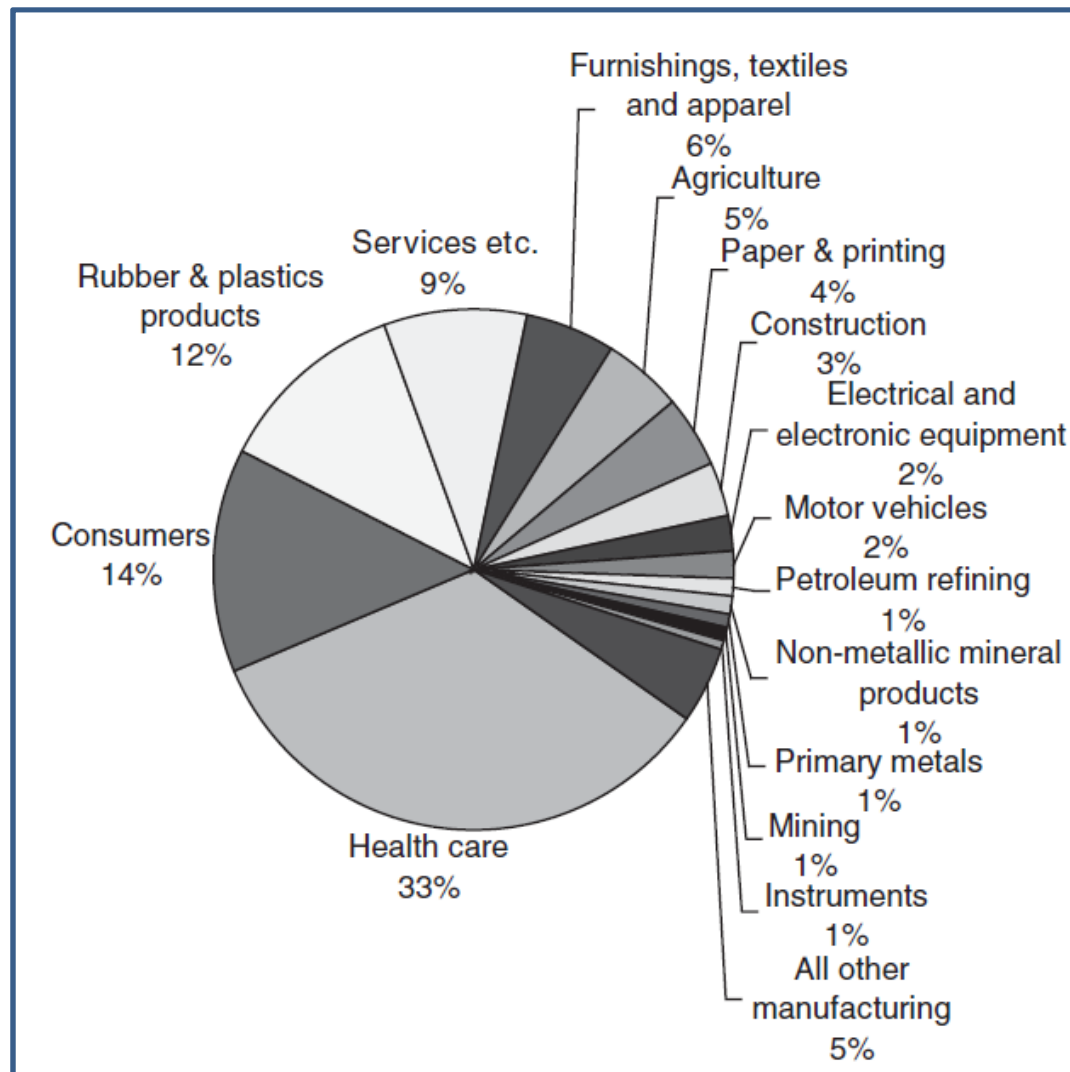
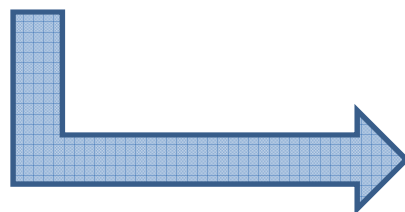
- Secteur économique d'importance capitale:
 - 1 200 G€ dans le monde (2000)
 - 51,2 G€ en France (2007)
- Progression de 3% par an
- Exportations en France (2007): (générale 6,6%, organique 42,5%, parachimie 27%, savons, parfums et produits d'entretien 24%)

Où sont “produits” les produits chimiques?



1. Industrie chimique organique

Qui achète les produits chimiques?



Top 15 des industries chimiques en Europe (2000)

Rang mondial	Compagnie	Pays	Ventes (G \$US)
1	BASF	Allemagne	30 791
5	Bayer	Allemagne	19 295
6	TotalFina Elf	France	19 203
7	Degussa	Allemagne	15 584
8	Royal Dutch Shell	UK/Pays-Bas	15 205
9	ICI	UK	11 747
10	BP	UK	11 247
11	Azko Nobel	Pays-Bas	9 364
20	DSM	Pays-Bas	7 295
21	Henkel	Allemagne	7 216
23	Syngenta	Suisse	6 846
24	Rhodia	France	6 835
26	Air Liquide	France	6 590
30	Clariant	Suisse	6 267
33	Aventis	France	5 792

Top 15 des produits chimiques en volume (2000)

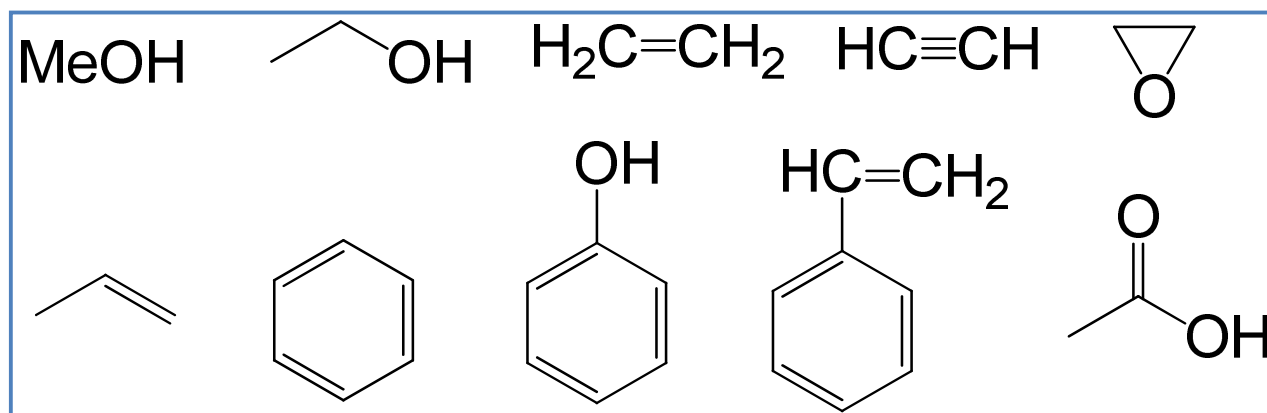
Rang mondial	Produit chimique	Utilisation	Production (G lb)
1	Acide sulfurique	engrais, textiles, minerais, batterie, chimie	30 791
2	Azote	engrais, combustibles, explosifs, conservateur	19 295
3	Oxygène	applications médicales, comburant, traitement de l'eau	19 203
4	Ethylène	produit de base de l'industrie chimique	15 584
5	Chaux vive (CaO)	produit de base de l'industrie chimique (acétylène)	15 205
6	Ammoniaque	engrais, précurseur des produits azotés, fermentation	11 747
7	Propylène	produit de base de l'industrie chimique	11 247
8	Chlore	sel de table, produit de base de l'industrie chimique	9 364
9	Acide phosphorique	agent de préservation alimentaire, dentisterie	7 295
10	Hydroxyde de sodium	papier, agent nettoyant, dissolvant, industrie alimentaire	7 216
11	Carbonate de sodium	fabrication du verre, adoucissant, additif alimentaire	6 846
12	1,2-Dichloroéthane	production de polymères (PVC), dissolvant, nettoyant	6 835
13	Benzène	produit de base de l'industrie chimique , essence	6 590
14	Méthyl <i>tert</i> -butyl éther	additif pour l'essence, solvant	6 267
15	Chlorure de vinyle	produit de base de l'industrie chimique (PVC)	5 792

Sources de matières premières

- Au sein de l'industrie chimique, on distingue deux domaines

a) La chimie lourde (*bulk chemicals*):

Production de matières premières de base, « *building blocks* » de l'industrie chimique organique.



b) La chimie fine (*fine chemicals*):

Production de molécules plus élaborées (dérivés halogénés, aldéhydes, cétones, amines, composés polyfonctionnels, drogues) utilisées soit **comme telles** ou soit comme **intermédiaires de synthèse** pour la formulation et la fabrication de produits finis livrés aux utilisateurs par la *parachimie* et la *pharmacie*

Sources de matières premières

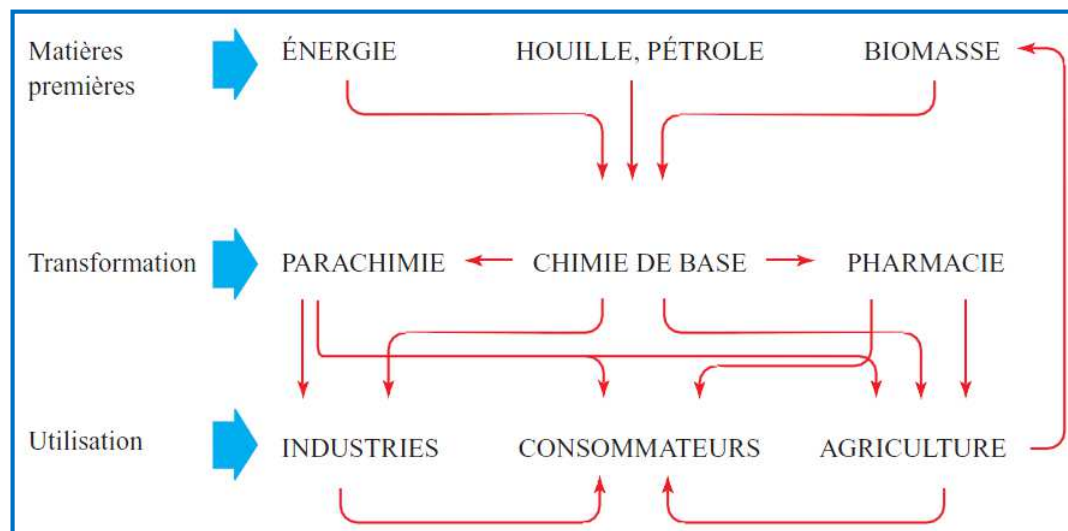
•Parachimie:

Producteurs de savons, détergents, lessives, peintures, vernis, encres, produits d'entretien divers, parfums, cosmétiques, produits de beauté, liants, colles, adhésifs, produits phytosanitaires, surfaces sensibles pour la photographie, explosifs, colorants, etc.

•Pharmacie:

Producteurs de substances pharmaceutiques pour l'homme et les animaux (chimie médicinale, chimie biomédicale, etc.)

•Trois principales sources de « building blocks »: houille, pétrole, biomasse



- Biomasse végétale -

- Sources de biomasse végétale:

Algues (épaississants et gélifiants)

Tiges de céréales et bois (cellulose et lignine)

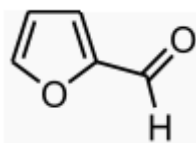
Plantes oléagineuses (huiles végétales)

Betteraves sucrières et canne à sucre (saccharose et glucides)

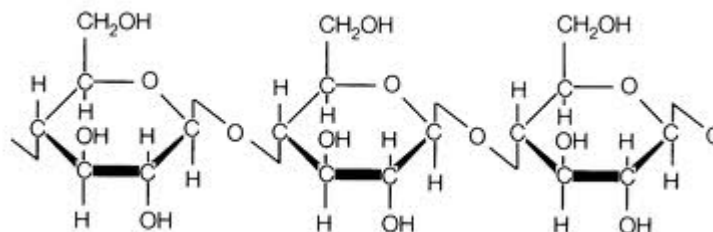


- Source d'énergie « renouvelable » par combustion (bois, biogaz, éthanol cellulosique)

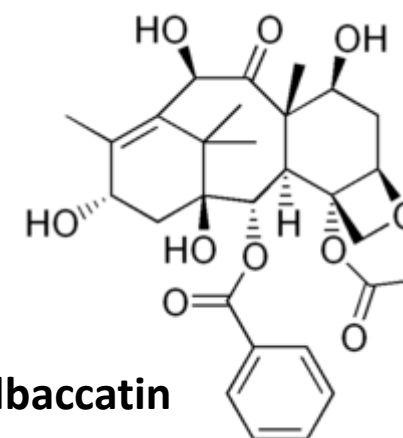
- Source de composés souvent complexes, difficiles à obtenir par synthèse



furfural



cellulose



10-acetylbaccatin

- La Houille -

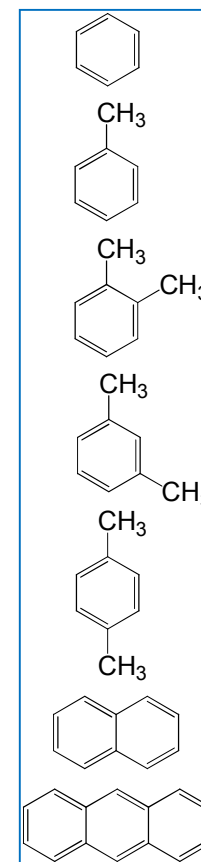
- **Fossilisation des végétaux** au carbonifère (–360 millions d’années) sous l’action des bactéries, et de la T° et P du sous-sol
- 10-40% de sa masse constituée de produits organiques, dont la nature et les proportions varient en fonction de l’origine et de l’âge de la houille



anthracite (charbon)

- La Houille -

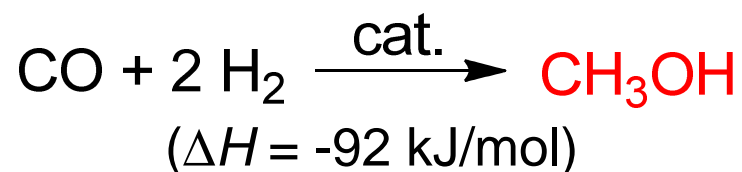
- La **distillation de la houille** s'effectue par chauffage à l'abri de l'air à une température comprise entre 500 et 1 100 °C.
- Pour une tonne de houille, on obtient:
 - du **gaz** (100 à 400 m³):
H₂ (50%), CH₄ (30%), éthylène, CO, CO₂, NH₃
 - du **benzol** (7 à 10 kg):
mélange de benzène, toluène, xylène
 - du **goudron** (30 à 100 kg):
>100 constituants qui après extractions et distillations génèrent
 - des **hydrocarbures benzéniques**: benzène, toluène, xylènes, naphthalène, anthracène, etc.
 - des **phénols**: phénol, crésols, etc.
 - des **composés azotés basiques**: amines, hétérocycles
 - du **coke** (650 à 800 kg): formé de carbone et de composés minéraux



- Le Coke -

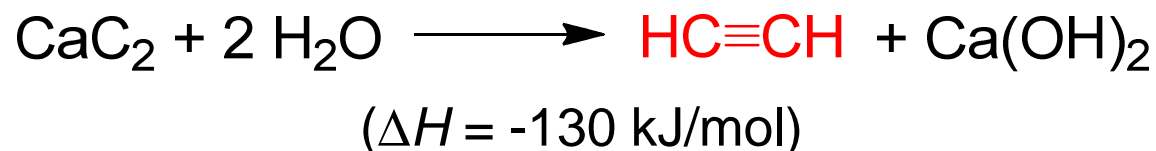
- Le coke est utilisé principalement dans la métallurgie du fer, mais il présente également de l'intérêt pour la **synthèse organique**.
- Par action de la vapeur d'eau à 1 000 °C, on obtient le « **gaz de synthèse** » mélange de H₂ et de CO.

- Synthèse du méthanol à partir du **gaz de synthèse**:



coke

- Mélange du coke avec la chaux (CaO) à 2 500 °C donne du **CaC₂**, composé impliqué dans la préparation de **l'acétylène**:



- Acétylène n'est pratiquement plus utilisé par l'industrie chimique (*cf 1.3.3*)

- Le Pétrole -

- Le **pétrole** est la base principale de l'industrie chimique organique
- Au début du XIV siècle, combustible d'éclairage remplacé par lampes au kérosène vers 1850.
- Source d'énergie calorifique et mécanique jusqu'en 1940 (chaudières à vapeurs et moteurs à combustion interne)
- Depuis 1940, **source de matières premières organiques** (pétrochimie)

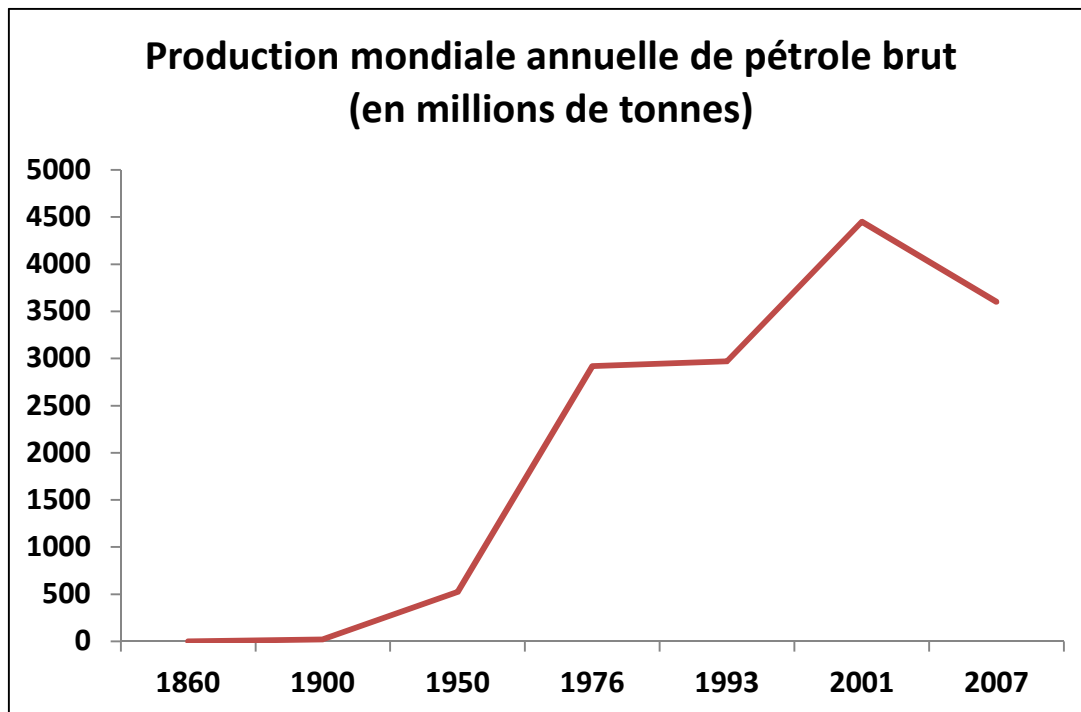
raffinerie de pétrole:

Ensemble des traitements et transformations visant à tirer du pétrole le maximum de produits à haute valeur commerciale



- Le Pétrole -

- La production de **pétrole brut** s'est accrue considérablement.



marée noire de pétrole

- La France a produit **1,08 millions de tonnes** de pétrole en 2005.
- Les Etats-Unis sont le plus grand consommateur de pétrole:
943 millions de tonnes en 2007
96 millions de tonnes pour la France (2007)

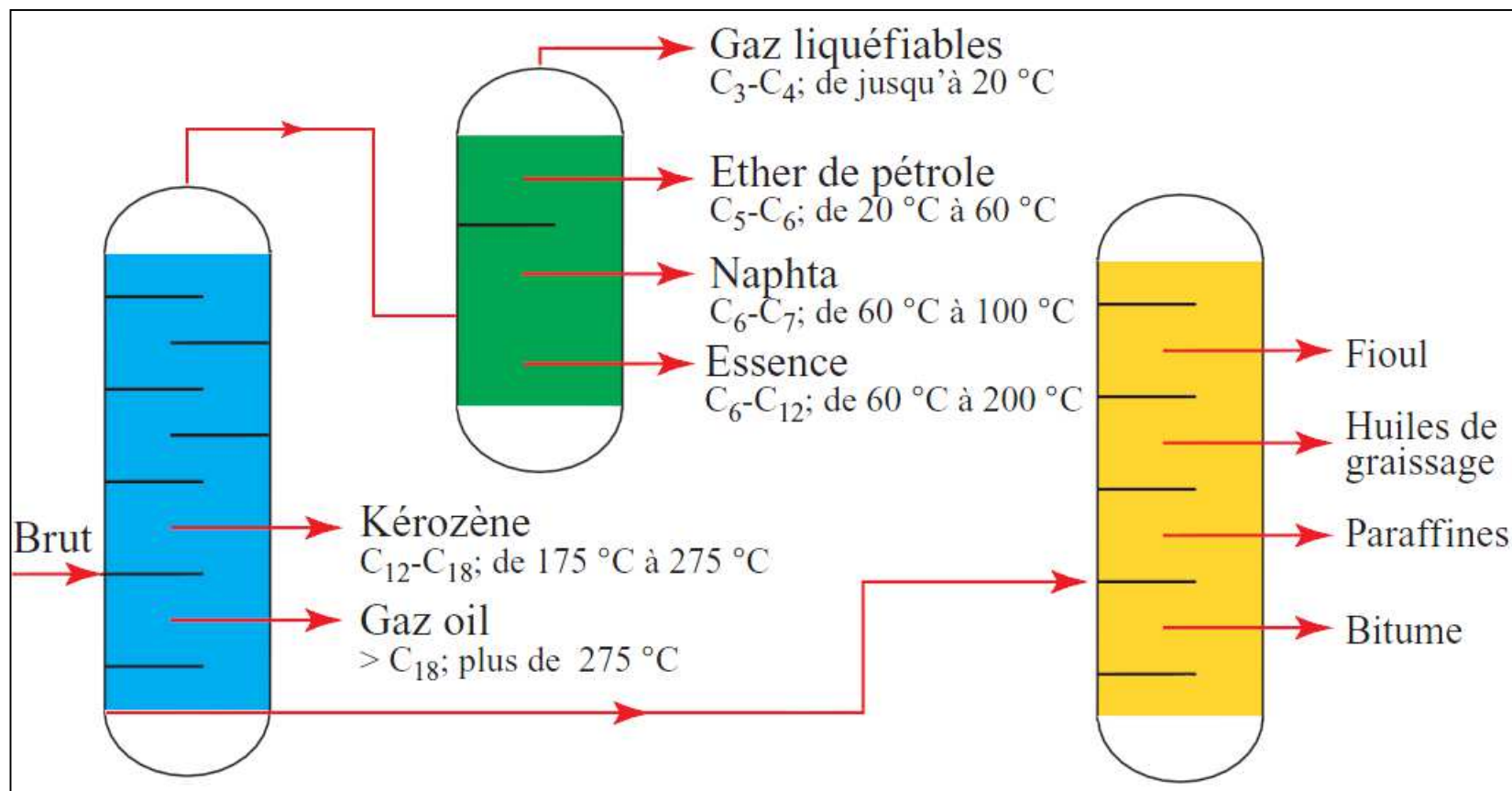
- Le Pétrole -

- Pétrole est un mélange d'hydrocarbures acycliques et/ou cycliques de chaînes C_1 à C_{40} .
- Leur valorisation nécessite diverses opérations de « raffinage » qui ont pour objectif:
 - « fractionner sans modifier » la nature des composés
 - « modifier » la composition du mélange pour répondre aux besoins du marché ou fournir de nouveaux « building blocks » pour l'industrie
- Principales opérations de traitement du pétrole brut:
 - 1) Distillation
 - 2) Craquage (« cracking »)
 - 3) Reformage (« reforming »)
 - 4) Vapocraquage (« steam-cracking »)



- La Distillation du Pétrole -

- Pétrole subit une série de **distillations** permettant de le fractionner en « coupes » correspondant à des produits de points d'ébullition similaires.



- La Distillation du Pétrole -

Fraction	Boiling Point Range	Comments
1. Gases Methane (65–90%) ethane, propane, butane	<20°C	<ul style="list-style-type: none">• Similaire au gaz naturel• Utilisé comme fioul et dans l'industrie chimique• Une certaine quantité est perdue par combustion
2. Naphtha Light naphtha (C ₅ ,C ₆ hydrocarbons)	70–140°C	<ul style="list-style-type: none">• Composés en C₅ à C₉ aliphatiques et cycloaliphatiques• Peut contenir quelques aromatiques• A la base de l'essence• Utilisé comme fioul et dans l'industrie chimique• Le « light naphtha » est maintenant considéré indésirable pour l'essence car il peut contenir du benzène qui est toxique et possède un indice d'octane peu élevé
Heavy naphtha (C ₇ –C ₉ hydrocarbons)	140–200°C	
3. Atmospheric gas oil Kerosene	175–275°C	<ul style="list-style-type: none">• Contient des composés de C₉ à C₁₆ utiles pour les avions, tracteurs et l'huile de chauffage
Diesel fuel	200–370°C	<ul style="list-style-type: none">• Contient des composés de C₁₅ à C₂₅ pour la plupart linéaires.• Utilisé pour le diesel et l'huile de chauffage
4. Heavy fractions Lubricating oil Residual or heavy fuel oil Asphalt and “resid”	>370°C >370°C	<ul style="list-style-type: none">• Utile pour la lubrification et le pavage des routes (asphalte)

- Autres opérations de traitement du pétrole -

- Les proportions obtenues lors de la distillation sont **variables selon l'origine du pétrole** et ne correspondent pas aux demandes des consommateurs...
- Un **excédent de fractions lourdes** est habituellement obtenu.
- Craquage ou « cracking »:

Traitement des fractions lourdes (gas-oil) conduisant à la rupture des chaînes carbonées et à la production d'une **quantité supplémentaire de carburant léger**

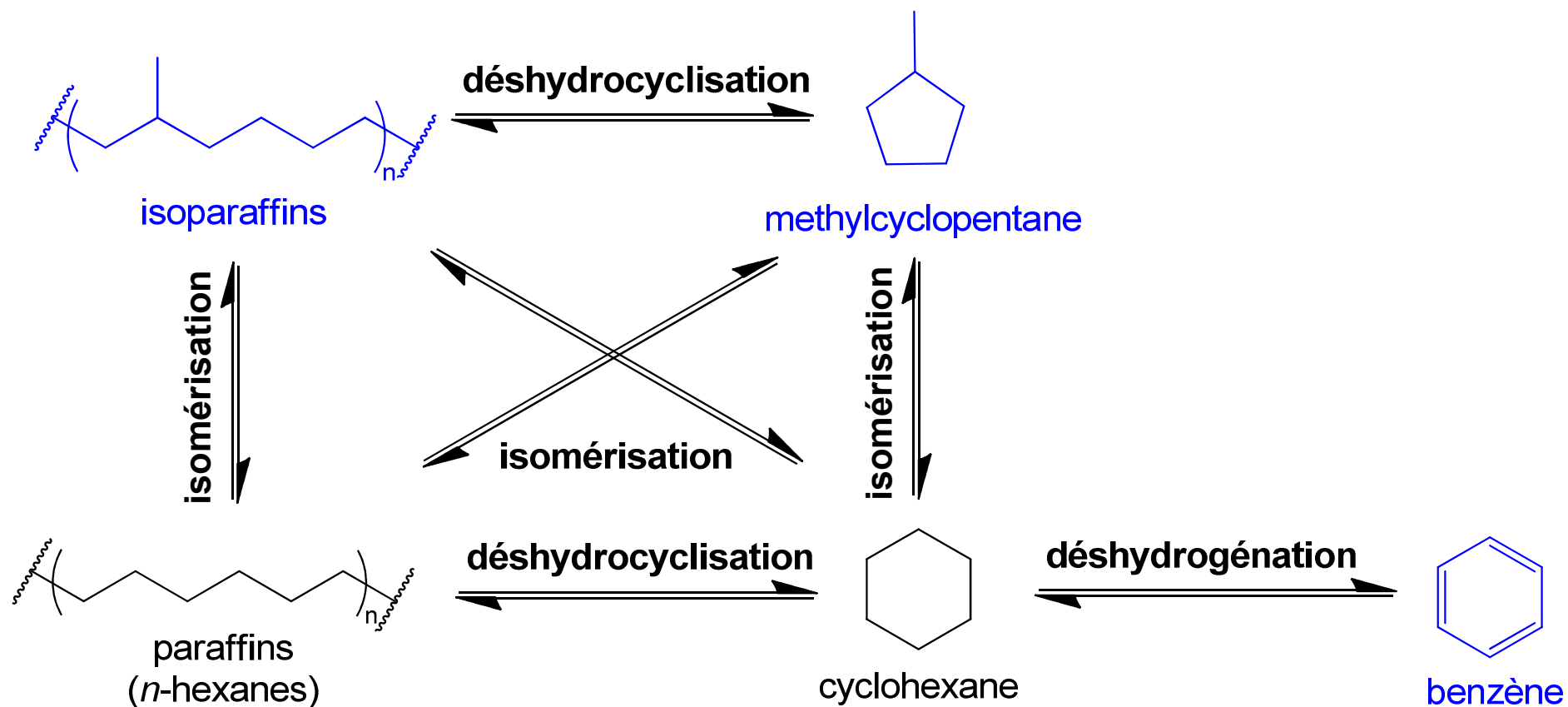
- Reformage ou « reforming »:

Amélioration de la qualité des essences (**valeur élevé d'indice d'octane**) pour le bon fonctionnement des moteurs modernes. Sous l'action de la chaleur et de catalyseurs, le reformage entraîne l'isomérisation des chaînes linéaires en chaînes ramifiées, ainsi que des cyclisations et des déshydrogénations conduisant à des hydrocarbures benzéniques.

- Catalytic Reforming -

- 3 réactions principales:

« isomérisation, déshydrogénation, déshydrocyclisation »



- L'Indice d'Octane -

- Mesure standard permettant de mesurer la **performance de l'essence**.
- Développé par le chimiste américain Russell Marker
- Isooctane (2,2,4-triméthylpentane) = 100
- *n*-Heptane = 0
- 87-octane = 87/13 v/v isooctane/*n*-heptane
- Plus l'indice d'octane est haut, plus l'essence peut subir de compression avant la détonation.



Russell Earl Marker

alcane linéaires à chaînes longues < alcane linéaires à chaînes courtes < alcènes et cycloalcanes < alcanes ramifiés < hydrocarbures aromatiques (toluène, indice d'octane = 120)

- Autres opérations de traitement du pétrole -

- Vapocraquage ou « steam-cracking »:
- Vise à l'obtention d'alcènes (éthylène, propène, butènes, butadiène, isopropène ou 2-méthylbuta-1,3-diène) et, en moindres quantités, d'hydrocarbures benzéniques (benzène, toluène, xylènes) en tant que « building blocks » pour l'industrie chimique
- Ce procédé consiste à soumettre des hydrocarbures légers (naphta, gasoil) mélangés à de la vapeur d'eau à une T° élevée (800 °C) pendant une fraction de seconde.



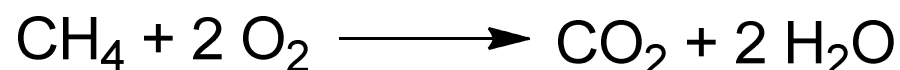
- Le Gaz Naturel -

- Combustible fossile composé d'un **mélange d'hydrocarbures légers** présent naturellement dans les roches poreuses sous forme gazeuse.

- Gaz des gisements naturels contient:
CH₄ (majoritairement); CH₃-CH₃ (3%)
CH₃-CH₂-CH₃ et CH₃-CH₂-CH₂-CH₃ (2%)
CO₂ (10%); H₂S (15%)



- Le **méthane** est, en théorie, le combustible organique le moins polluant:

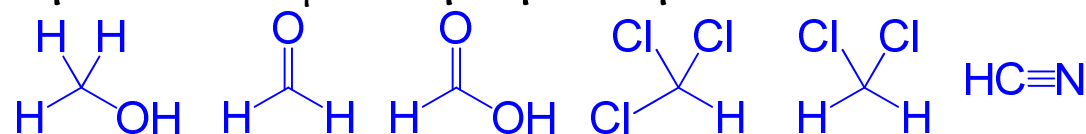


- Pouvoir calorifique = 37 500 kJ/m³
- Sert à la production d'acétylène, de dérivés halogénés, gaz de synthèse (CO/H₂), méthanol, aldéhyde.
- **Ethane** peut être déshydrogéné en éthylène et **H₂S** transformé en H₂SO₄

2. Produits organiques issus de l'industrie

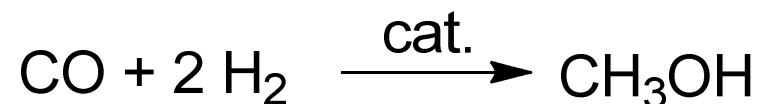
2.1. Composés en C₁

- Plusieurs composés en C₁ sont préparés par l'industrie chimique:

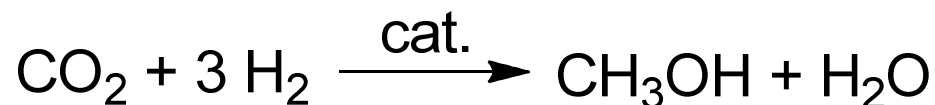


❖ Méthanol

- Un des substrats les plus employés dans l'industrie (90%)
- Synthèse du méthanol à partir du gaz de synthèse (Allemagne, 1923)



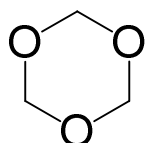
- Si le gaz de synthèse provient du gaz naturel, mauvaise stœchiométrie (CO + 3 H₂) et besoin d'ajouter du CO₂ qui consomme plus de H₂ que CO

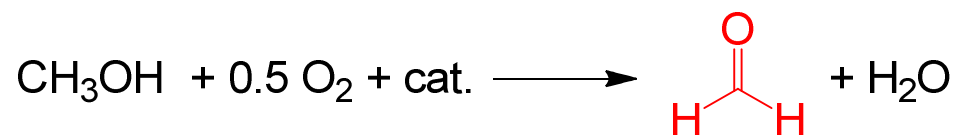
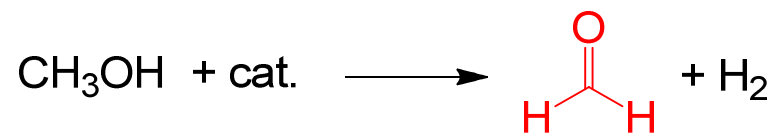


2.1. Composés en C₁

- CH₃OH utilisé principalement pour la production de **formaldéhyde** (39%, 1998) et de **méthyl *tert*-butyl éther** (12%, 1998)
- **Utilisations futures**, potentielles ou en développement du CH₃OH:
carburant ou adjuvant essence (IO >110), source d'énergie, substrat pour synthèses, source de carbone pour protéines

❖ **Formaldéhyde**

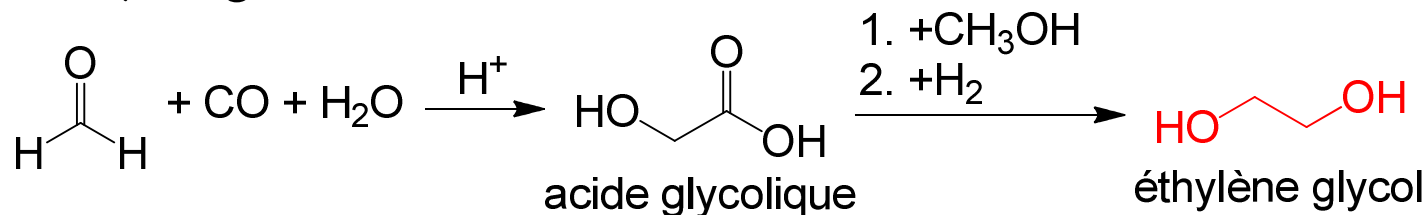
- Gaz incolore (HCHO) qui s'auto-condense rapidement 
- Formes commerciales du HCHO: 1) HCHO.H₂O; 2) trioxane; 3) HO(CH₂O)_nH paraformaldéhyde (polymère)
- Formaldéhyde à partir du méthanol:



2.1. Composés en C₁

- **Formaldéhyde** utilisé comme :
 - **Désinfectant et conservateur** (solutions aqueuses Formalin[®], Formol[®])
 - Résines à base d'urée (32%), de phénols (11%) et de mélamine (4%)
 - Synthèse industrielle du butynediol, isoprène, acide acrylique, etc.
- Aux USA, le HCHO est utilisé pour la **production d'éthylène glycol** selon le procédé mis au point par Du Pont:

- 1) Hydroxycarbonylation à 200-250 °C, 300-700 bar, H₂SO₄
- 2) Estérification avec CH₃OH
- 3) Hydrogénation



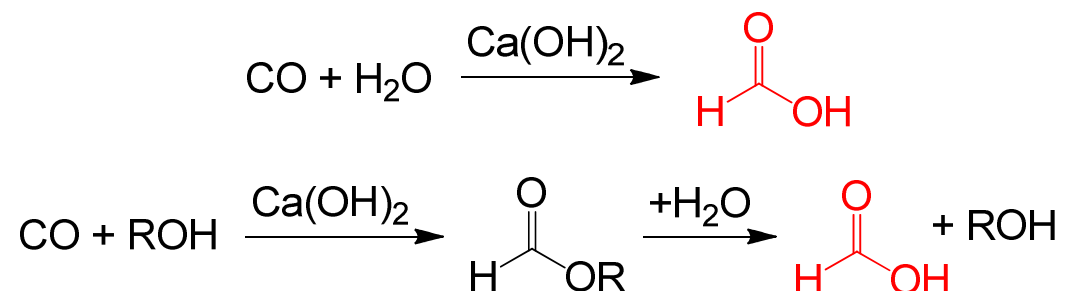
Eleuthère Irénée du Pont

- Les dernières étapes du procédé ont été arrêtées en 1960.

2.1. Composés en C₁

❖ Acide Formique

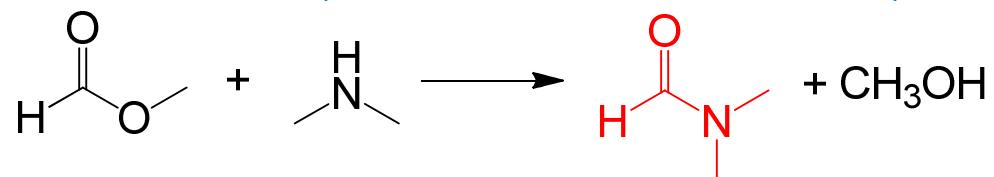
- Plus simple des acides carboxyliques (HCO₂H, acide fort)
- Présent dans les règnes végétal et animal
- Actuellement préparé par **synthèse directe**:



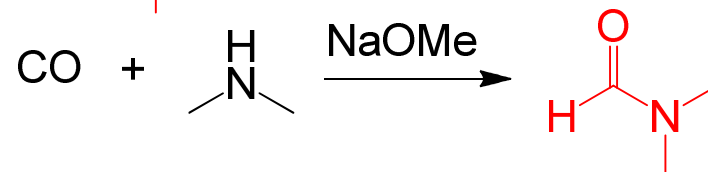
- Utilisé comme: agent de fermentation de l'acide lactique, acidifiant des teintures, désinfectant, sels de Na pour le cuir, synthèse de l'éthylène glycol et du propanoate de méthyle, **synthèse du DMF**

2.1. Composés en C₁

- Diméthylformamide (DMF) : solvant aprotique idéal en synthèse
- Un des rares solvants pour la préparation du polyacrylonitrile
- Obtention par l'ammonolyse du formiate de méthyle:



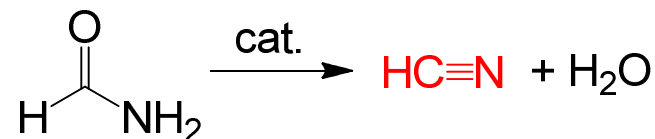
- Obtention directe à partir de CO:



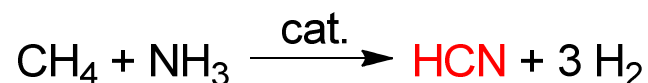
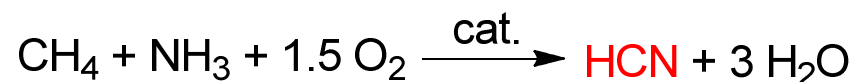
❖ Acide Cyanhydrique (HCN)

- Important motif de synthèse en chimie organique
- Méthodes de production (2)

1) Déshydratation du formamide

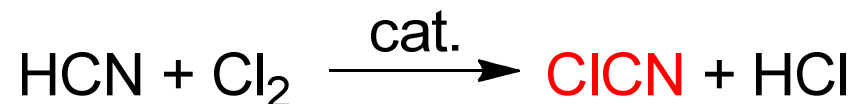


2) Oxydation ou déshydrogénation du méthane

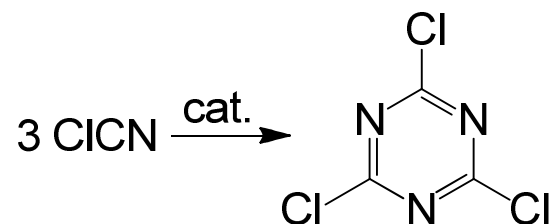


2.1. Composés en C₁

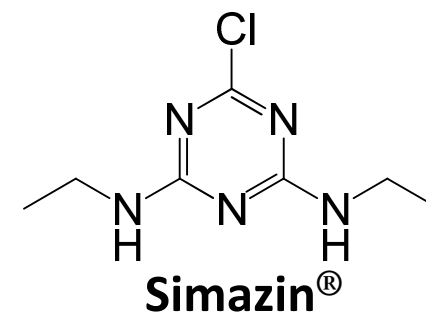
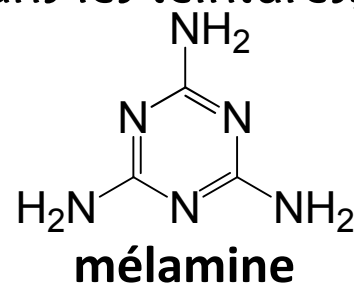
- HCN est utilisé dans l'industrie du méthacrylonitrile et de l'adiponitrile.
- Il sert également à la synthèse de la méthionine.
- Chlorure cyanurique (CICN) est un important dérivé du HCN:



- CICN est utilisé industriellement pour la fabrication de son trimère



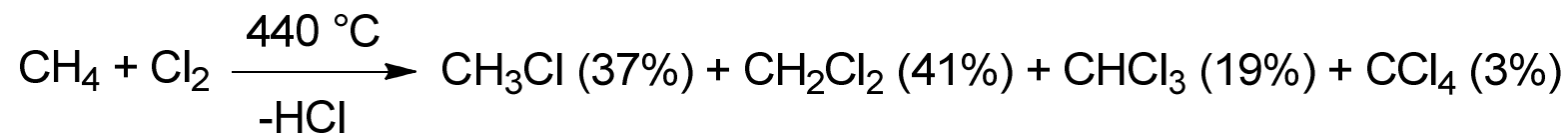
- Précurseur des herbicides issus de la 1,3,5-triazine (80% production mondiale)
- CICN est aussi utilisé comme fongicide, dans les teintures, et comme azurants optiques (mélamine)



2.1. Composés en C₁

❖ Dérivés halogénés

- **Chlore** et **fluor** tiennent une place prépondérante dans l'industrie des halogènes.
- Fabrication des différents chlorométhanés (CH₃Cl, CH₂Cl₂, CHCl₃, CCl₄) selon cette voie principale :
- Formation simultanée *via* i) une **chloration thermique** ou ii) **oxychloration catalytique** du méthane



2.1. Composés en C₁

- Chlorure de méthyle (CH₃Cl) peut être préparé avec le méthanol:



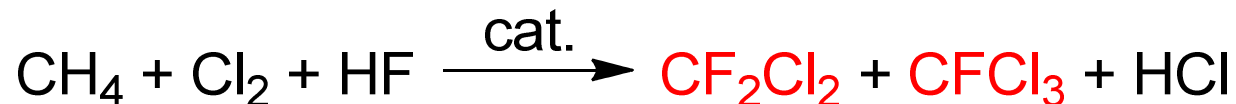
- Chlorométhanes sont utilisés comme solvants en chimie organique; ils sont sécuritaires en vertu de leur non-inflammabilité
- Préparation des CFC...

❖ Chlorofluorométhanes (CFC)

- Obtenus par substitution nucléophile, réaction catalytique (SbF₅) en phase gazeuse ou liquide à 100-150 C, 2-5 bar:



- Procédé Montedison exploité en Italie (1969), 1 étape à partir du CH₄:

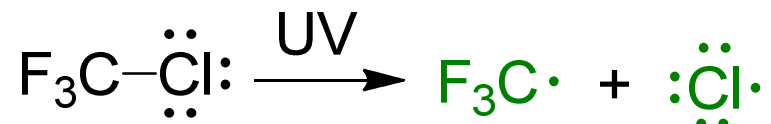


- Les CFC sont utilisés comme réfrigérants et propulseurs dans les aérosols (non-combustibles, non-toxiques, attaque l'ozone!)

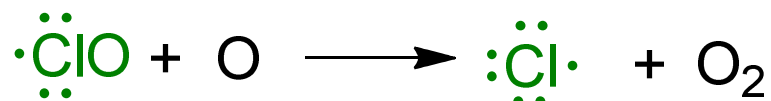
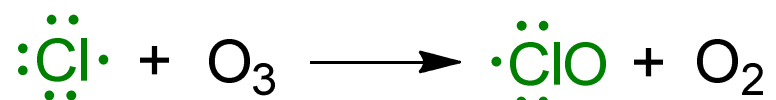
2.1. Composés en C₁

- Les CFC forment des radicaux en présence de rayons UV qui détruisent l'ozone atmosphérique

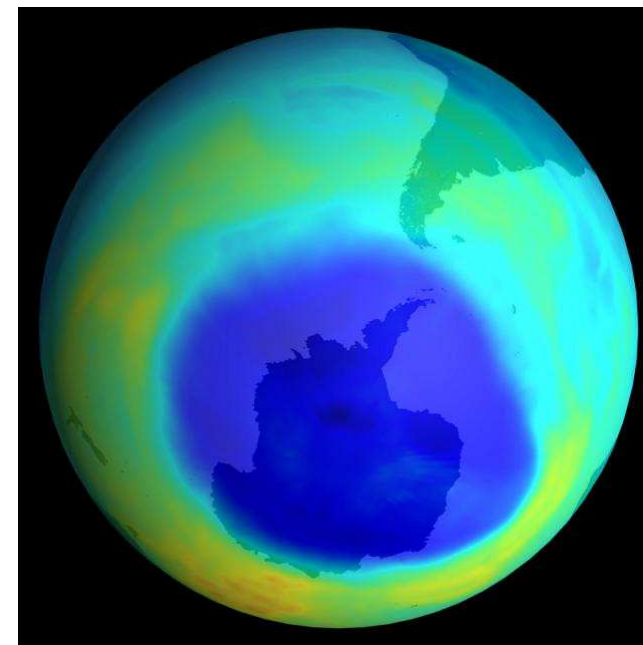
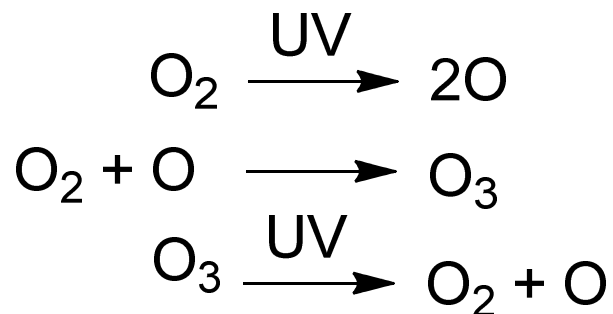
Etape d'amorçage



Etape de propagation

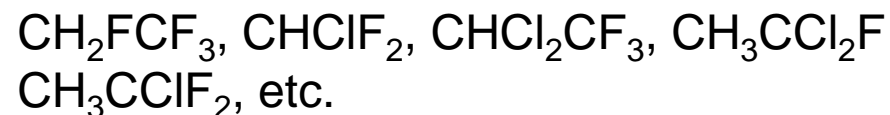


Interconversion de l'ozone en oxygène



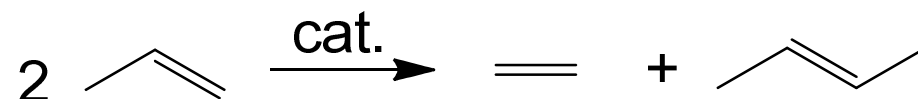
concentrations d'O₃ en
Antarctique en 1996

- Substituts des CFC:

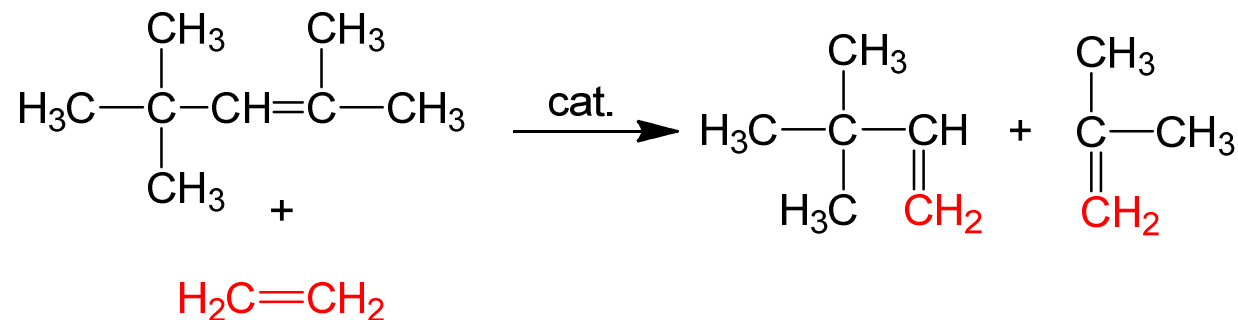


2.2. Métathèse des Oléfines

- Echange réversible des groupements alkylidènes entre deux oléfines catalysé par un métal de transition.
- Exemple le plus simple:

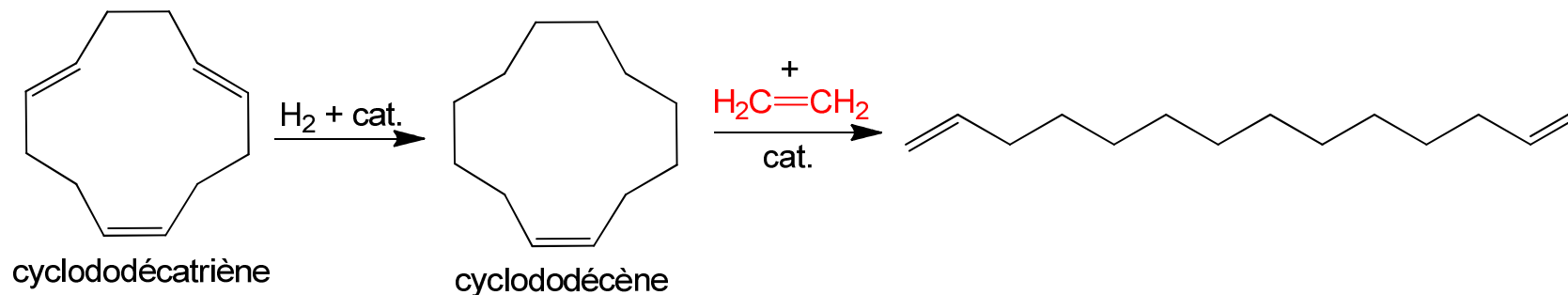


- Industriellement, la réaction de métathèse permet d'accroître la flexibilité des procédés de synthèse des oléfines.
- **Procédé Phillips**: fabrication du néohexène par action de l'éthylène sur le diisobutène



2.2. Métathèse des Oléfines

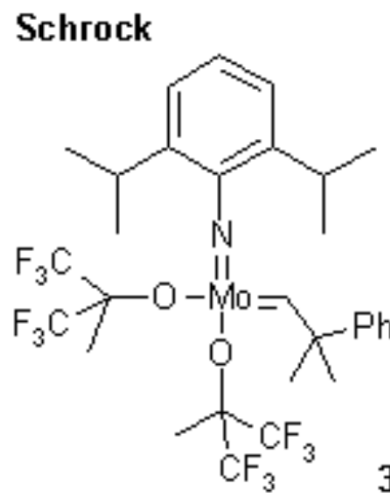
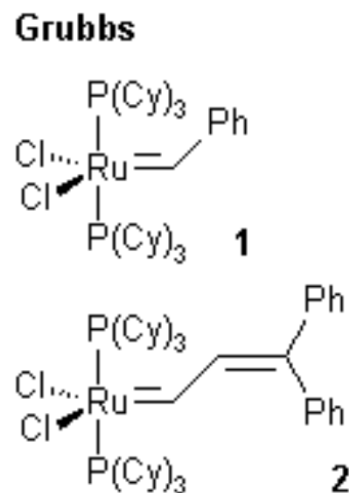
- Procédé Shell: synthèse des α,ω -diènes par réaction de l'éthylène sur les cyclooléfines



- Catalyseurs utilisés pour la métathèse:



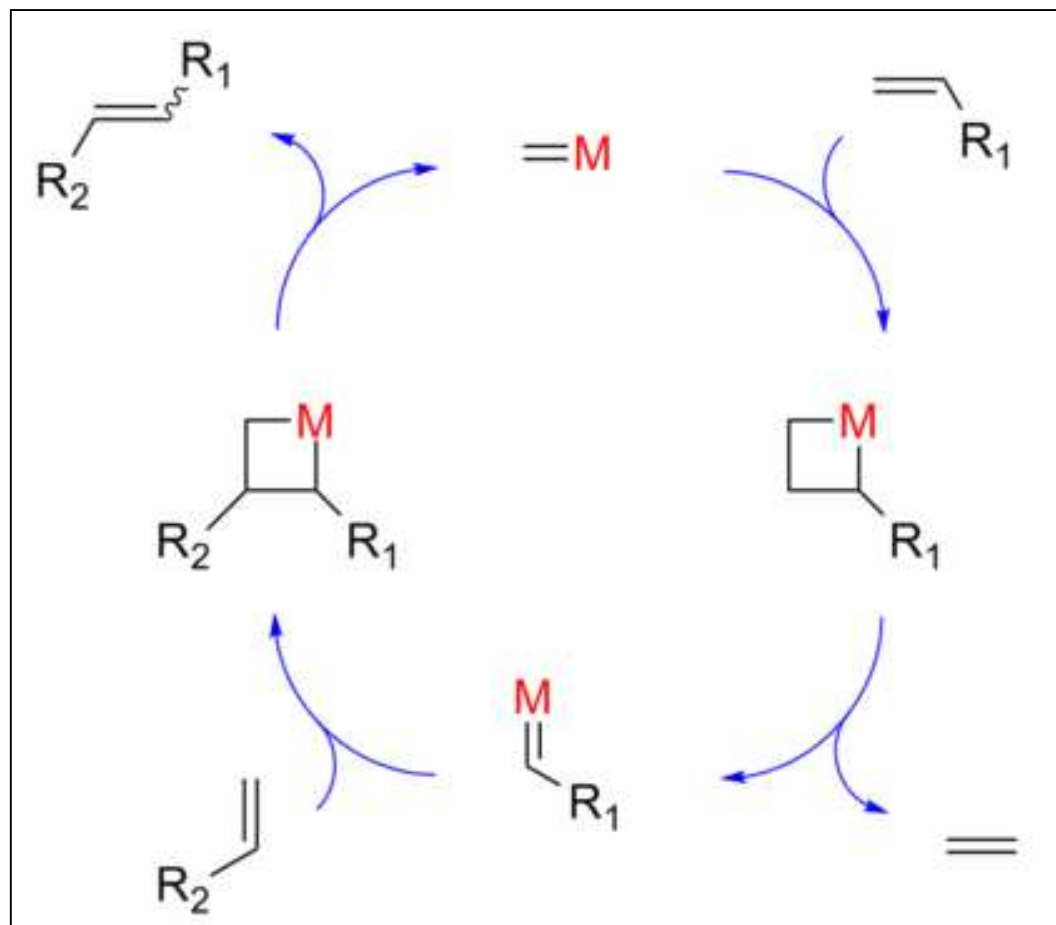
Robert Grubbs
(prix Nobel 2005)



Richard Schrock
(prix Nobel 2005)

2.2. Métathèse des Oléfines

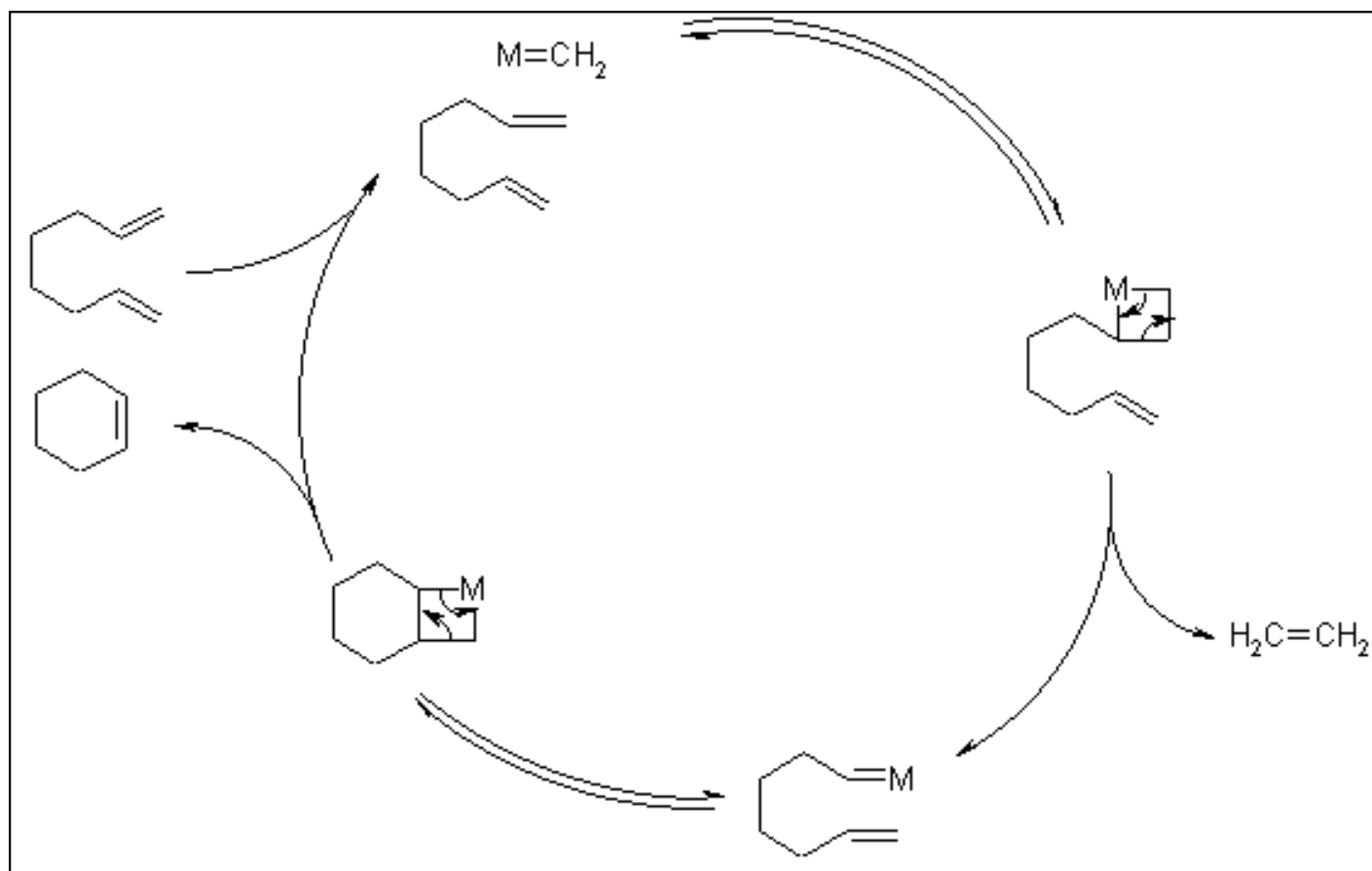
- Mécanisme de la « métathèse des alcènes »



CYCLE CATALYTIQUE

2.2. Métathèse des Oléfines

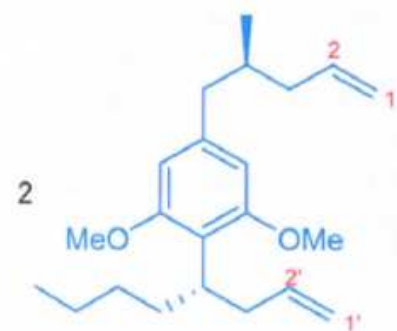
- Mécanisme de la « **ring-closing metathesis** » des alcènes



CYCLE CATALYTIQUE

Métathèse en Synthèse Totale

- Groupe de A. B. Smith lors de la synthèse de la (-)-cylindrocyclophane F
- Processus de dimérisation de deux unités phénoliques



1. RCM catalyst, benzene or DCM,
(48-72%)

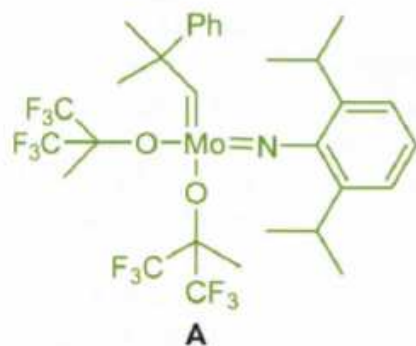
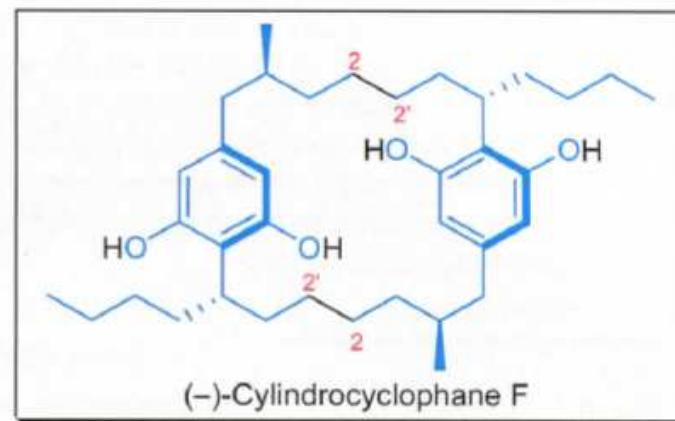
A (30 mol%), C₆H₆, 2h, 20 °C (72%)

B (15 mol%), DCM, 75h, 20 °C (61%)

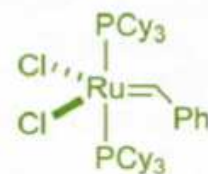
C (15 mol%), DCM, 4h, 40 °C (48%)

2. H₂ / Pd(C) (quantitative)

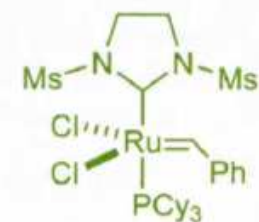
3. BBr₃, DCM (84% for 2 steps)



Schrock's catalyst



Grubb's catalyst

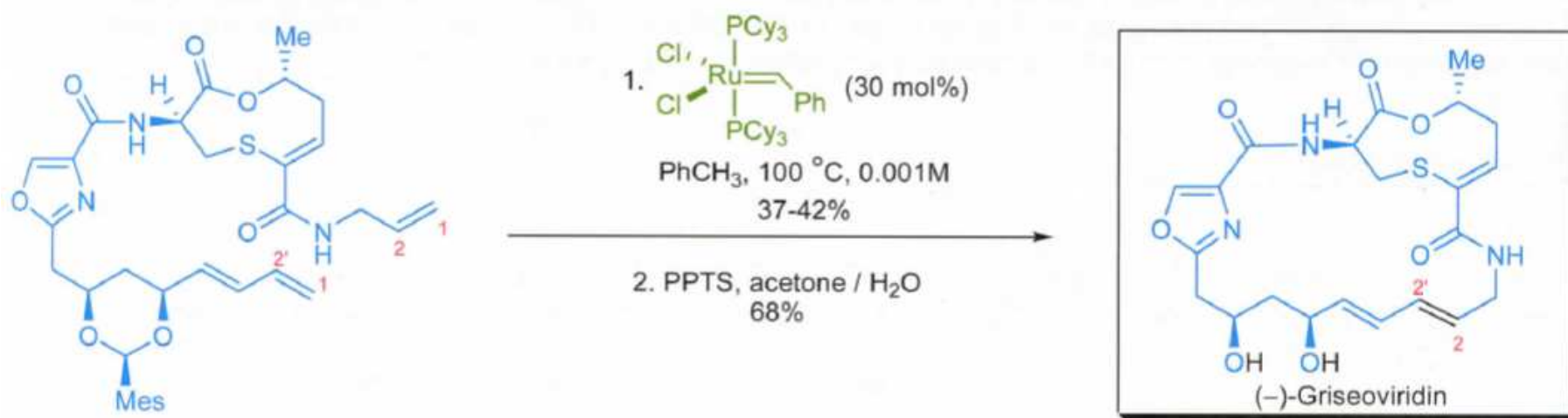


Grubb's modified
perhydroimidazolidine
catalyst

Smith, A. B. *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5925-5937.

« Ring-Closing Metathesis » en Synthèse Totale

- Synthèse de la (-)-griseoviridin, antibiotique de la famille des streptogramines isolés d'un micro-organismes du genre *Streptomyces*.
- Composés actifs contre les bactéries résistantes à la vancomycine.
- Formation hautement stéréosélective d'un macrocycle à 23 membres



Dvorak, C. A. *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 1664-1666.

2.3. Chimie de l'Acétylène

- L'acétylène ($\text{HC}\equiv\text{CH}$) est produit selon 2 procédés majeurs dans l'industrie:

1) Production à partir du carbure de calcium



* Le CaC_2 est produit par la réaction entre la chaux vive (CaO) et le coke à $2200\text{-}2300\text{ }^\circ\text{C}$

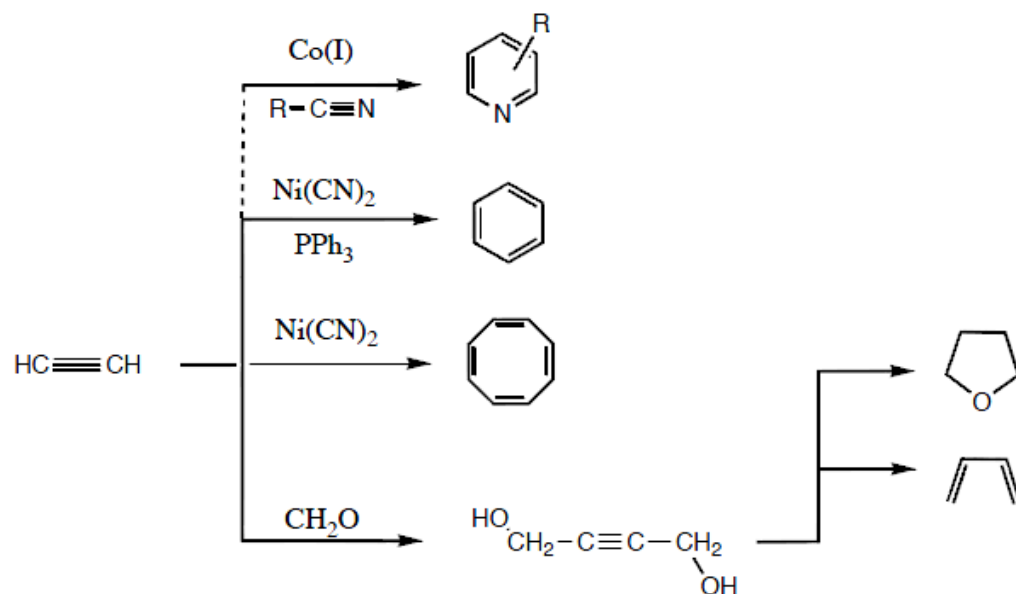
2) Production par thermolyse du gaz naturel, du naphta et/ou du pétrole

Ex.: Procédé BASF de craquage du méthane



2.3. Chimie de l'Acétylène

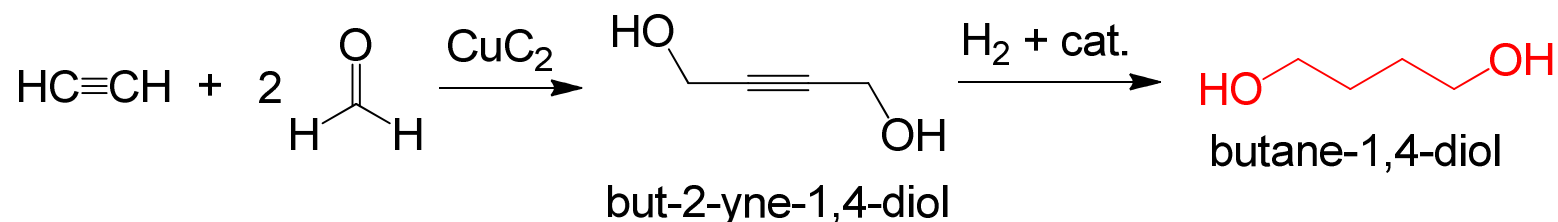
- L'acétylène est utilisé comme « **building block** » par l'industrie chimique pour produire: chlorure de vinyle, butane-1,4-diol, acétate de vinyle, etc.
- Toutefois, en raison de son potentiel explosif, « **l'arbre produit de l'acétylène a été remplacé par l'arbre produit des oléfines** »
- Les **oléfines** sont: i) moins chères; ii) produites en grandes quantités; iii) transportables par canalisations; iv) plus sûres; v) moins réactives
- La « Chimie Reppe »: **Tout produire à partir de HC≡CH !!!**



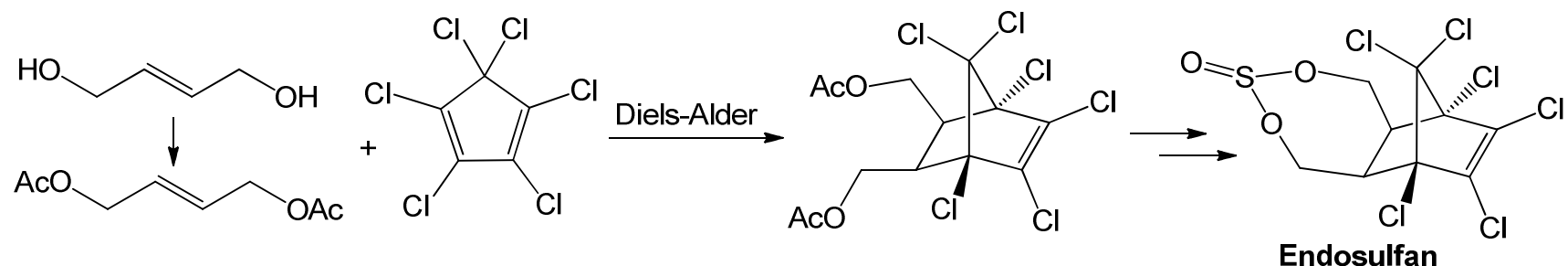
Walter Julius Reppe

2.3. Chimie de l'Acétylène

- L'acétylène est encore un substrat rentable pour la **synthèse du butane-1,4-diol**
- L'intermédiaire but-2-yne-1,4-diol est obtenu par traitement avec HCHO
- Le produit est ensuite hydrogéné pour conduire au **butane-1,4-diol**



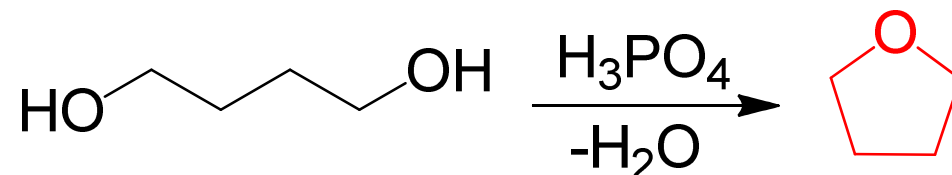
- Sous des conditions précises, l'hydrogénation peut s'arrêter au stade du **but-2-ène-1,4-diol**, composé trifonctionnalisé très intéressant pour l'industrie
- Le but-2-ène-1,4-diol est précurseur de l'insecticide Endosulfan



2.3. Chimie de l'Acétylène

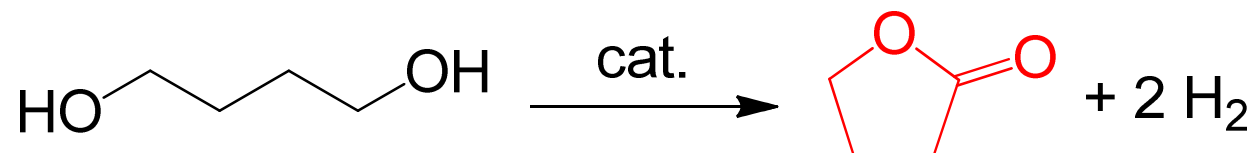
- Autres utilisations potentielles du **butane-1,4-diol**:

1) Synthèse du **tétrahydrofurane** (THF) par déshydratation



- THF est employé dans les polymères (70%) et comme solvant (25%)

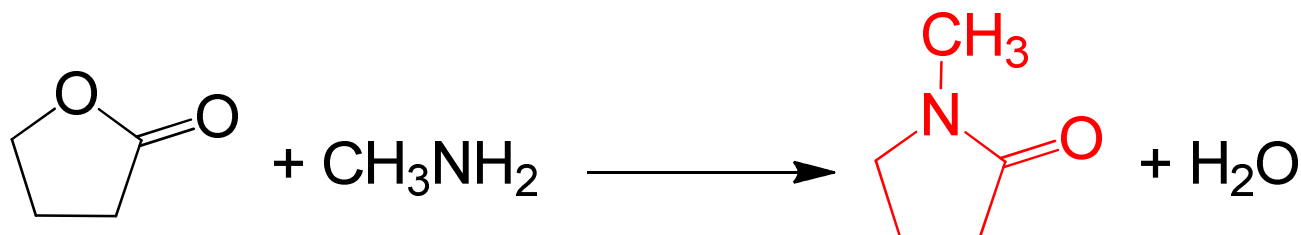
2) Synthèse de la **γ -butyrolactone** par déshydrogénation cyclisante



- Cat. = K₂Cr₂O₇ ou KMnO₄ ou H₂O_{2(aq.)}, etc.
- Cette molécule est utilisée comme solvant, intermédiaire pour les herbicides et dans l'industrie pharmaceutique

2.3. Chimie de l'Acétylène

- La γ -butyrolactone est un précurseur de la *N*-méthylpyrrolidinone (NMP), un autre solvant important industriellement:

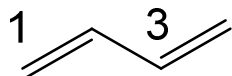


- La NMP sert à l'extraction de l'acétylène et du butadiène, comme solvant dans la fabrication du sulfure de polyphénylène et comme substitut des chlorofluorocarbones.
- Malgré l'intérêt d'utiliser un composé inorganique comme molécule de base (CaC_2), la technologie de l'acétylène a été progressivement remplacée par l'éthylène et/ou les produits en C_1 en raison de sa grande dangerosité:

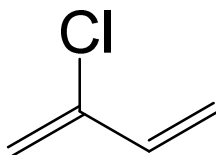
- explosif sous pression <5 atm -
- sels explosifs avec les métaux lourds -

2.4. 1,3-Diènes

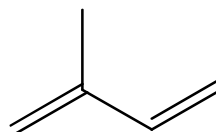
- Diènes conjugués aux positions 1 et 3 ont une **réelle importance en industrie**
- **Réactivité nettement supérieure** à leurs homologues non-conjugués
- Dans l'industrie les 1,3-diènes les plus importants sont:



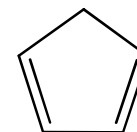
butadiène



chloroprène



isoprène



cyclopentadiène

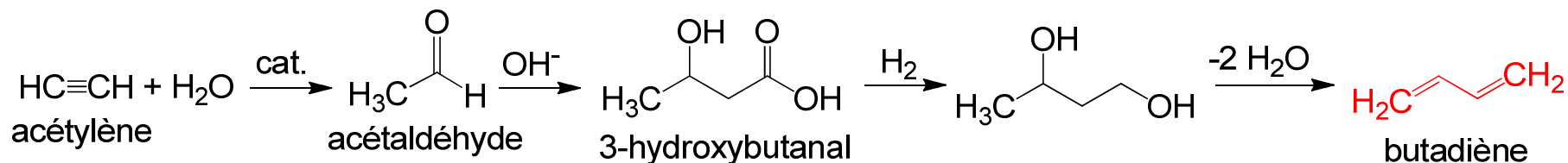
❖ Butadiène

- **Le plus important** des diènes C₄/C₅ au plan industriel
- Utilisation comme **monomère et co-monomère** pour les élastomères, thermoplastiques et dispersions, couplé à **très bonne disponibilité**

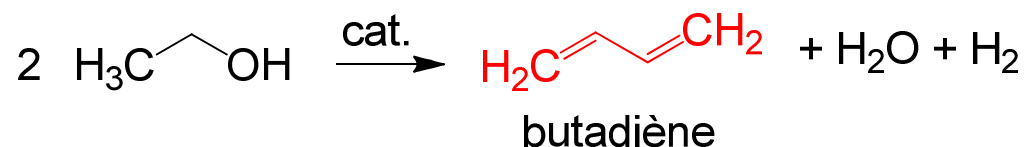
2.4. 1,3-Diènes

- Synthèses classiques du butadiène

1) Procédé en 4 étapes de l'ex-Allemagne de l'Est, i) hydratation de l'acétylène; ii) aldolisation; iii) réduction; iv) déshydratation



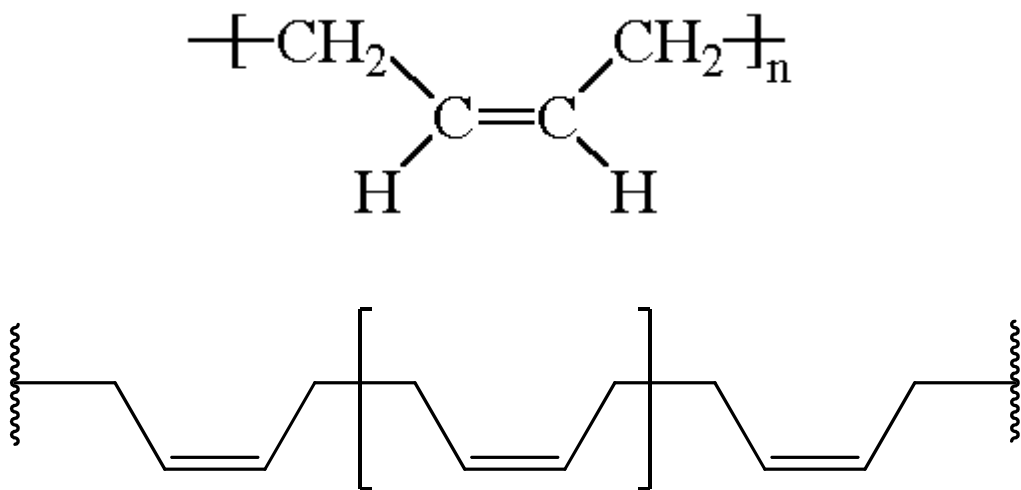
2) Procédé Lebedew (ex-URSS, Pologne, Brésil), déshydratation et dimérisation de l'éthanol (370-390 °C, cat. = MgO/SiO₂)



- Aujourd'hui, le butadiène est obtenu principalement par coupe C₄ de craquage du naphta et distillation (opération rentable)

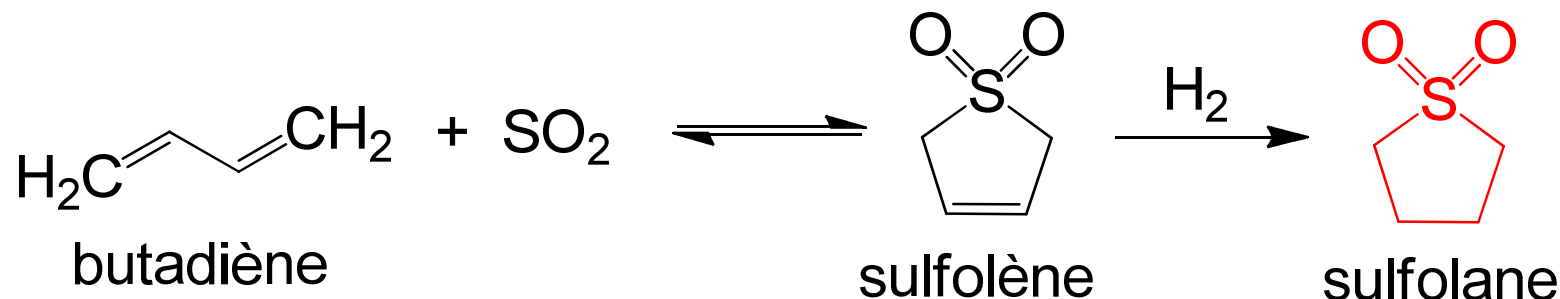
2.4. 1,3-Diènes

- Utilisations principales du butadiène: polybutadiène ou co-polymère qui sont des « **caoutchoucs synthétiques** » de grande qualité
- En fonction de leurs structures, divers types de caoutchouc peuvent être obtenus avec pour propriétés:
élasticité, résistance à l'abrasion, à l'usure, au froid, à la chaleur, stabilité vis-à-vis de l'oxydation, du vieillissement, des solvants



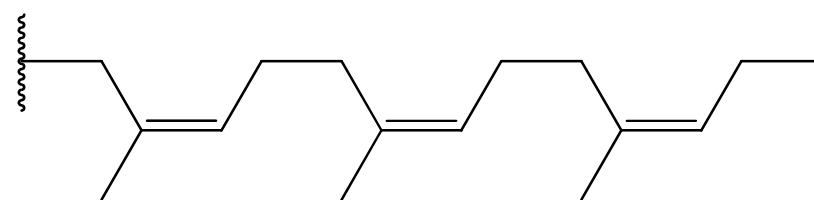
2.4. 1,3-Diènes

- Le butadiène réagit avec le SO_2 par **addition 1,4-réversible** pour former le sulfolène qui après hydrogénation donne le **sulfolane** (Shell et Phillips)



- Le sulfolane est un **solvant industriel aprotique de grande stabilité** utilisé pour:
 - *Distillation extractive des aromatiques*
 - *Purification des gaz acides*

❖ Isoprène

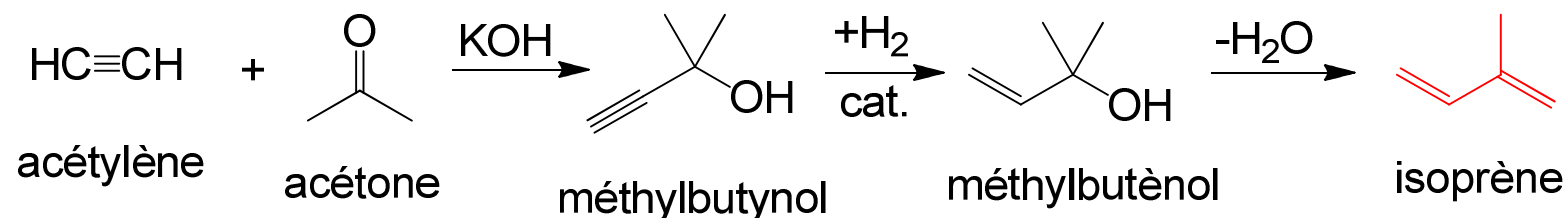


- Découverte de la **polymérisation stéréosélective** de l'isoprène générant du 1,4-*cis*-polyisopropène, **similaire au caoutchouc naturel**
- Obtenu des coupes C_5 du craquage du naphta ou par synthèse

2.4. 1,3-Diènes

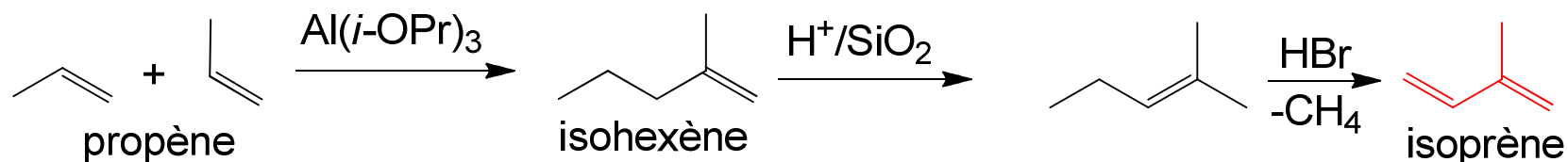
- Voies de synthèse de l'isoprène

1) Addition d'acétone à l'acétylène suivie d'une hydrogénation et déshydratation



- Fonctionné en Italie jusqu'en 1982

2) Dimérisation du propène en isohexène puis déméthanation



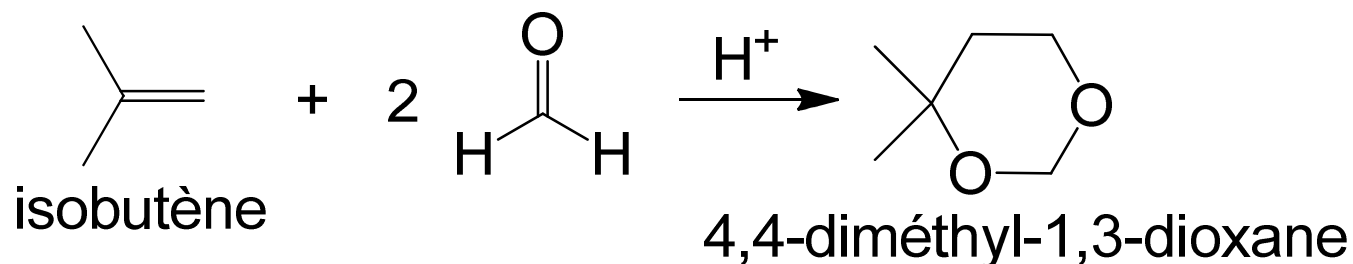
- Procédé Goodyear-Scientific Design, rendement de 50%

- Arrêté pour raisons économiques

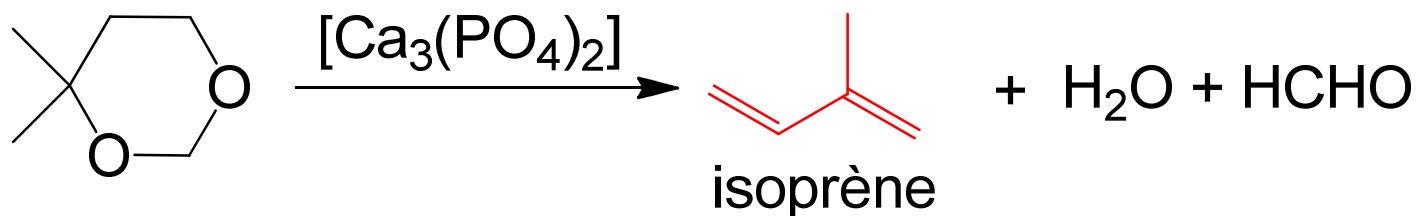
2.4. 1,3-Diènes

3) Double addition de HCHO à l'isobutène puis déshydratation et élimination

a) « Réaction de Prins »



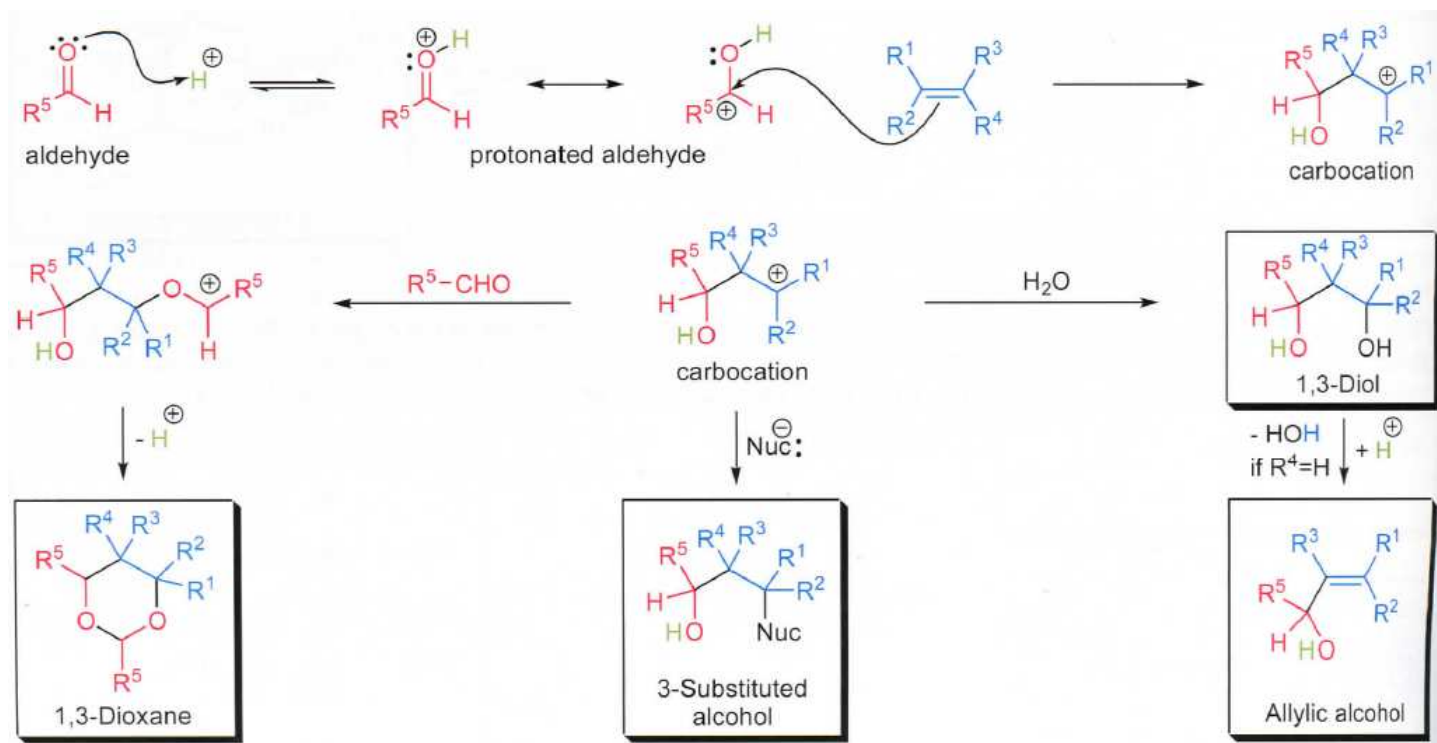
b) Décomposition du dioxane



- Voie exploitée par Bayer, IFP, Marathon Oil, Kuraray et ex-URSS
- Rendement de 77% à partir de l'isobutène

2.4. 1,3-Diènes

- Mécanisme de la « réaction de Prins »

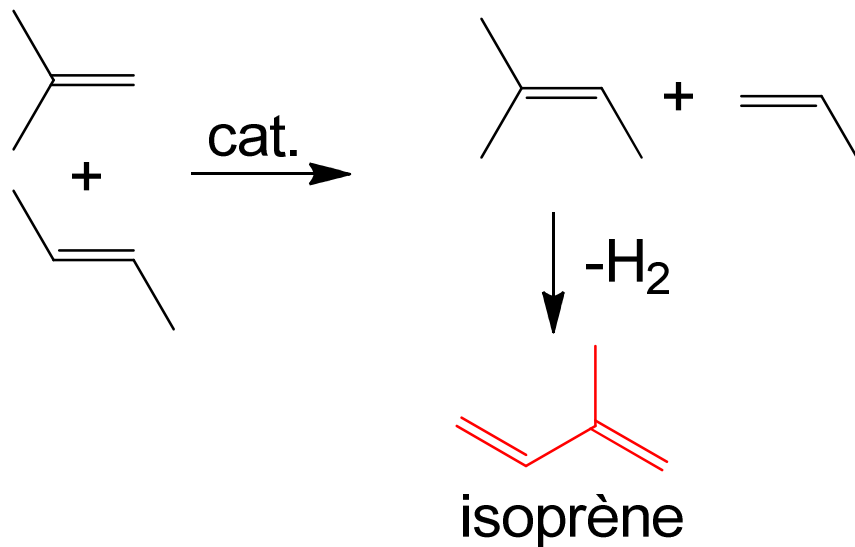


Henrick J. Prins
(1820-1879)

- Selon les conditions réactionnelles, un large éventail de produits peuvent être formés: 1,3-dioxane, alcools substitués, alcools allyliques, 1,3-diols,...

2.4. 1,3-Diènes

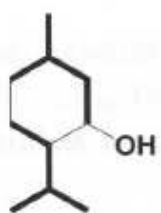
4) Métathèse de l'isobutène et du but-2-ène



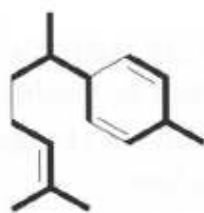
- Procédé développé par Philips Petroleum non-exploité industriellement, mais très intéressant
- L'isoprène est principalement utilisé pour la *synthèse du caoutchouc 1,4-cis-polyisoprène*

Les Unités Isoprènes Naturelles

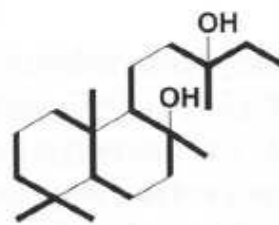
- Monomère essentiel chez les organismes vivants pour la biosynthèse des terpènes (mono-, di-, sesqui-, tri-, tétraterpènes)



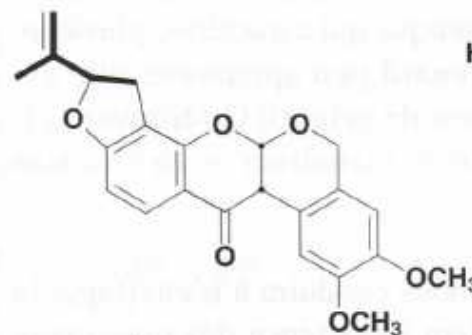
menthol



zingibérène



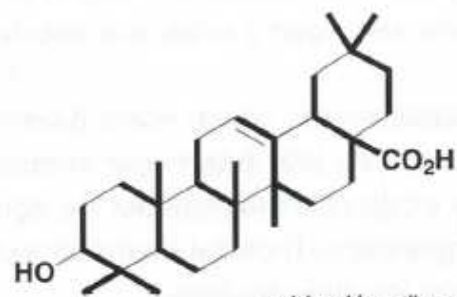
sclaréol



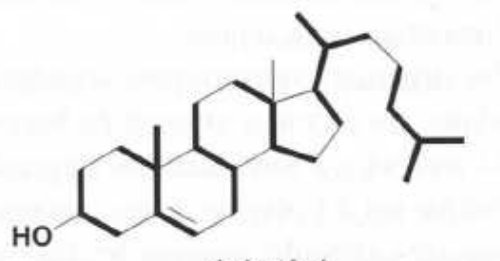
roténone



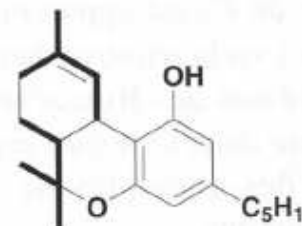
acide lysergique



acide oléanolique



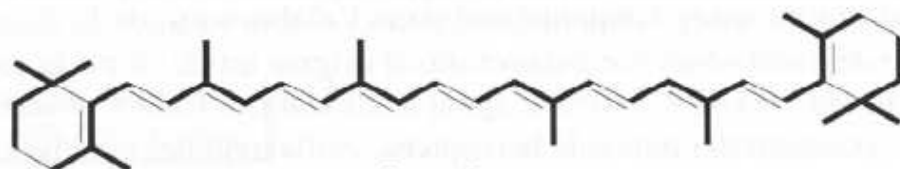
cholestérol
(élimination et migration de méthyles)



tétrahydrocannabinol



lophocéréine

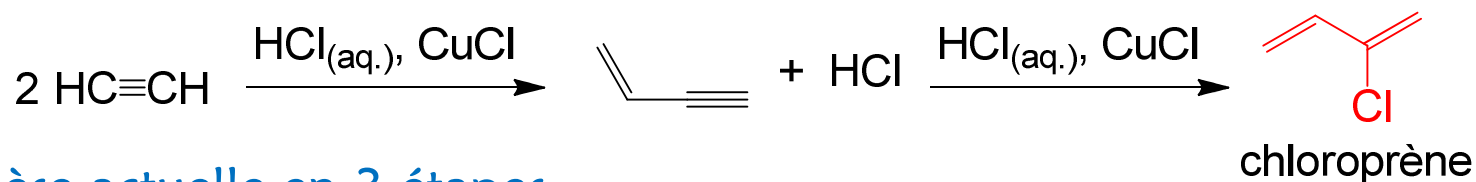


β-carotène

2.4. 1,3-Diènes

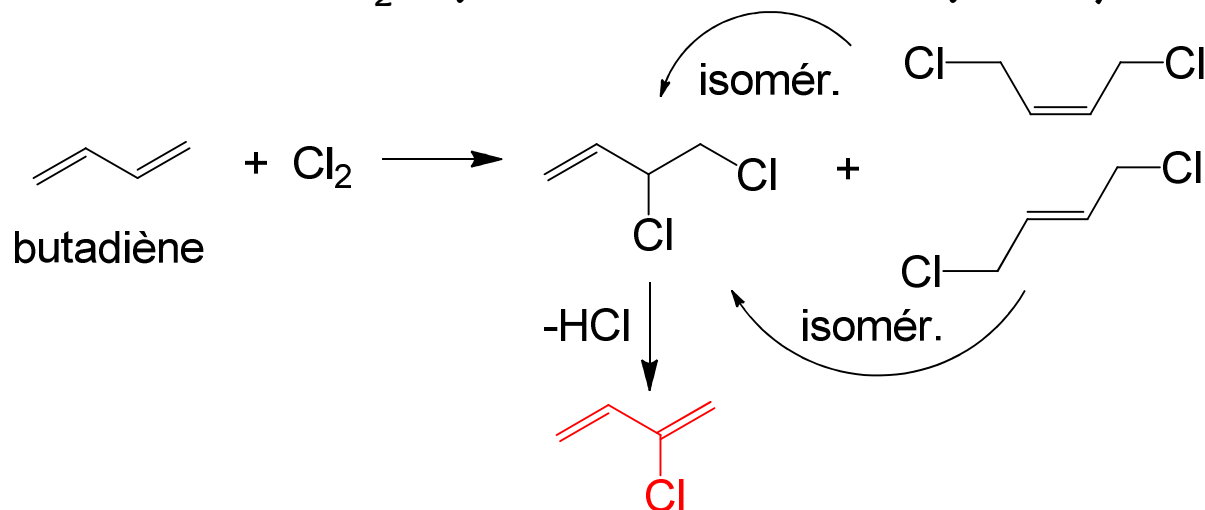
❖ Chloroprène

- Utilisé principalement pour l'élaboration du **caoutchouc synthétique** (Néoprène[®], Baypren[®])
- Ancienne synthèse du chloroprène (2 étapes)
a) Dimérisation de l'acétylène; b) Addition de HCl



- Synthèse actuelle en 3 étapes

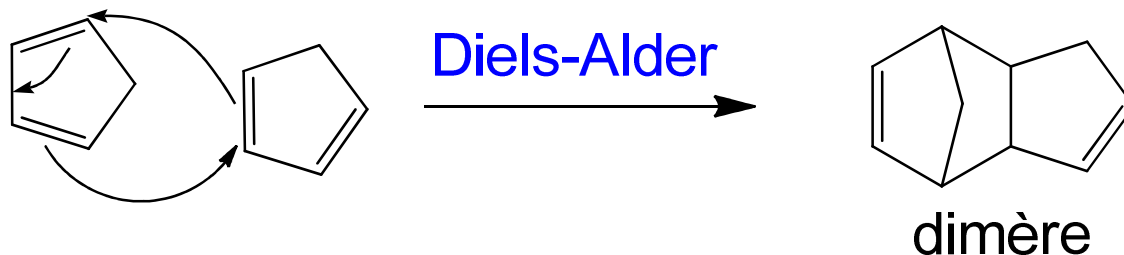
- a) Addition radicalaire de Cl₂; b) isomérisation cat.; c) déshydrochloration



2.4. 1,3-Diènes

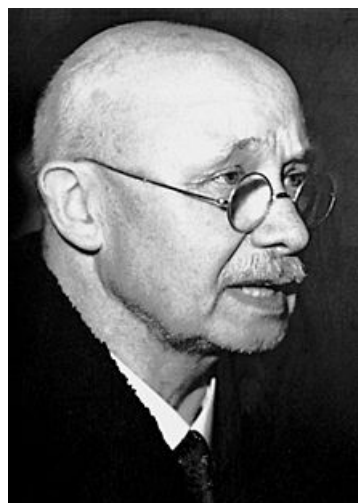
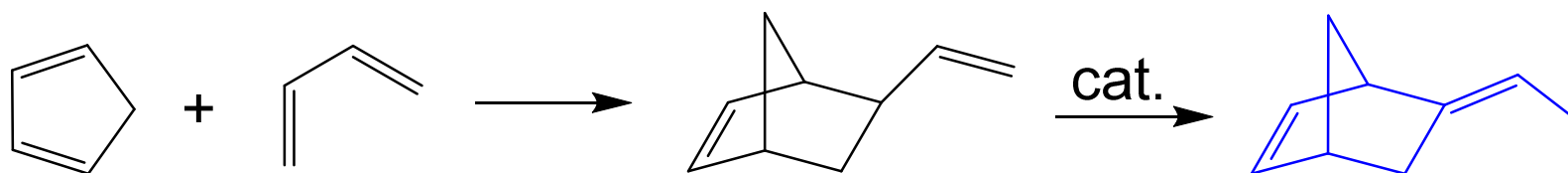
❖ Cyclopentadiène

- Un autre 1,3-diène d'intérêt industriel obtenu du goudron de houille ou de la coupe en C₅ du naphta
- La coupe en C₅ s'effectue entre 140-150 °C sous pression élevée entraînant la dimérisation du cyclopentadiène par une réaction de Diels-Alder
- L'obtention du monomère se fait par décomposition thermique à 300 °C (rendement 80-85%)
- Transporté et stocké sous forme dimérique:



2.4. 1,3-Diènes

- Le **cyclopentadiène** est utilisé dans la fabrication des **résines** et de **polymères**
- Mis en œuvre dans des **cycloadditions [4 + 2]** de **Diels-Alder**
- Exemple: **Synthèse du 5-éthylidènenorbornène** (2 étapes)



Otto Paul Hermann Diels
(Prix Nobel de Chimie en 1950)



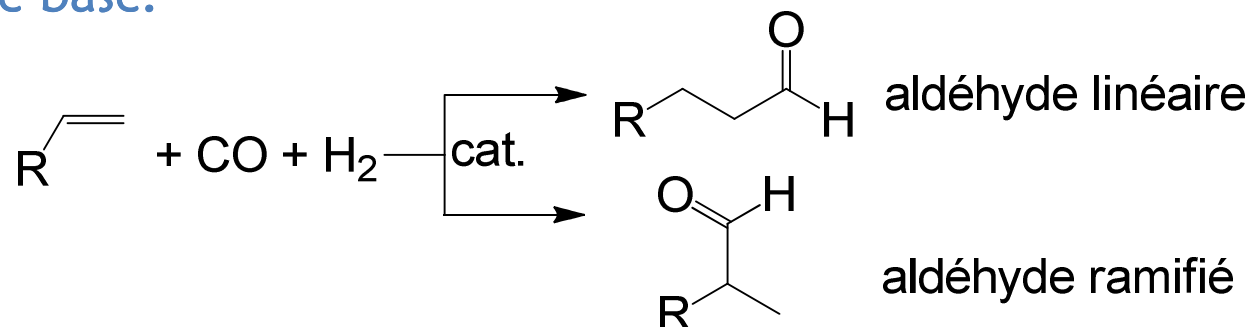
Kurt Alder
(Prix Nobel de Chimie en 1950)

2.5. Synthèses impliquant le CO

❖ Hydroformylation

- Procédé industriel de fabrication des aldéhydes à partir d'oléfines, de monoxyde de carbone et d'hydrogène

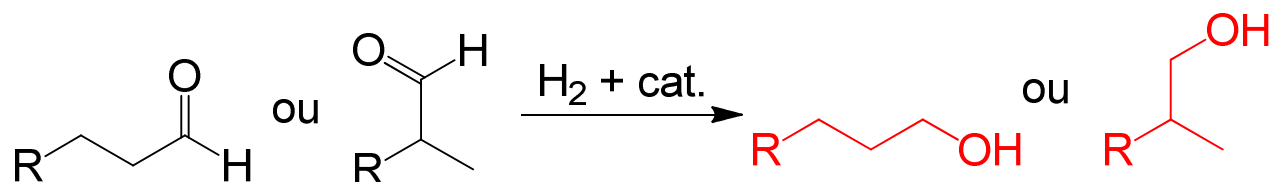
Mécanisme de base:



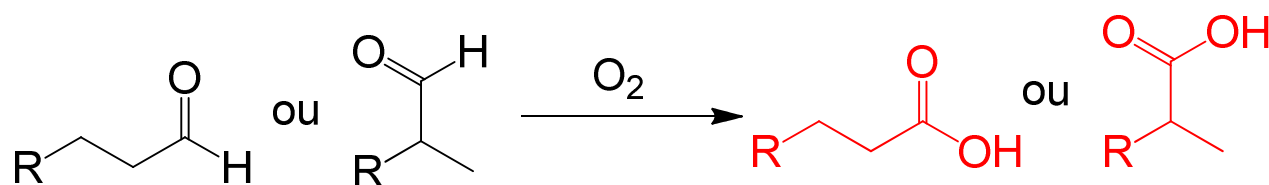
- Excepté le propanal, tous les alcènes donnent des **isomères de position**
- Différents types de **catalyseurs** sont utilisés à base de **Co, Rh ou Ru**.
- Leur réactivité et sélectivité sont liées à la nature de leurs ligands, amines ou phosphines

2.5. Synthèses impliquant le CO

- **Hydroformylation** est couramment appelé « réaction oxo »
- Tous les aldéhydes et composés dérivés sont appelés « produits oxo »
- **Alcools « oxo »: hydrogénation catalytique des aldéhydes « oxo »**
(catalyse au Ni ou au Cu)



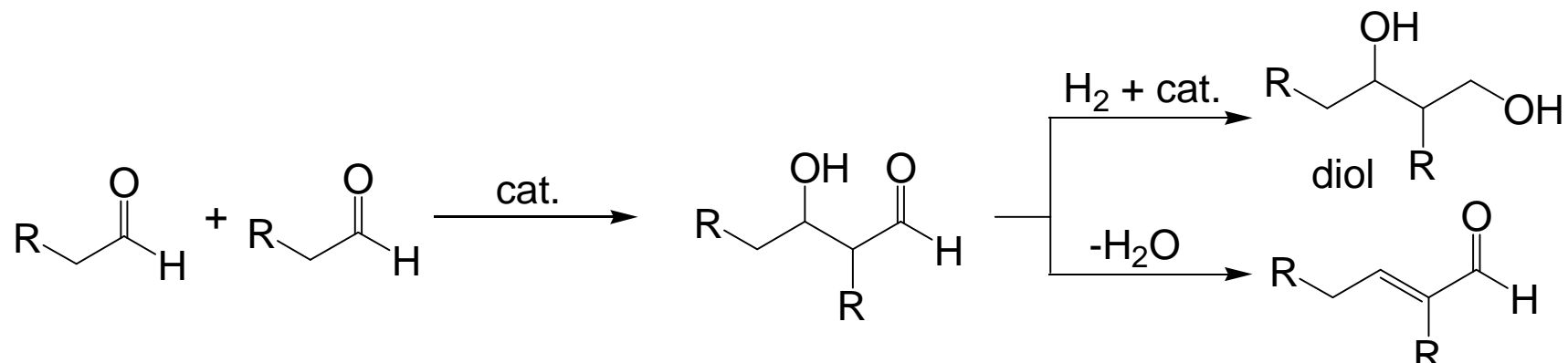
- **Acides carboxyliques « oxo »: oxydation des aldéhydes « oxo » par l'air (O_2)**



- Utilisation des $R-CO_2H$ « oxo »: solvants, plastifiants, synthèse de polymères

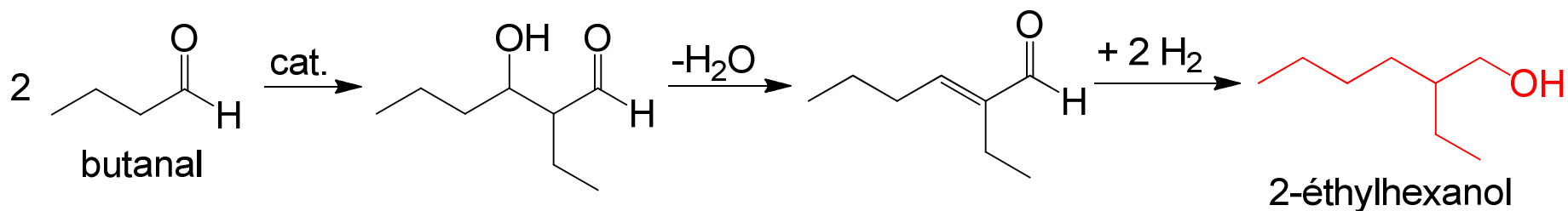
2.5. Synthèses impliquant le CO

- Aldolisation des aldéhydes « oxo »
(catalyse basique en phase liquide, *i.e.* NaOH ou résines échangeuses d'ions)



- Produits peuvent être hydrogénés et/ou déshydratés

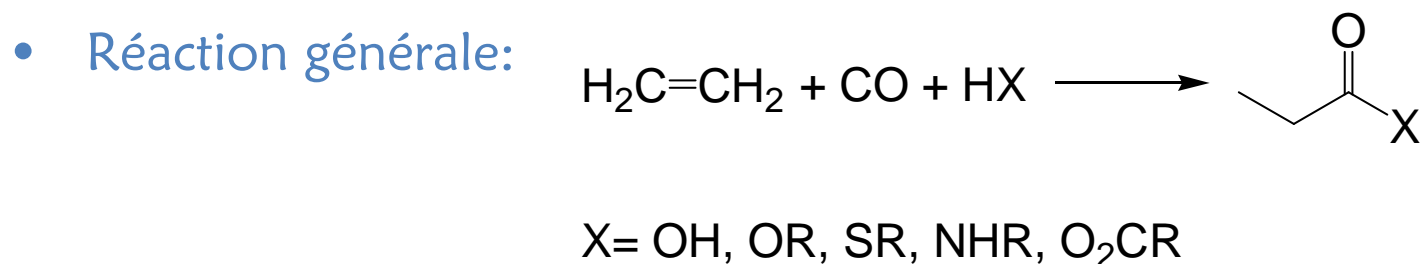
Ex.: Synthèse du 2-éthylhexanol



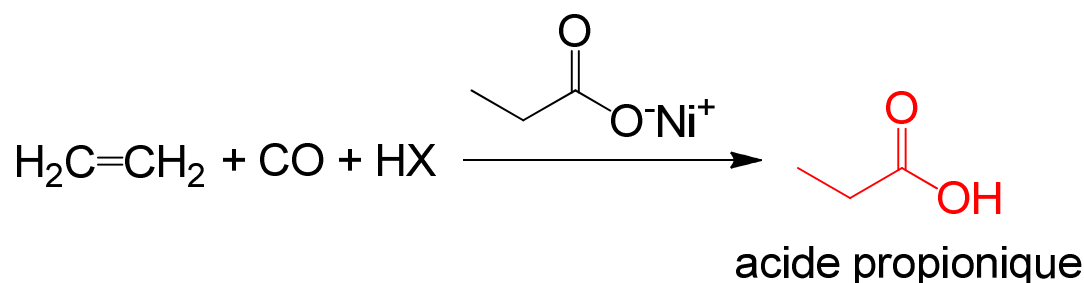
2.5. Synthèses impliquant le CO

❖ Carbonylation de Reppe

- Réaction entre un alcène, le CO et des Nu: en présence de métaux carbonyles (Ni, Co, Fe, Rh, Ru, Pd) conduit aux acides carboxyliques et leur dérivés



- Application industrielle: **synthèse de l'acide propionique**



Walter Julius Reppe

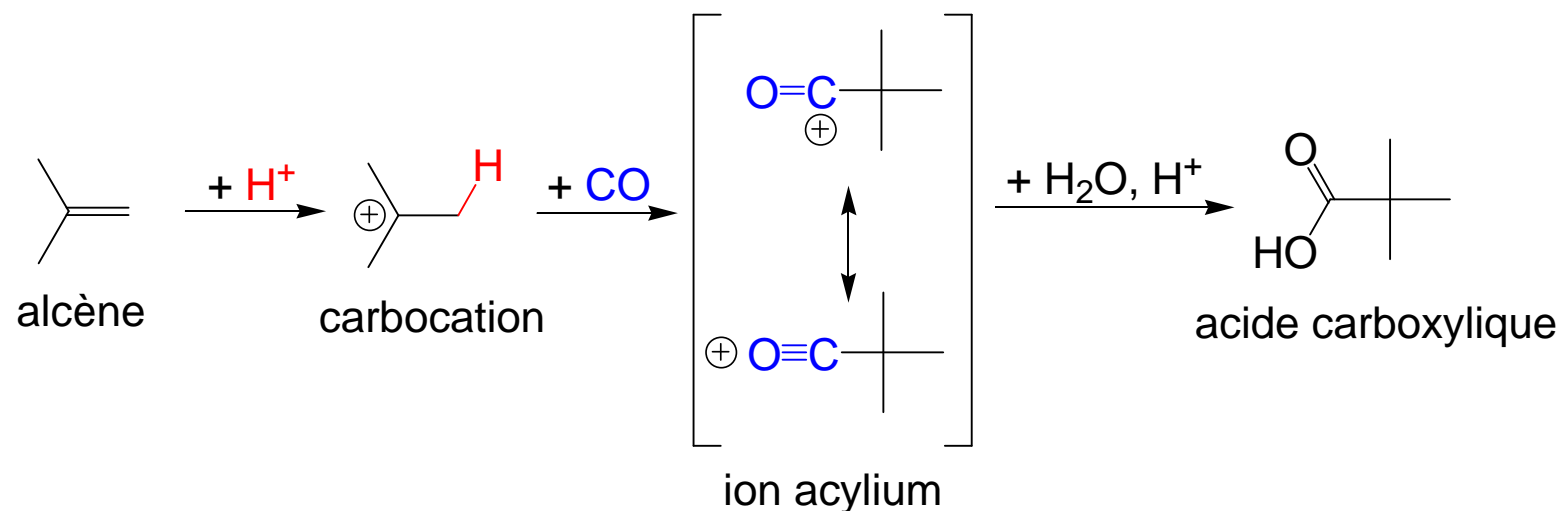
- **Acide propionique** utilisé comme conservateur alimentaire (sels), solvant ou plastifiant (esters), polymères, substrats pour herbicides

2.5. Synthèses impliquant le CO

❖ Carbonylation de Koch

- Réaction de « Koch-Haaf »: **synthèse d'acide carboxyliques tertiaires à partir d'alcènes en catalyse acide** (H_2SO_4 , HF, H_3PO_4 ou associés avec BF_3 ou SbF_5)
- **Formation d'un C^+** = possibilité de réarrangement de Wagner-Meerwein

Mécanisme de la réaction:



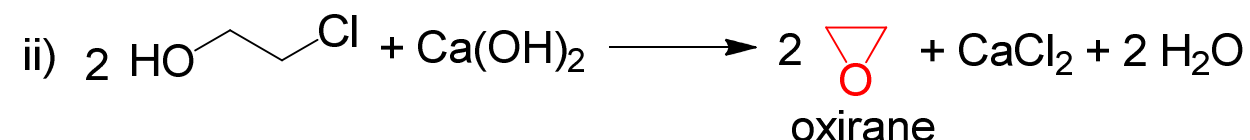
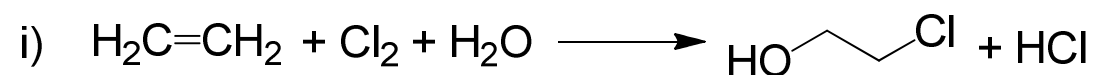
- Procédé Koch-Haaf exploité par Shell, Exxon, Du Pont, Kuhlmann, ...

2.6. Produits d'oxydation de l'éthylène

❖ Oxyde d'éthylène (oxirane)

- Croissance fulgurante depuis sa découverte en 1859 par C. A. Wurtz
- Deux voies de synthèse de l'oxirane:

1) Voie chlorhydrique (2 étapes)



- Causes de l'abandon de la route chlorhydrique:
 - i) consommation élevée en chlore
 - ii) charge importante en sels
 - iii) présence de sous-produits

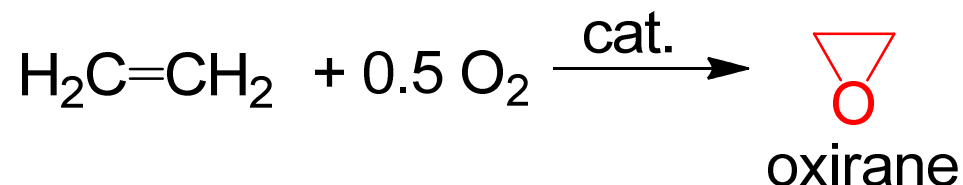


Charles-Aldoph Wurtz
(chimiste alsacien)

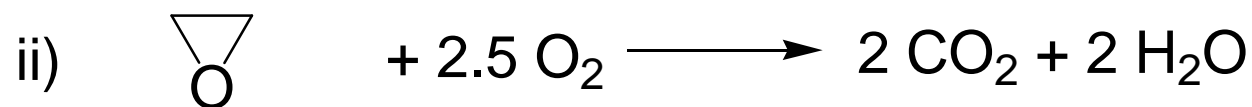
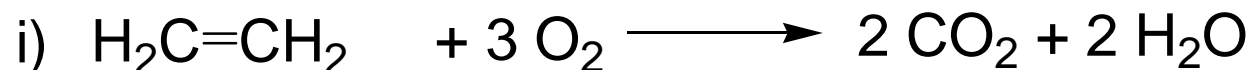
2.6. Produits d'oxydation de l'éthylène

2) Oxydation directe de l'oxirane

- Réaction en phase gaz d'éthylène, d'air ou d'oxygène sur catalyseurs d'Ag



- Deux réaction secondaires très exothermiques peuvent se produire:



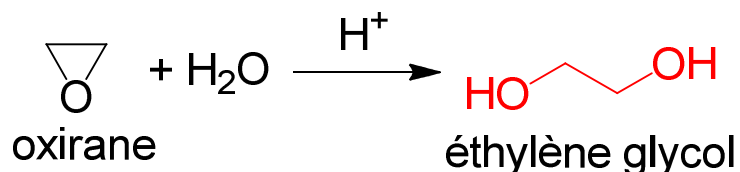
- La corrélation entre la formation sélective de l'oxirane et la combustion non-sélective est due à des **modes différents d'activation de l'O₂**

2.6. Produits d'oxydation de l'éthylène

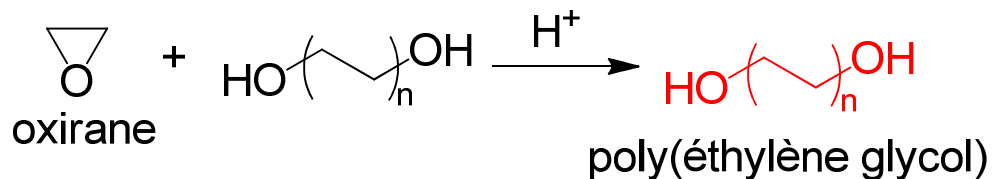
- Produits dérivés de l'oxyde d'éthylène
- Utilisation réduite en tant que tel: dilué avec CO₂ ou CF₂Cl₂ comme insecticide, pour la stérilisation ou inhibiteur de fermentation

❖ Éthylène glycol et termes supérieurs

- 40-60% de l'utilisation d'oxirane
- Préparé par addition d'eau (en excès) sur l'oxirane



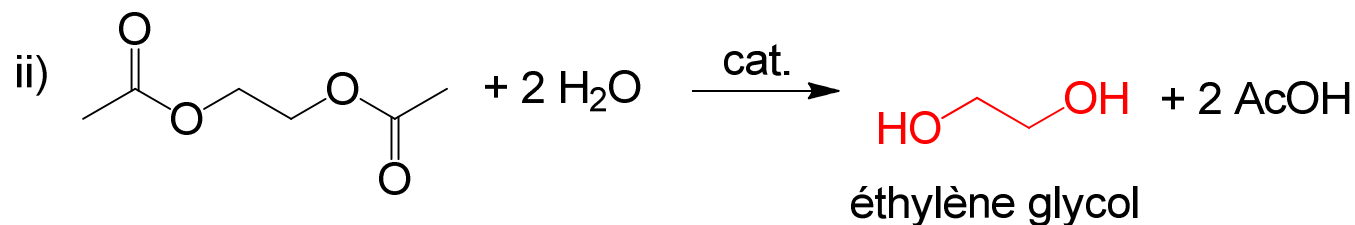
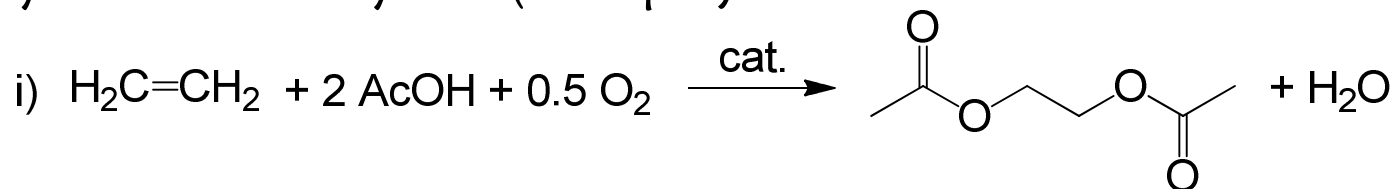
- Addition d'alcools permet l'obtention de poly(éthylène glycol)



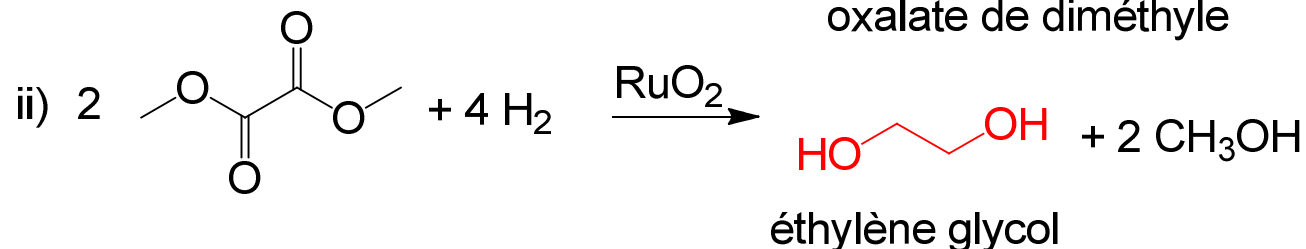
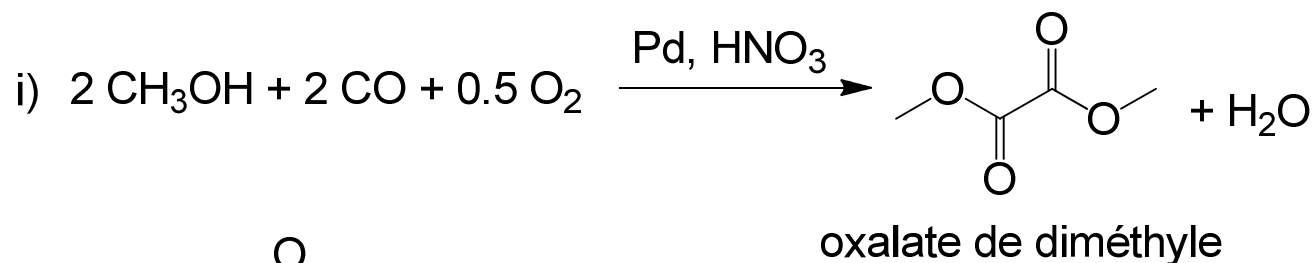
2.6. Produits d'oxydation de l'éthylène

- Autres voies d'obtention de l'éthylène glycol

1) Acétoxylation de l'éthylène (2 étapes)



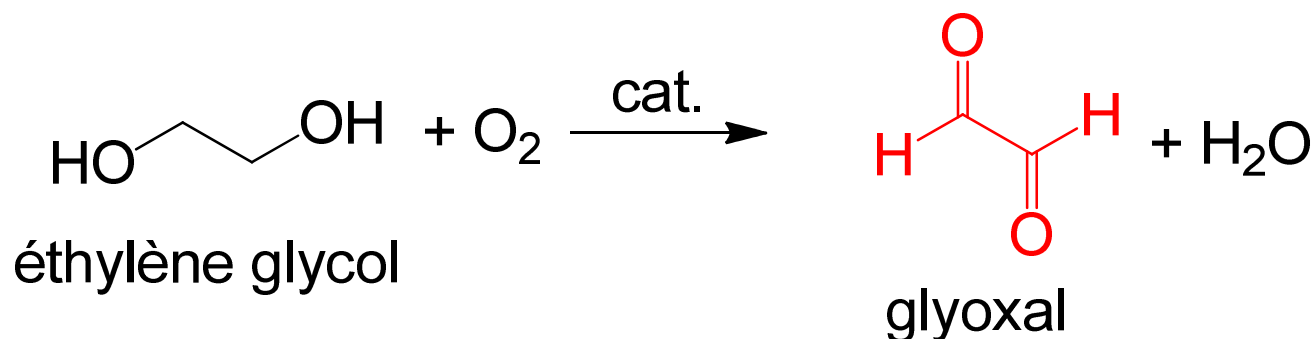
2) Carbonylation oxydante du méthanol suivie d'une hydrogénolyse



2.6. Produits d'oxydation de l'éthylène

- Utilisations de l'éthylène glycol
- En tant que tel comme liquide de freins, plastifiant, lubrifiant, en cosmétique et pharmaceutique, réactif pour les esters, polyuréthanes et résines
- Comme « building block » dans l'industrie chimique

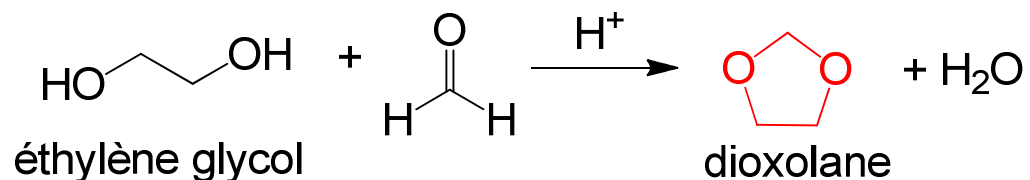
1) Synthèse du glyoxal



- Catalyse Ag ou Cu
- Caractère bi-fonctionnel exploité pour réticuler la cellulose et le coton (fini des surfaces dans l'industrie textile et papetière)

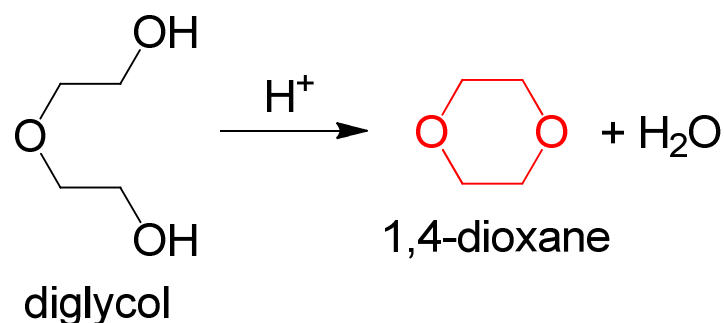
2.6. Produits d'oxydation de l'éthylène

2) Synthèse du dioxolane: « Cyclocondensation en catalyse acide avec HCHO »

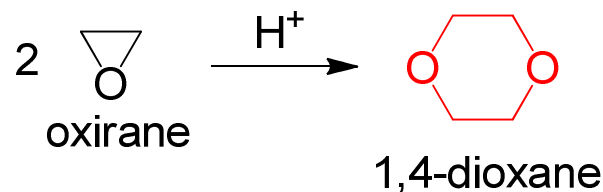


- Utilisé pour la polymérisation cationique et comme solvant (similaire au THF)

3) Synthèse du 1,4-dioxane: « Déshydratation cyclisante du diglycol »



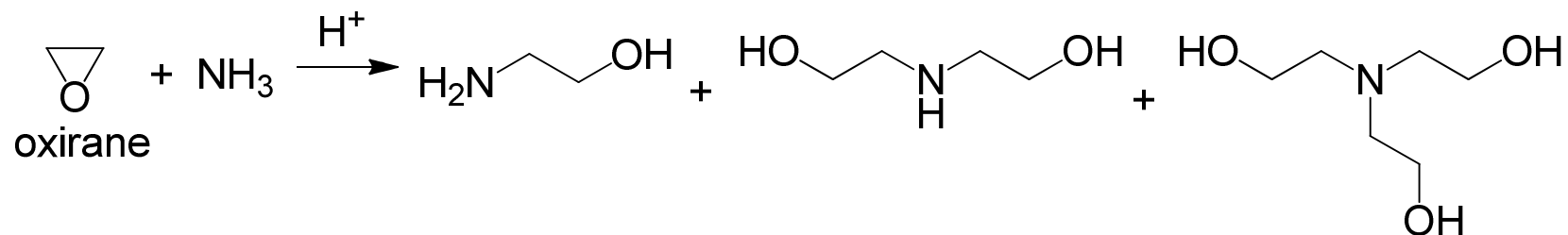
- Aussi obtenu par dimérisation de l'oxirane (en milieu acide)



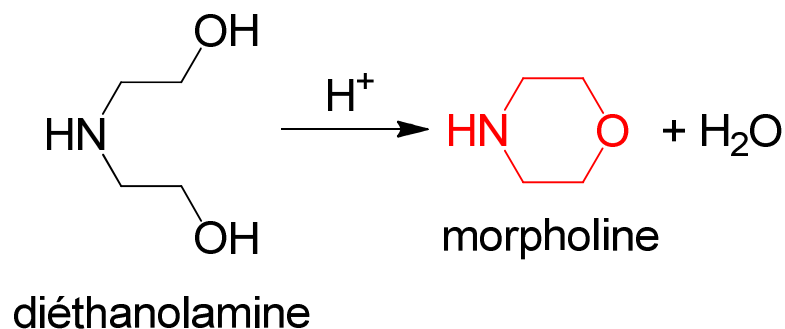
2.6. Produits d'oxydation de l'éthylène

❖ Éthanolamines et produits dérivés

- Réaction exothermique de l'oxirane avec 20-30% NH₃ aqueux:

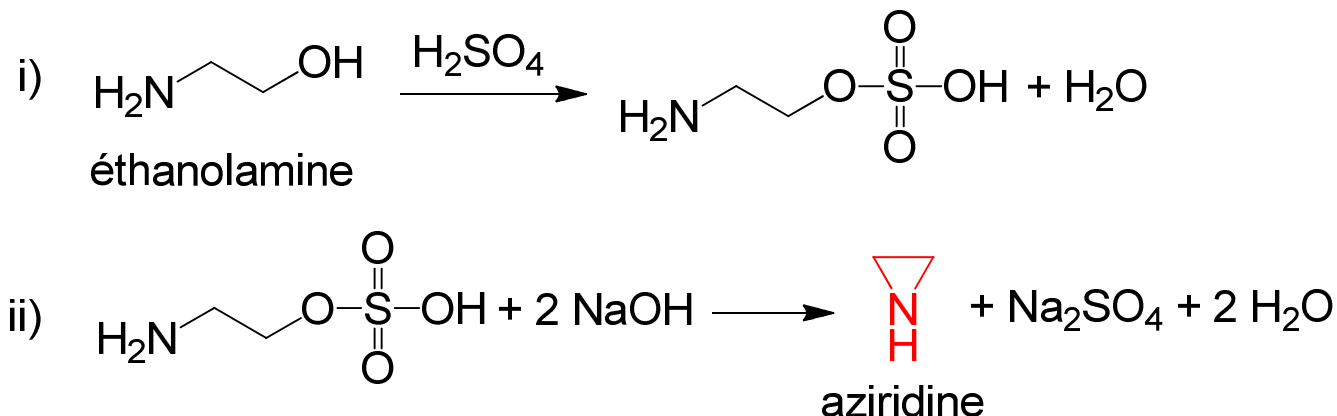


- Éthanolamines utilisés comme: détergents, émulsifiants, pour la purification des gaz, composants des savons, cosmétiques, réactif en synthèse
- Synthèse de la morpholine (solvant, adduit pour le caoutchouc)



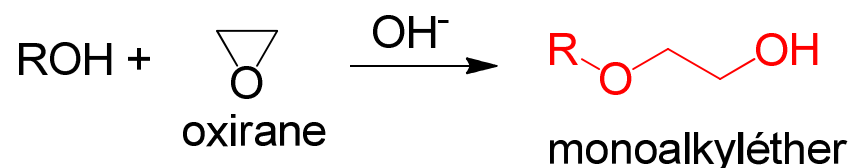
2.6. Produits d'oxydation de l'éthylène

- Synthèse de l'aziridine (polymère, adduit dans le papier, synthèse)



❖ Éthers de l'éthylène glycol

- Condensation de l'oxirane avec des alcools: « Monoalkyléthers du glycol »



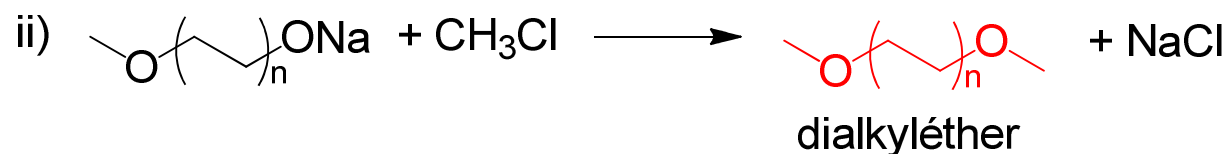
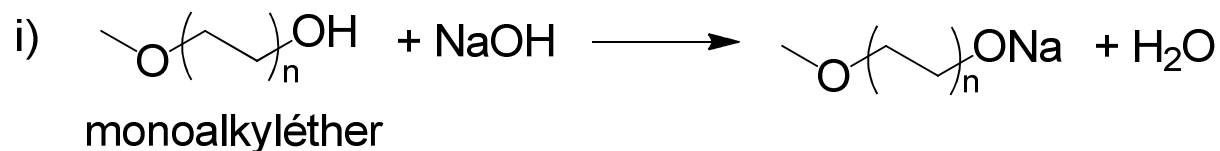
- Utilisé comme solvant de peintures, liquides de freins (viscosité), émulsifiants des huiles minérales et végétales, encres de stylos à billes, imprimerie (Cellosolve[®], Carbitol[®], Dowanol[®])

2.6. Produits d'oxydation de l'éthylène

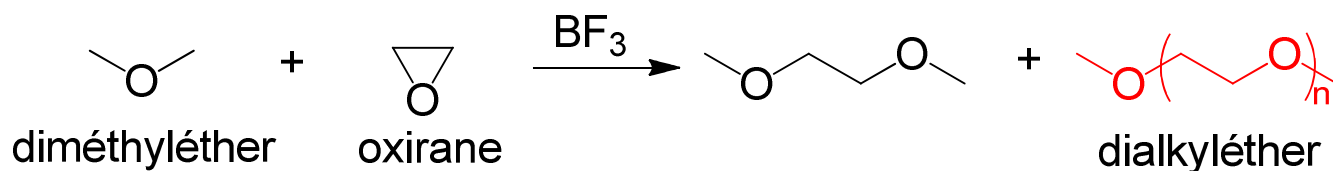
- Synthèse des dialcyléthers de l'éthylène glycol (Synthèse de Williamson)

1) Conversion en alcoolate de sodium

2) Alkylation par un chlorure (CH_3Cl) ou sulfate d'alkyle [$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2$]



- Procédé Hoechst plus environnemental:

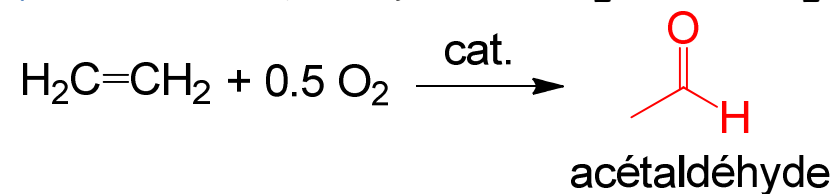


- Utilisés comme: milieu réactionnel aprotique, solvants spéciaux, liquides hautes performances, milieux extractants, ...

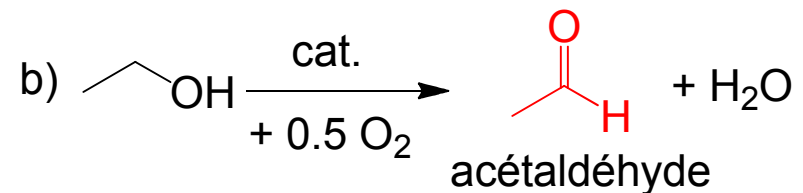
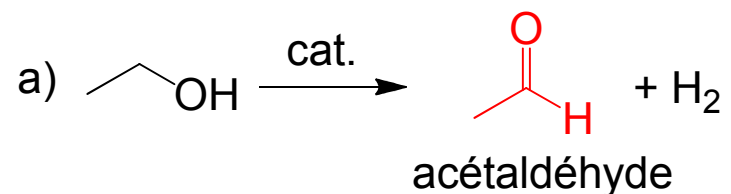
2.7. Acétaldéhyde et produits dérivés

- Procédés de fabrications de l'acétaldéhyde (3 méthodes)

1) Oxydation de l'éthylène (catalysée par PdCl₂ et CuCl₂)



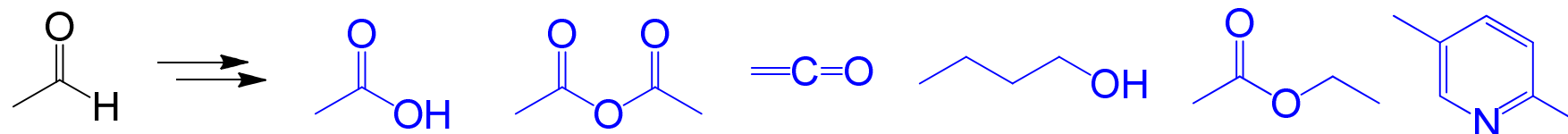
2) Déshydrogénation (a) ou déshydrogénation oxydante (b) de l'éthanol



3) Oxydation des alcanes C₃/C₄

2.7. Acétaldéhyde et produits dérivés

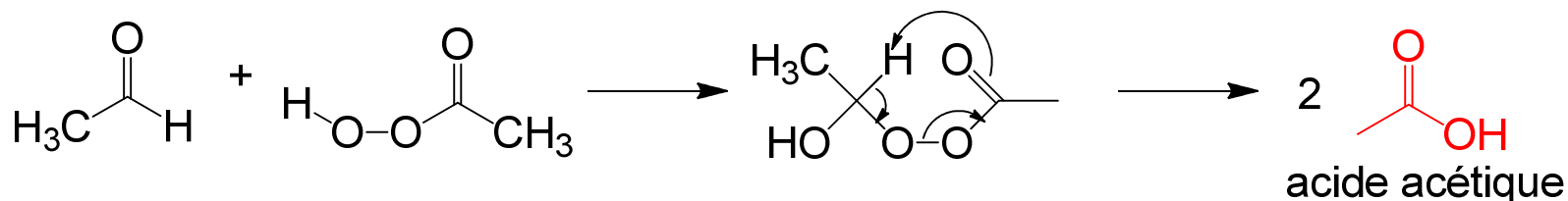
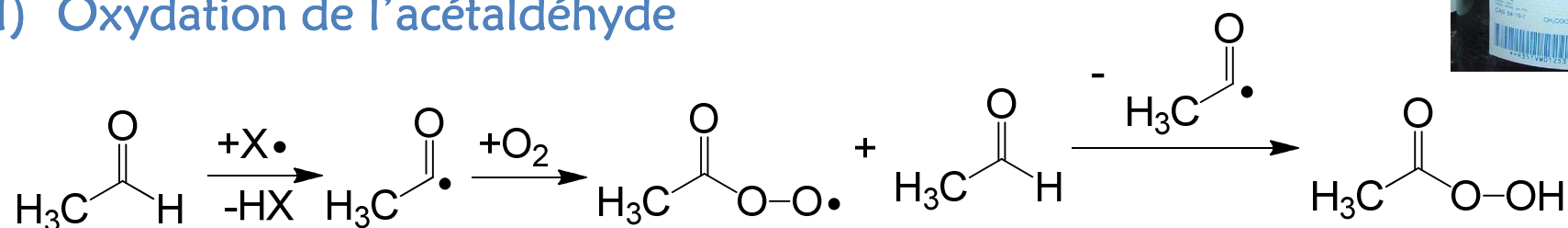
- Acétaldéhyde est un précurseur important de nombreux produits en chimie organique: *acide acétique, anhydride acétique, cétène, acétate d'éthyle, butanol, trichloroacétaldéhyde, pyridines, etc.*



❖ Acide acétique

- Fabrication de AcOH par trois méthodes principales:

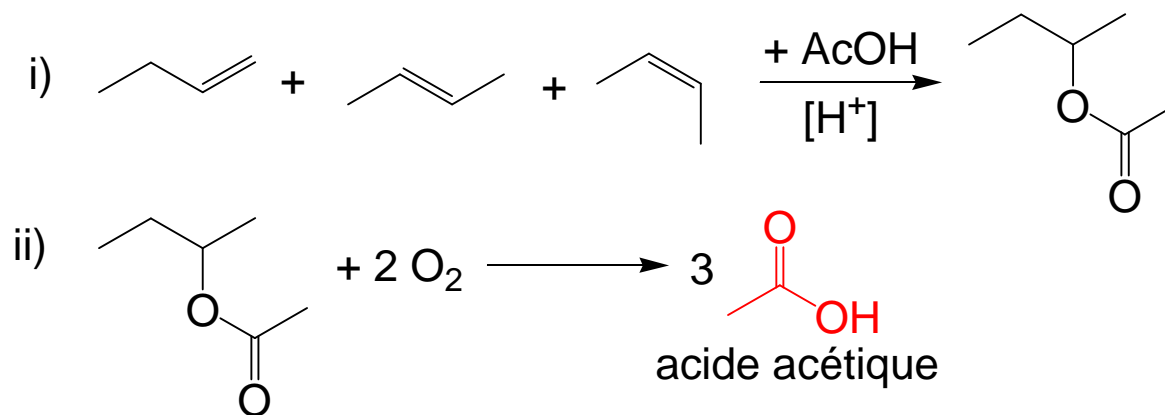
1) Oxydation de l'acétaldéhyde



2.7. Acétaldéhyde et produits dérivés

2) Oxydation des alcanes et des alcènes

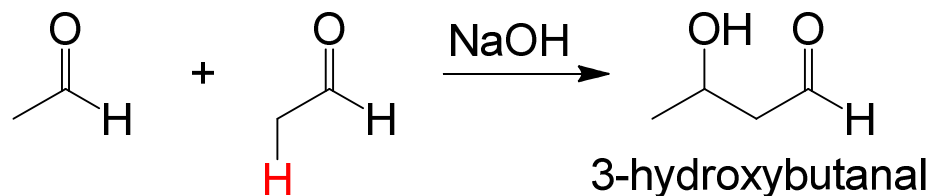
- Procédé Bayer (2 étapes): i) addition de AcOH; ii) clivage oxydatif



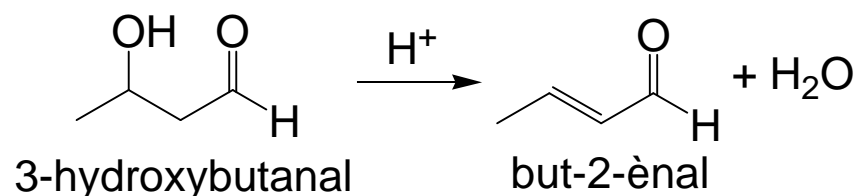
2.7. Acétaldéhyde et produits dérivés

❖ Condensation aldolique de l'acétaldéhyde et dérivés

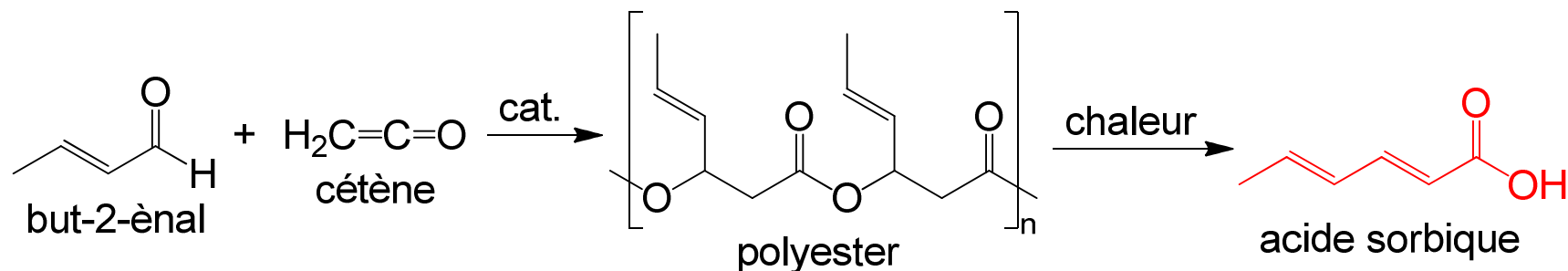
- Hydrogène acide en α facilitant la **dimérisation**:



- 3-Hydroxybutanal utilisé dans la **synthèse du but-2-èneal**



- But-2-èneal gagne de l'importance dans la fabrication de l'**acide sorbique**

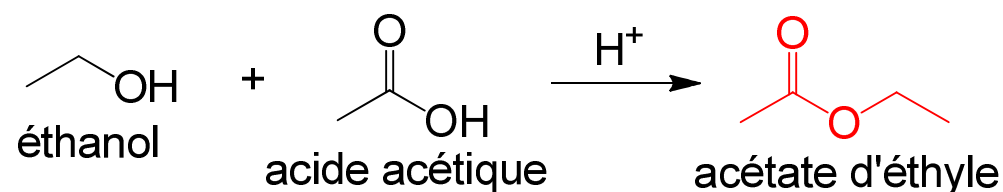


2.7. Acétaldéhyde et produits dérivés

❖ Acétate d'éthyle (EtOAc)

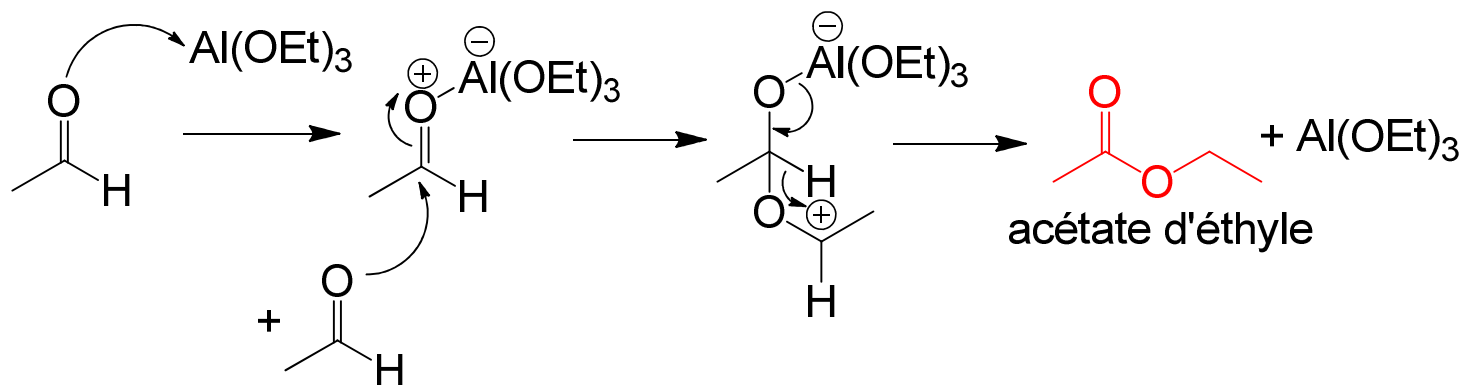
- EtOAc est fabriqué selon trois procédés selon les pays:

1) Estérification de l'acide acétique par l'éthanol en catalyse acide



2) Sous-produit de l'oxydation du butane

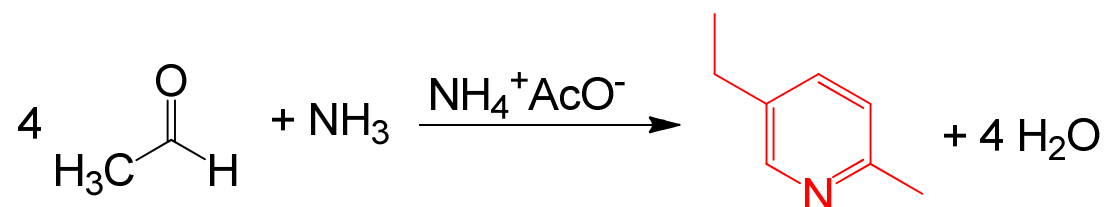
3) Réaction de « Tishchenko » (catalyse avec Al(OEt)₃ + ZnCl₂)



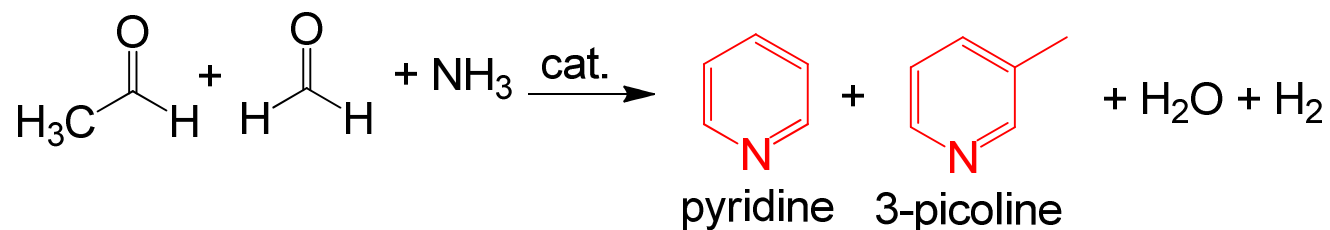
2.7. Acétaldéhyde et produits dérivés

❖ Pyridine et alkyropyridines

- Majeure partie de la pyridine est extraite de goudrons de houille (0.1% p/p)
- Voies de synthèse développées, car demande du marché à la hausse
- Synthèse de la 2-méthyl-5-éthylpyridine



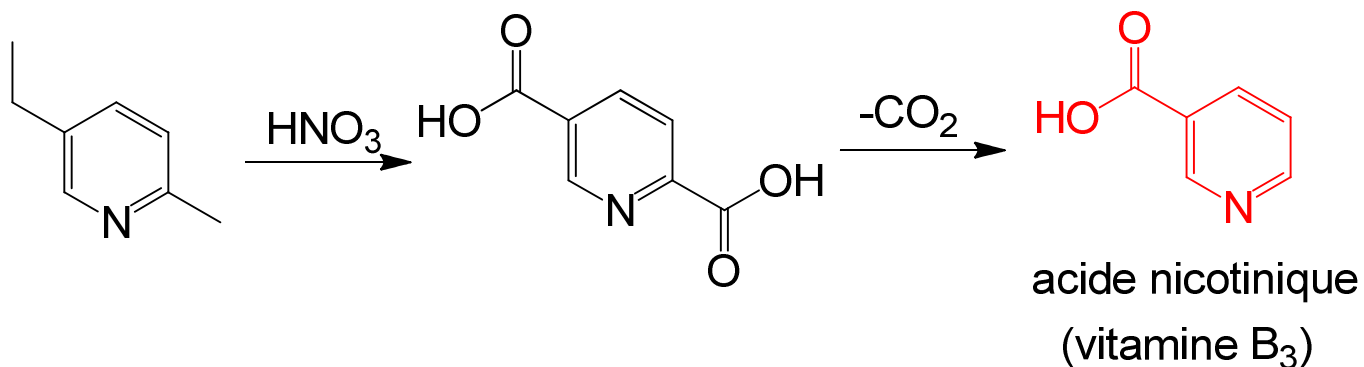
- Synthèse d'un mélange 3-picoline/pyridine



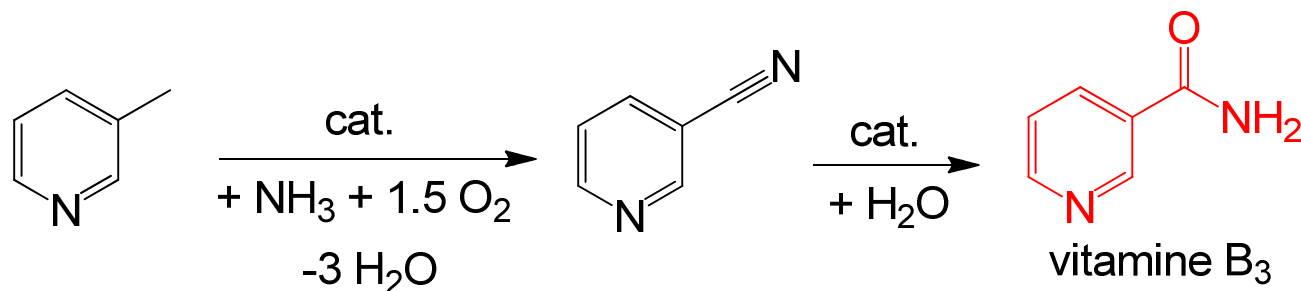
2.7. Acétaldéhyde et produits dérivés

❖ Pyridine et alkyropyridines

- Principale utilisation de la 2-méthyl-5-éthylpyridine est pour la synthèse de l'acide pyridine-3-carboxylique, précurseur de la vitamine B₃
- Vitamine B₃ est précurseur du NAD⁺ et du NADP⁺, cofacteur d'oxydoréduction du métabolisme des glucides, lipides et protéines

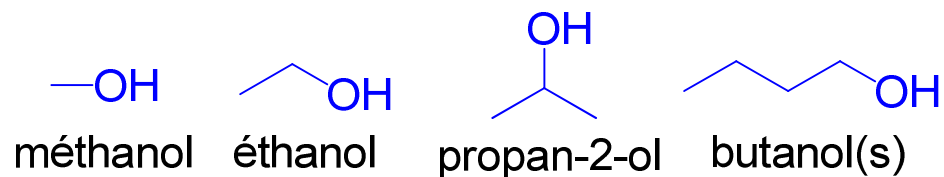


- Autre voie de synthèse de l'amide de l'acide pyridine-3-carboxylique



2.8. Alcools

- Alcools les plus importants sur le plan industriel:



- Alcools sont le plus souvent obtenus par fermentation des produits agricoles
- Alcools synthétiques permettent de répondre à l'offre et de la demande

❖ Éthanol

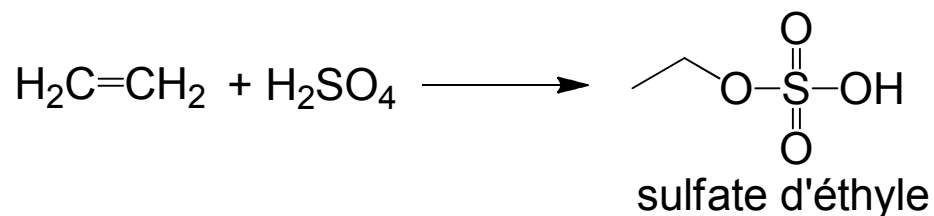
- Fermentation de canne à sucre, amidon de maïs, produits d'hydrolyse du bois



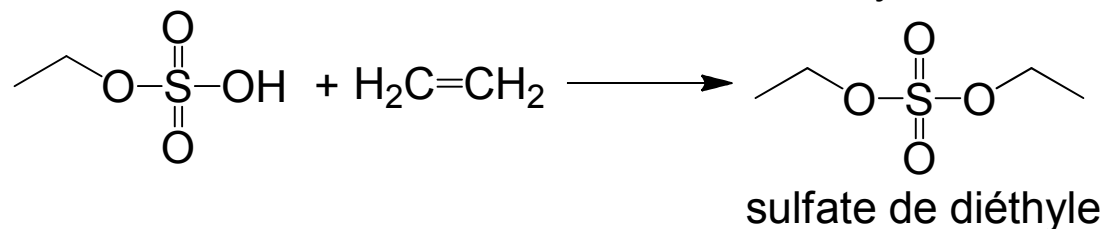
2.8. Alcools

- Procédés industriels pour l'éthanol synthétique (2):

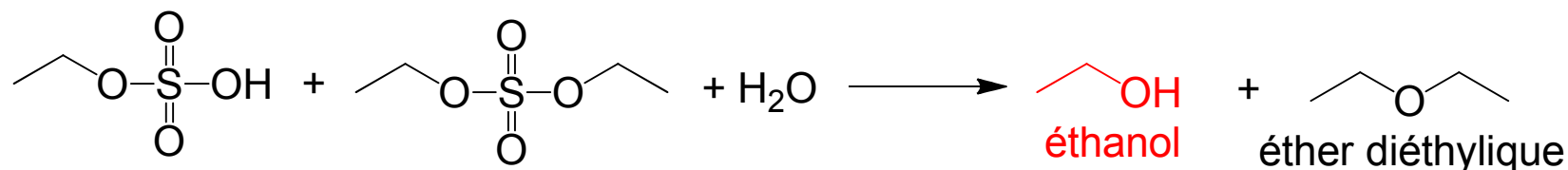
1) Hydratation indirecte par ajout de H_2SO_4 sur l'éthylène suivie d'hydrolyse



i)



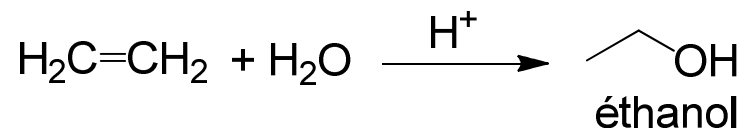
ii)



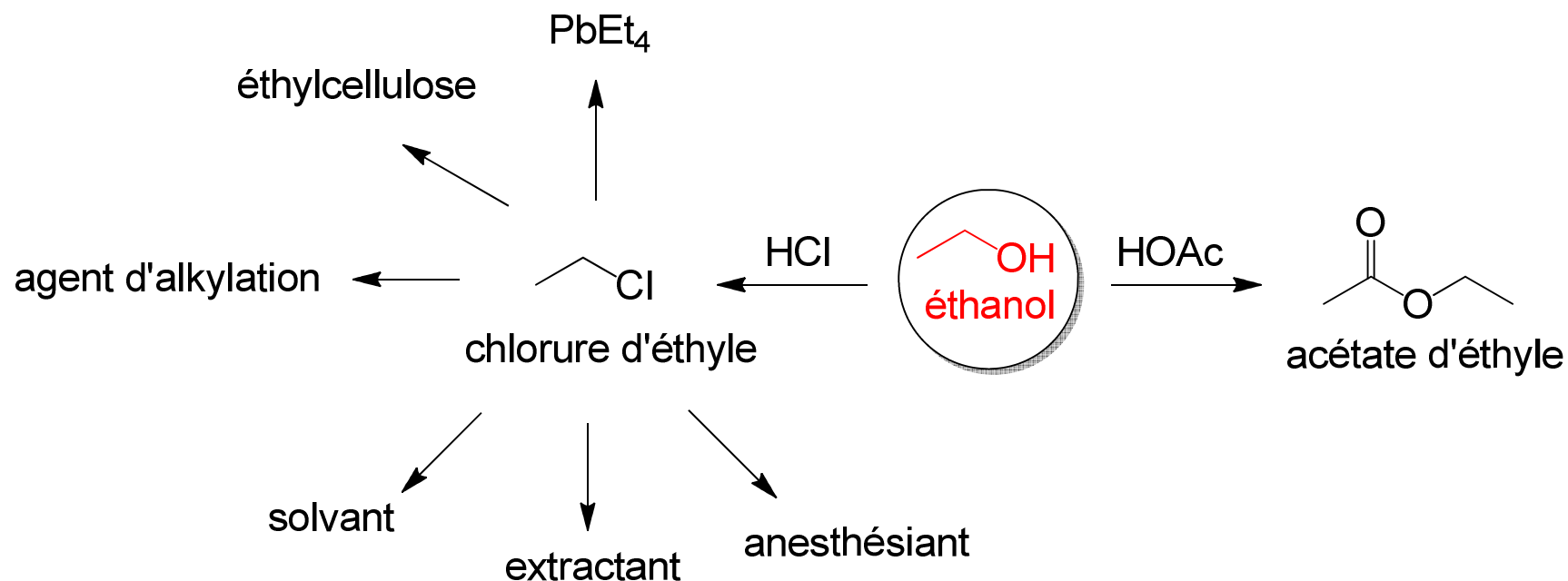
- Et_2O est un sous-produit formé à hautes températures
- Sélectivité de 86% en EtOH , mais procédé non-rentable

2.8. Alcools

2) Hydratation catalytique directe



- Procédé Shell (système $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$)
- **Inconvénients:** i) nécessite de l'éthylène très pur; ii) perte continue de H_3PO_4 ; iii) faible taux de conversion; iv) forte consommation en énergie

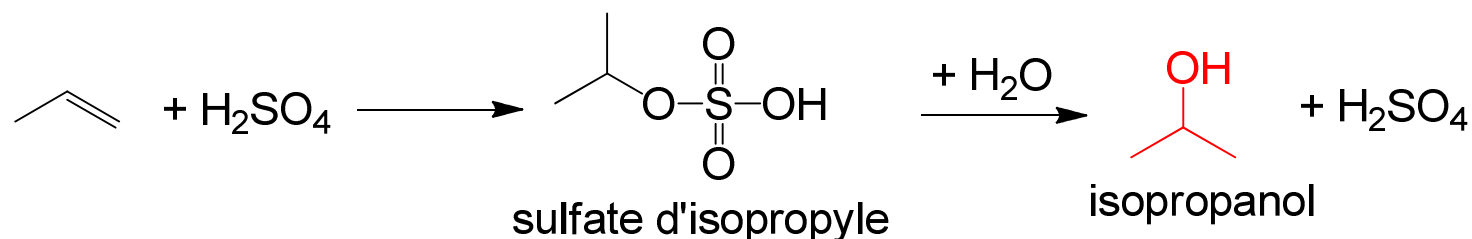


2.8. Alcools

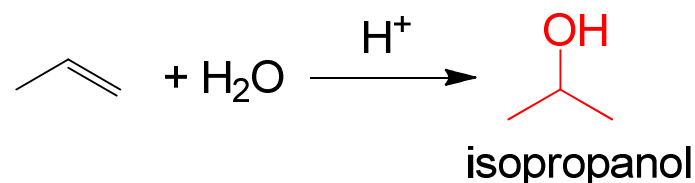
❖ Isopropanol (propan-2-ol)

- Procédés industriels de l'isopropanol synthétique (idem à EtOH)

1) Hydratation indirecte par ajout de H_2SO_4 sur propène suivie d'hydrolyse



2) Hydratation catalytique ($\text{H}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$) directe (conversion + élevée)

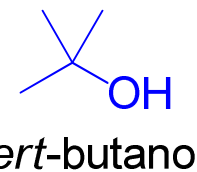
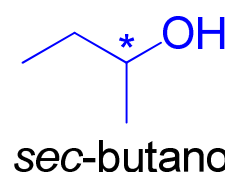
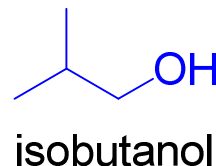
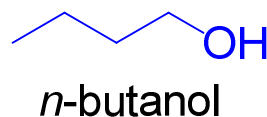


- **Utilisations de l'isopropanol:** acétone, antigel pour l'essence, solvant, agent extractant, intermédiaire de synthèse

2.8. Alcools

❖ Butanols

- 4 isomères de constitution:



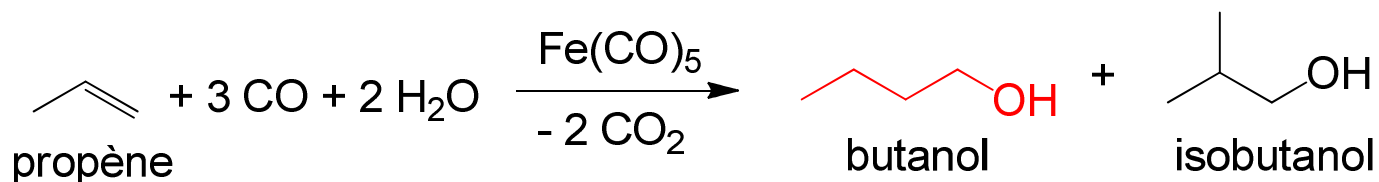
- Voies de synthèse des butanols (4):

1) Hydroformylation du propène + hydrogénation (voir 1.3.5, alcools « oxo »)

2) Aldolisation de l'acétaldéhyde + hydrogénation du but-2-èneal (voir 1.3.7)

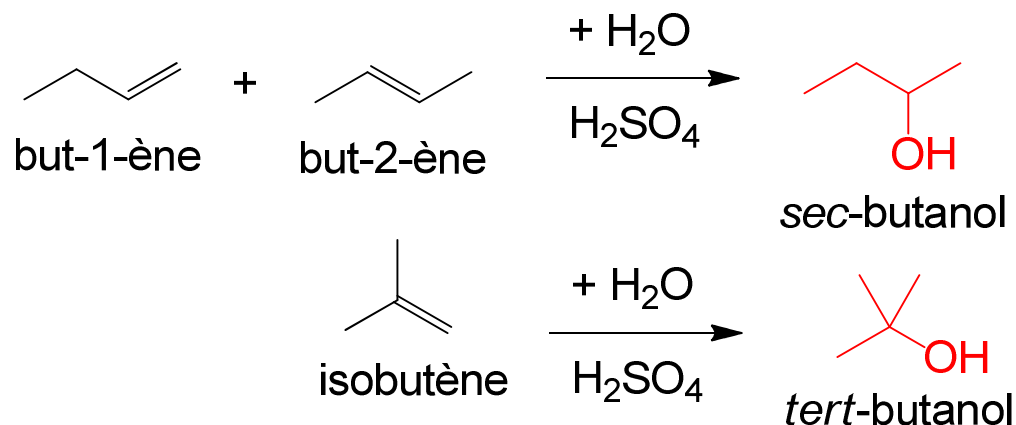
3) Fermentation du sucre ou de l'amidon

4) « Carbonylation de Reppe » du propène catalysée au $\text{Fe}(\text{CO})_5$



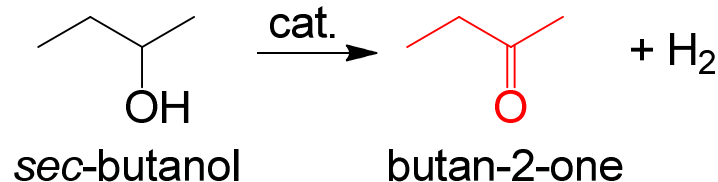
2.8. Alcools

- Synthèse des *sec*- et *tert*-butanols par hydratation indirecte (idem à EtOH)



- Utilisations des *sec*- et *tert*-butanols: solvant, dégivrage, anti-détonnant
- Sec*-butanol intermédiaire pour la **synthèse du butan-2-one** (solvant pour nitrocellulose, initiateur de polymérisation)

- Cat. = ZnO

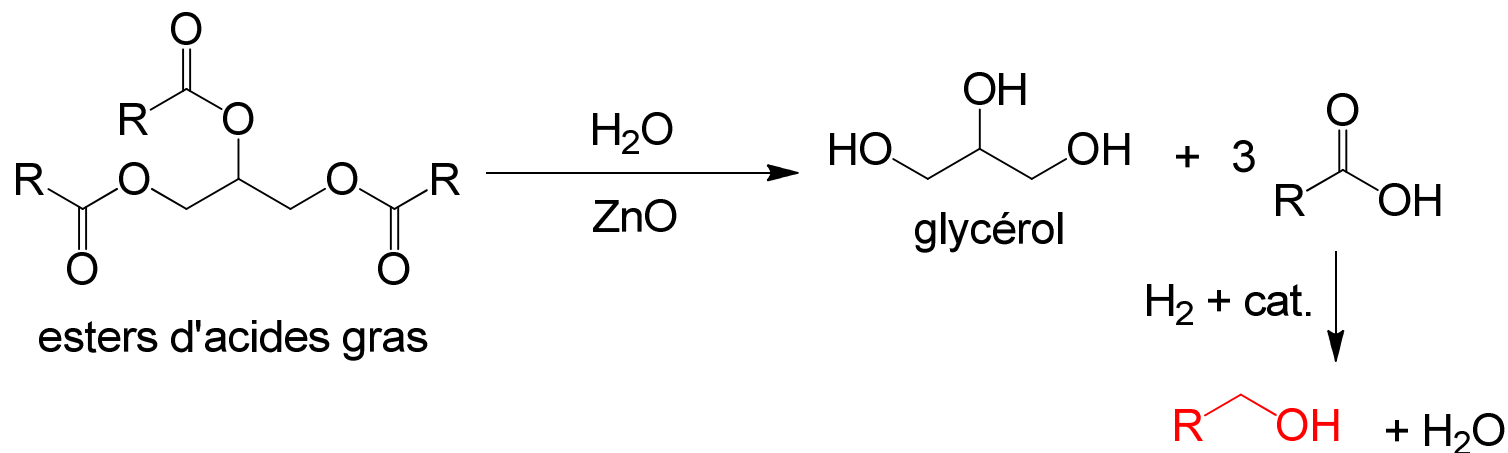


2.8. Alcools

❖ Alcools supérieurs (C_6 à C_{18})

- Ensemble des alcools 1° et 2° ramifiés et linéaires de C_6 à C_{18}
 C_6 - C_{11} = alcools plastifiants; C_{12} - C_{18} = alcools détergents
- Procédés industriels de préparation des alcools supérieurs (4 voies):

1) Hydrogénation des acides gras saponifiés

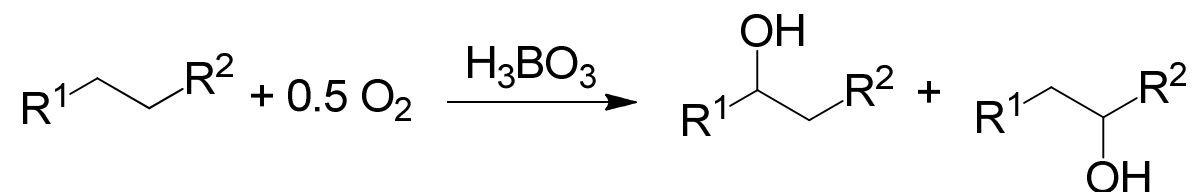


2) Hydroformylation des alcènes linéaires + hydrogénation (voir 1.3.5)

2.8. Alcools

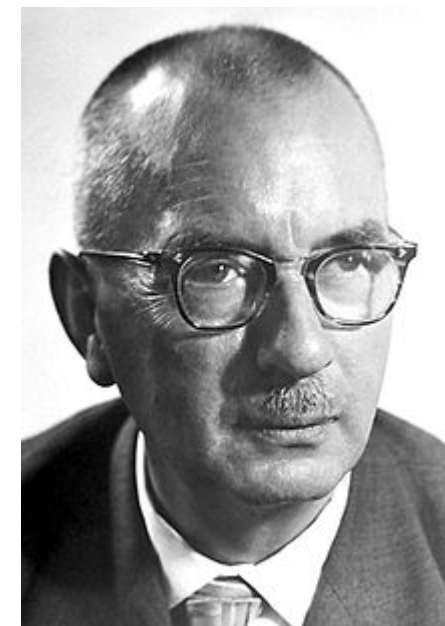
3) Oxydation des paraffines en alcools

- Paraffine liquide: alcanes saturés linéaires (C_{10} à C_{20})
- Acide borique permet d'augmenter les sélectivités en alcools



4) Procédé « Alfol » (Synthèse de Ziegler)

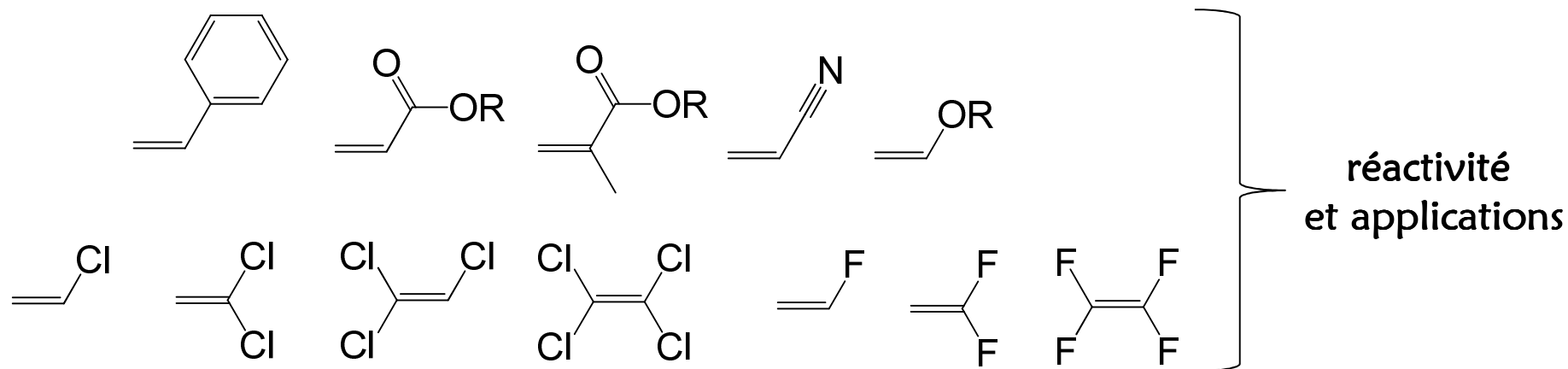
- Croissance de chaîne $H_2C=CH_2$ en présence de $Al(Et)_3$ conduisant à des alcools 1° linéaires $[CH_3(CH_2)_nCH_2OH]$
- Procédé en 4 étapes:
 - i) fabrication du catalyseur;
 - ii) croissance de chaîne;
 - iii) oxydation;
 - iv) hydrolyse



Karl Ziegler
(Prix Nobel de Chimie 1963)

2.9. Composés vinyliques halogénés ou oxygénés

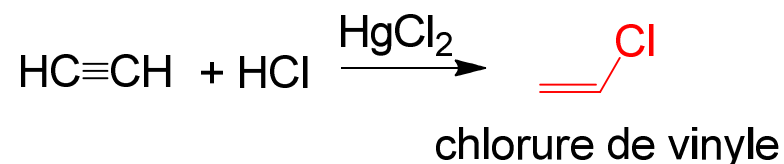
- Composés vinyliques: place importante dans l'industrie chimie



❖ Chlorure de vinyle

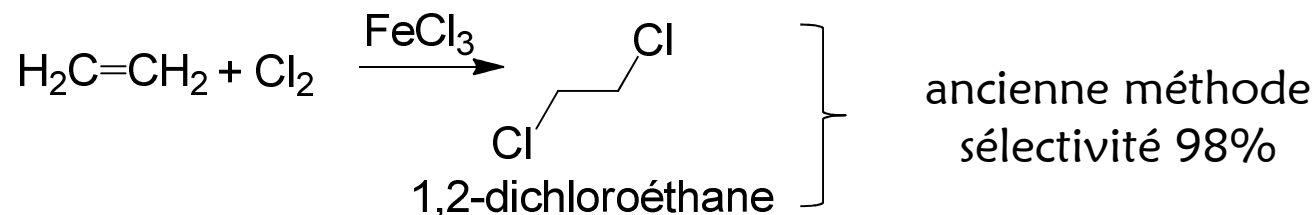
- Très forte production industrielle (fabrication des polymères)
- Préparé à partir de l'acétylène (1 voie) ou de l'éthylène (2 voies)

1) Synthèse à partir de l'acétylène catalysé par HgCl_2

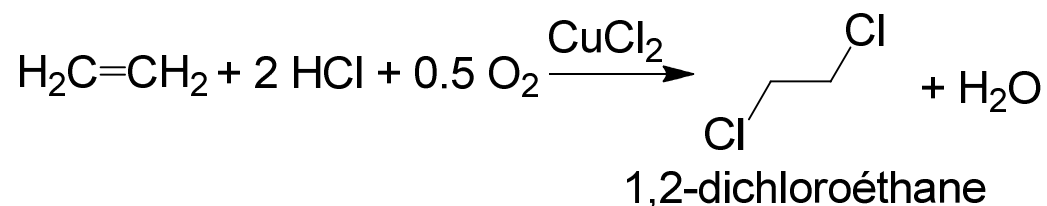


2.9. Composés vinyliques halogénés ou oxygénés

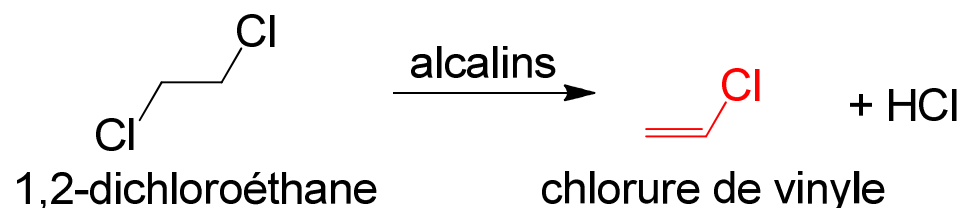
2) Addition de chlore à l'éthylène (catalyseurs = FeCl₃, CuCl₂, SbCl₃)



3) Oxychloration de l'éthylène (catalyseur = CuCl₂)

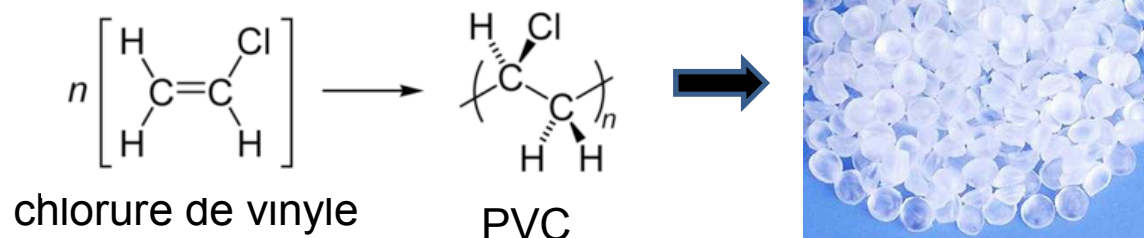


- Déshydrochloration du 1,2-DCE conduit au chlorure de vinyle

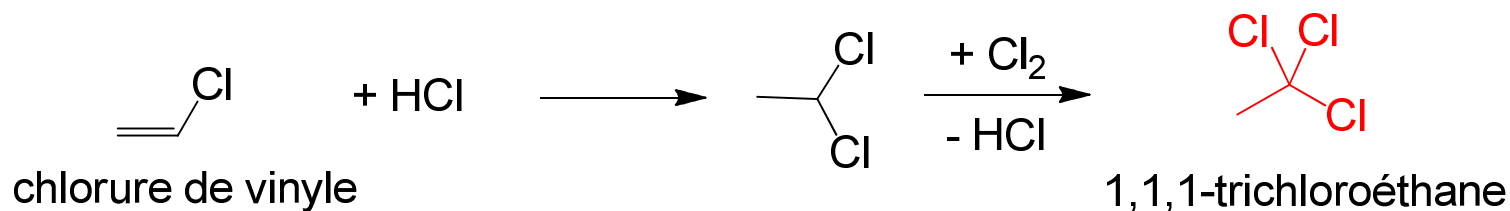


2.9. Composés vinyliques halogénés ou oxygénés

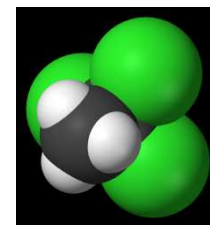
- Chlorure de vinyle (CVM) utilise principalement comme monomère (95%) pour la **production de PVC** (bâtiment, secteurs électriques, automobiles, emballage)



- Synthèse du 1,1,1-trichloroéthane



- Utilisé comme **agent de nettoyage à froid** des métaux et textiles

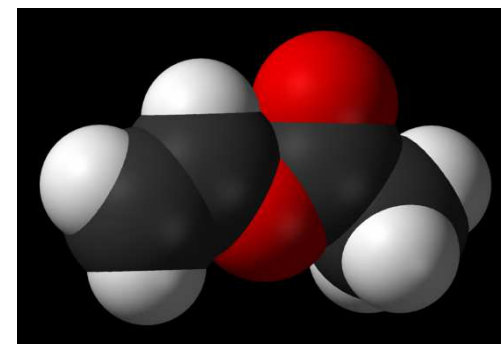
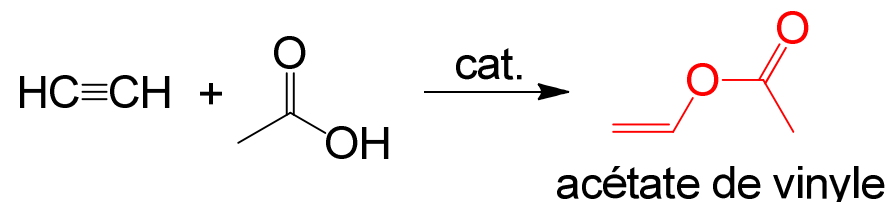


2.9. Composés vinyliques halogénés ou oxygénés

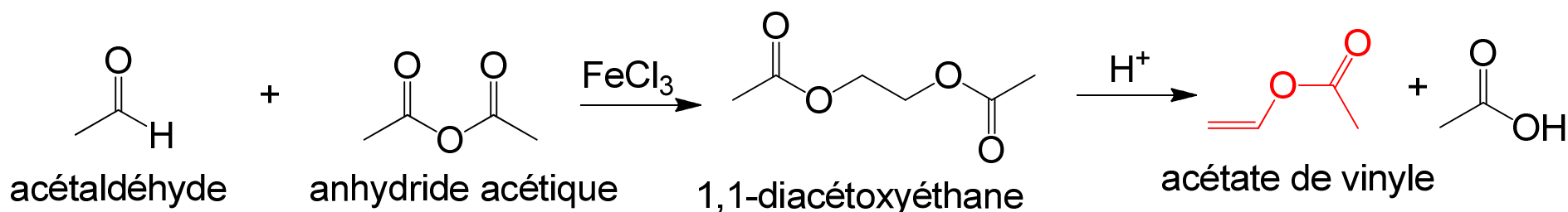
❖ Acétate de vinyle (AVM)

- Synthèse de l'AVM selon trois procédés industriels:

1) Addition d'AcOH à l'acétylène (catalyse au $\text{Hg}(\text{OAc})_2$)



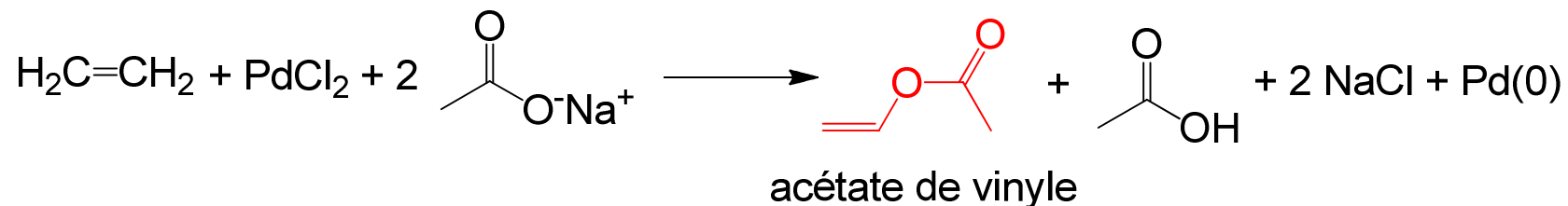
2) Réaction de l'acétaldéhyde avec l' Ac_2O puis élimination d'AcOH



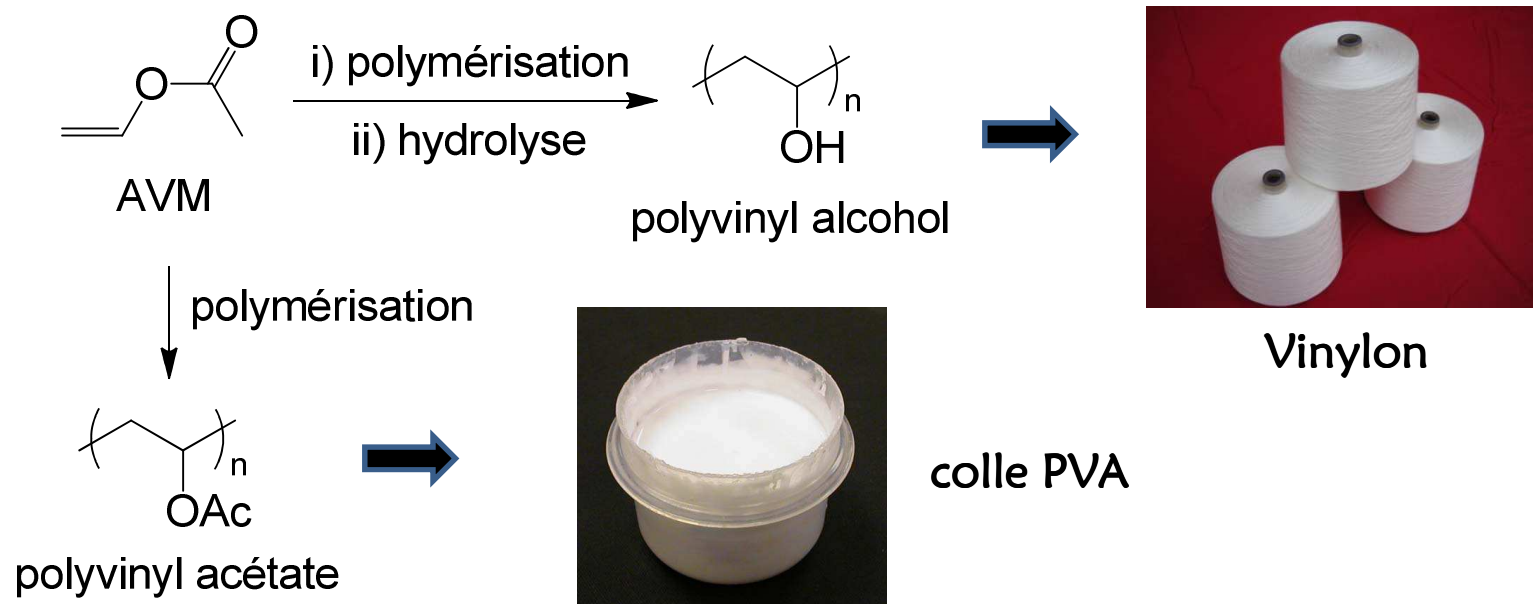
* 2 voies précédentes sont très peu exploitées

2.9. Composés vinyliques halogénés ou oxygénés

3) Acétoxylation de l'éthylène catalysé par Pd(II)



- Ré-oxydation de Pd(0) en Pd(II) par O₂ permet la catalyse
- AVM: monomère pour la synthèse d'alcool polyvinylique (PVA)

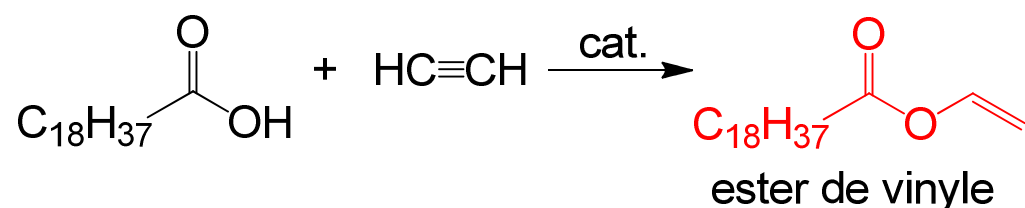


2.9. Composés vinyliques halogénés ou oxygénés

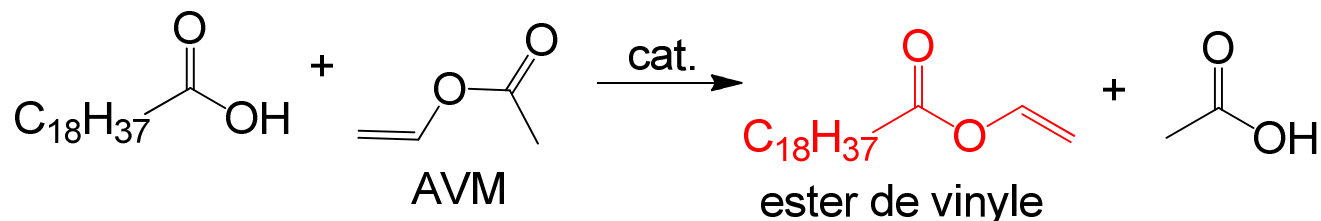
❖ Esters vinyliques d'acides carboxyliques supérieurs

- Molécules utilisées dans de nombreux **co-polymères plastiques**
- Procédés d'estérification des acides carboxyliques (2):

1) Addition d'acétylène sur les acides (catalyseurs = HgO/H₂SO₄)



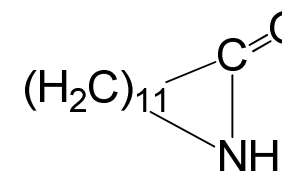
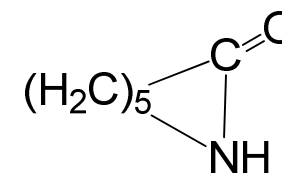
2) Transvinylation des acides (catalyse Hg(OAc₂))



2.10. Constituants des polyamides

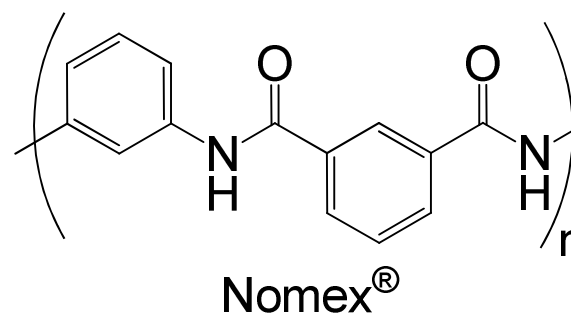
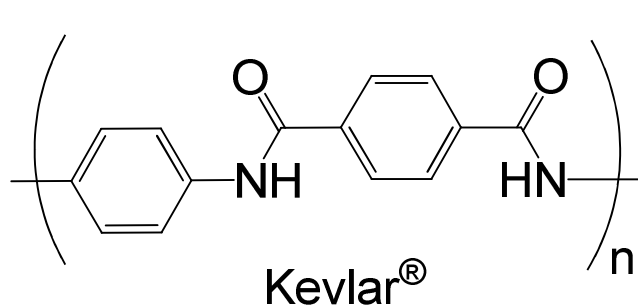
- Polyamides proviennent:
 - 1) Polycondensation de **diamines** avec des **diacides carboxyliques**
 - 2) Polycondensation des **aminoacides**
 - 3) Polymérisation des **lactames** par ouverture du cycle
- Structures en **motifs CONH** en alternance avec des chaînes **CH₂**
- Polyamides décrits par un code basé sur le substrat de départ
Nbre de chiffres = Nbre de constituants;
Valeur des chiffres = Nbre d'atomes de C dans les constituants

Nylon	Substrat	Formule
6	hexano-6-lactame	lactame 6 C
6,6	HMDA + acide adipique	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2 + \text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$
6,10	HMDA + acide décanedioïque	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2 + \text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$
6,12	HMDA + acide-dodécanedioïque	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2 + \text{HOOC}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$
11	acide 11-aminoundécanoïque	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$
12	acide 12-aminododécanoïque	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$ ou lactame 12 C



2.10. Constituants des polyamides

- Polyamides utilisés principalement dans la **synthèse de fibres pour les vêtements et les tapis et les thermoplastiques**
- Polyamides aromatiques (**aramides**) ont pris de l'importance dernièrement



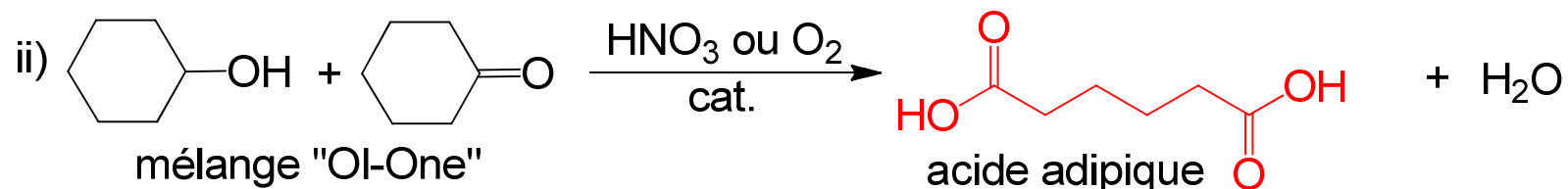
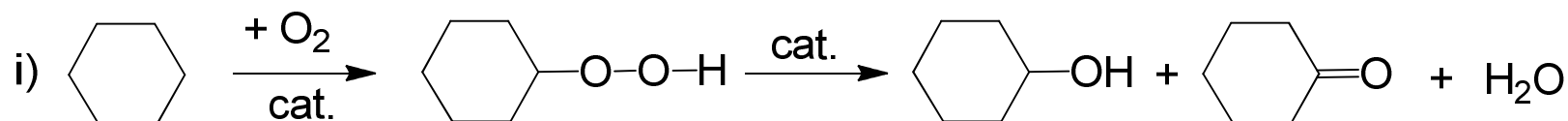
- Fibres résistantes au feu, au froid, isolant électrique, gilet pare-balles



2.10. Constituants des polyamides

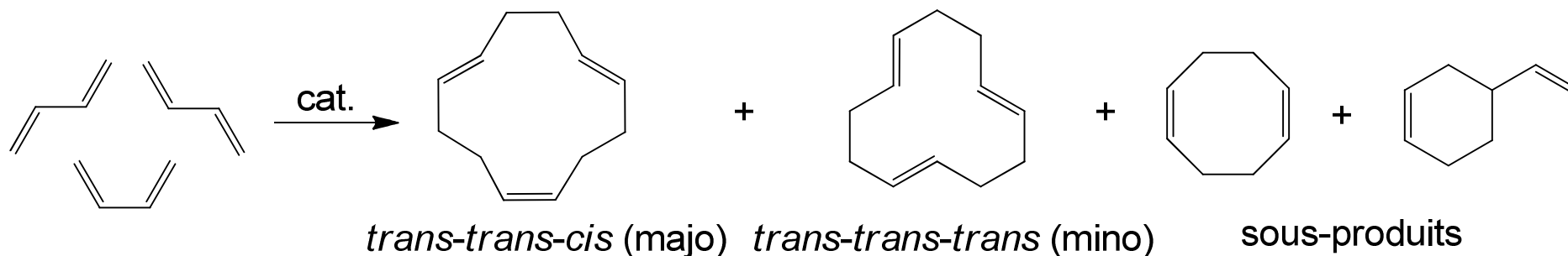
❖ Acide adipique

- Synthèse par oxydation du cyclohexane (2 étapes)



❖ Acide dodécanedioïque

- Cyclodéca-1,5,9-triène (CDT) est le produit de départ pour la synthèse
- Synthèse du CDT par trimérisation du butadiène (catalyse au Ni(0))



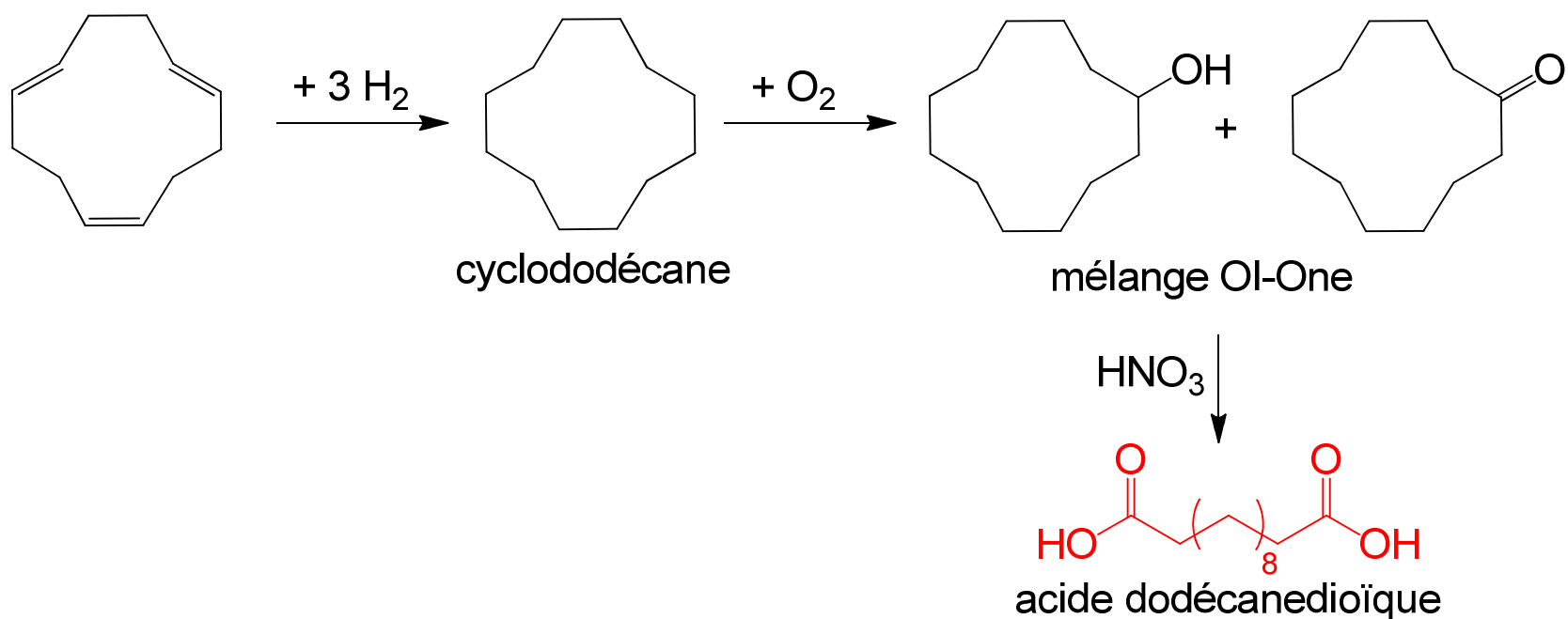
2.10. Constituants des polyamides

- Synthèse de l'acide dodécanedioïque à partir du CDT (3 étapes)

1) Hydrogénation du CDT en cyclododécane

2) Oxydation du cyclododécane par l'air

3) Oxydation du mélange Ol-One avec HNO_3

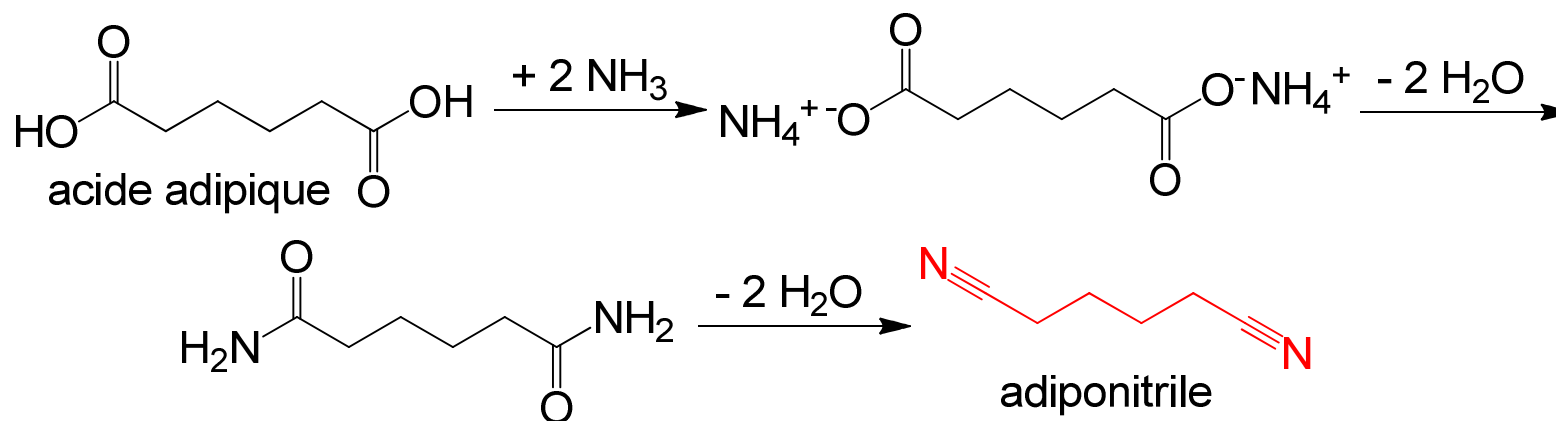


2.10. Constituants des polyamides

❖ Adiponitrile

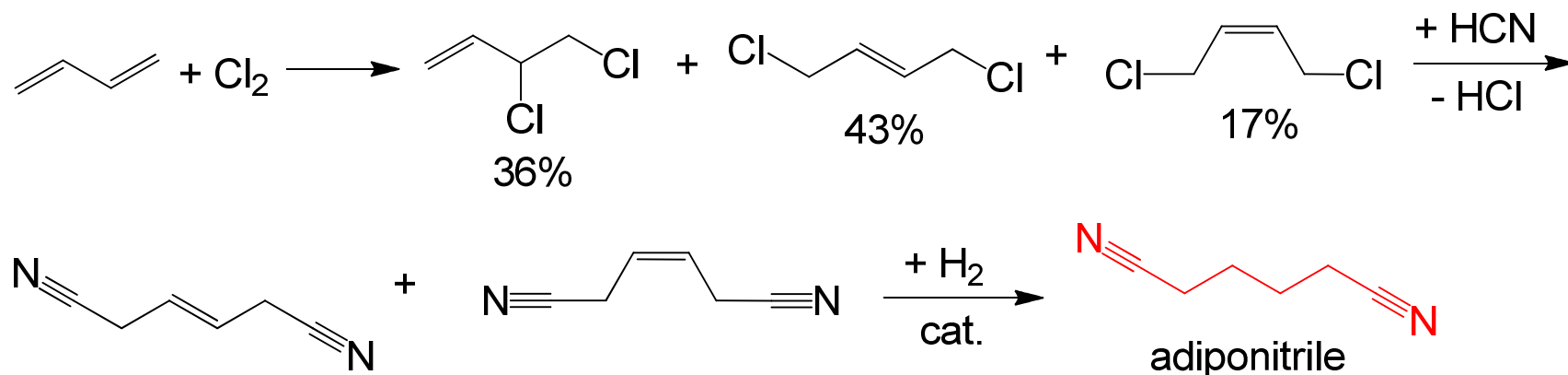
- Toutes les méthodes industrielles de fabrication de l'hexane-1,6-diamine (hexaméthylènediamine, HMDA) dérivent de l'adiponitrile
- Procédés industriels de synthèse de l'adiponitrile (4):

1) Amination déshydratante de l'acide adipique ($C_6 + 2 N$)

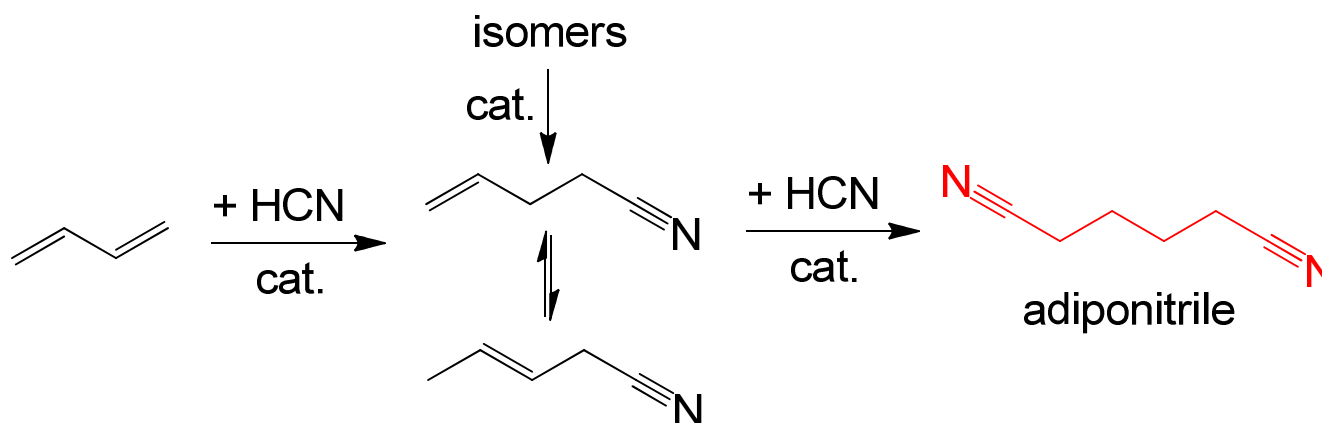


2.10. Constituants des polyamides

2) Hydrocyanation indirecte du butadiène ($C_4 + 2 CN$)



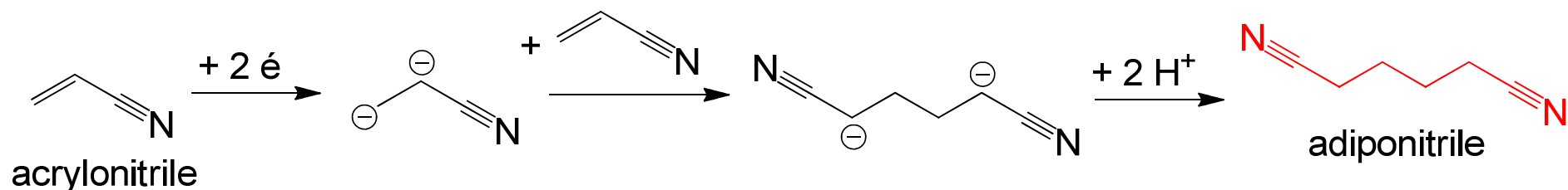
3) Hydrocyanation directe du butadiène ($C_4 + 2 CN$)



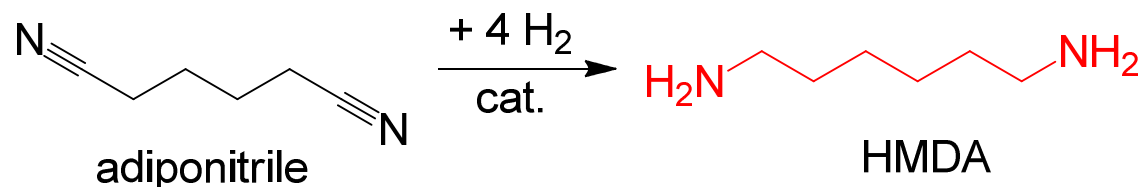
2.10. Constituants des polyamides

4) Hydrodimérisation de l'acrylonitrile ($C_3N + C_3N$)

- Technique connue sous le nom de procédé EHD de Monsanto (électrohydrodimérisation)



- Réduction de l'adiponitrile en HMDA (catalyseurs Co ou Cu)



- Le HMDA est surtout utilisé pour le nylon-6,6, et en quantités moindres pour le nylon-6,0, le nylon-6,12 et le nylon-6,9

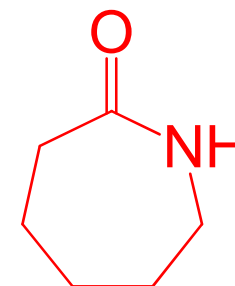
2.10. Constituants des polyamides

❖ ϵ -Caprolactame

- L'hexano-6-lactame ou l'amide cyclique de l'acide aminocaproïque ou l' ϵ -caprolactame est **le lactame le plus important sur le plan industriel**

- Utilisé principalement à la synthèse du nylon-6 (Perlon®)

- Procédés de fabrication peuvent être divisés en 2 groupes:



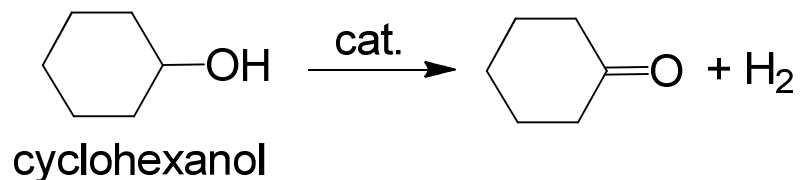
A) Voie oxime de la cyclohexanone; B) Autres procédés

- Synthèse classique de l'hexano-6-lactame (3 étapes)

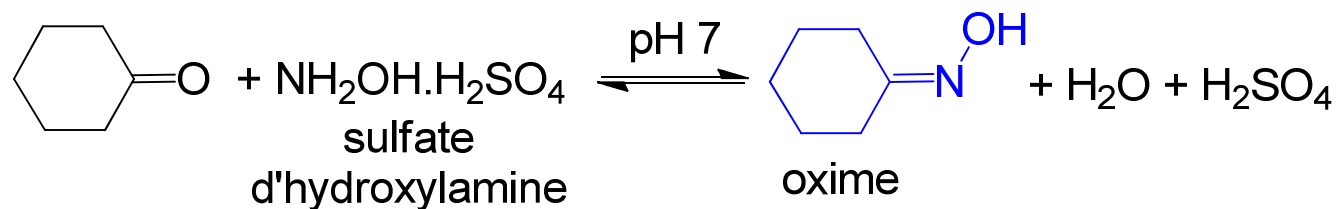
1. Synthèse de la cyclohexanone
2. Oximation de la cyclohexanone par l'hydroxylamine
3. Réarrangement de Beckmann de l'oxime en hexano-6-lactame

2.10. Constituants des polyamides

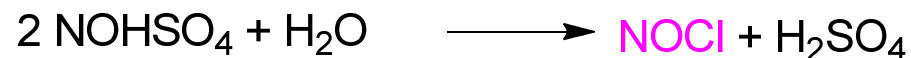
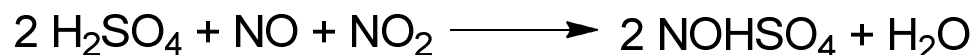
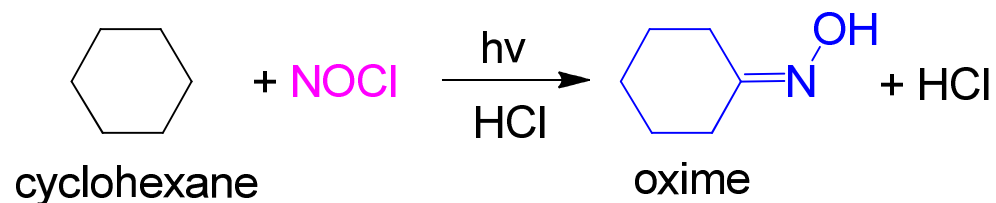
1) Synthèse de la cyclohexanone (*voir synthèse acide adipique*)



2) Oximation de la cyclohexanone

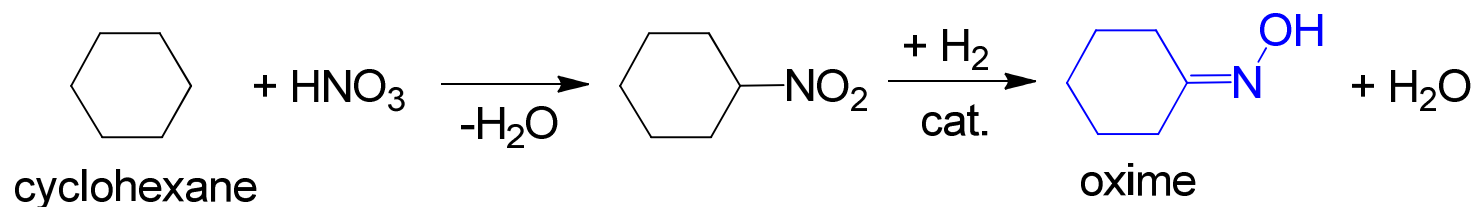


- Procédé PNC: photonitration du cyclohexane

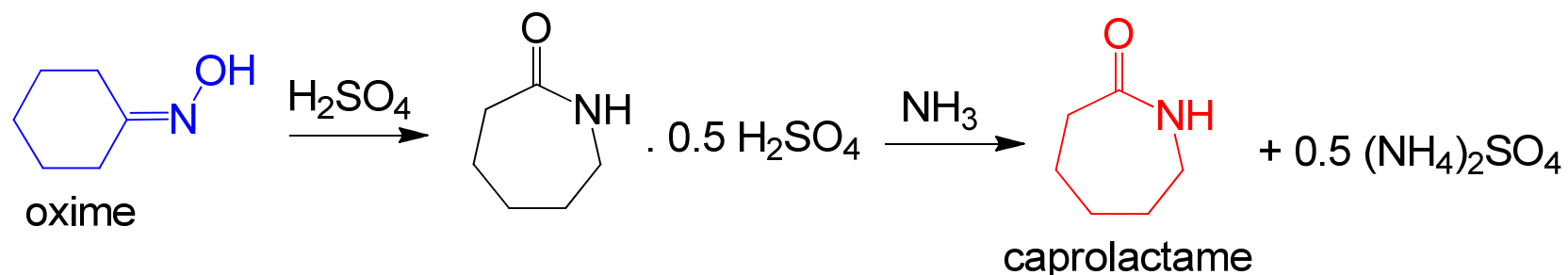


2.10. Constituants des polyamides

- Procédé Nixan: Nitrocyclohexane



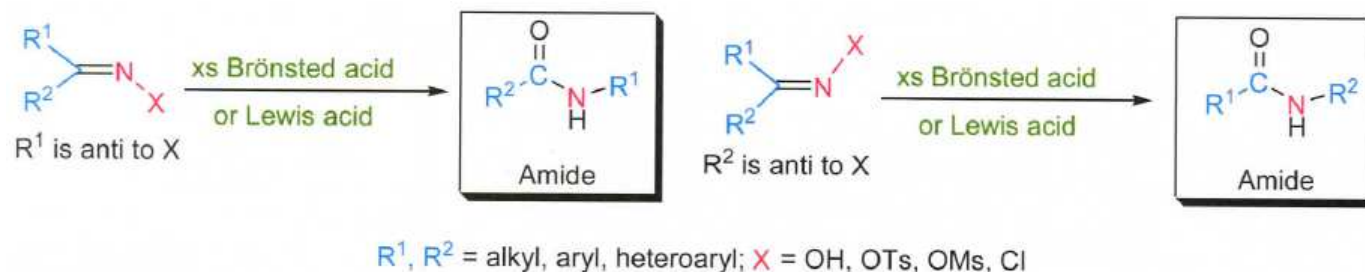
3) Réarrangement de Beckmann de l'oxime



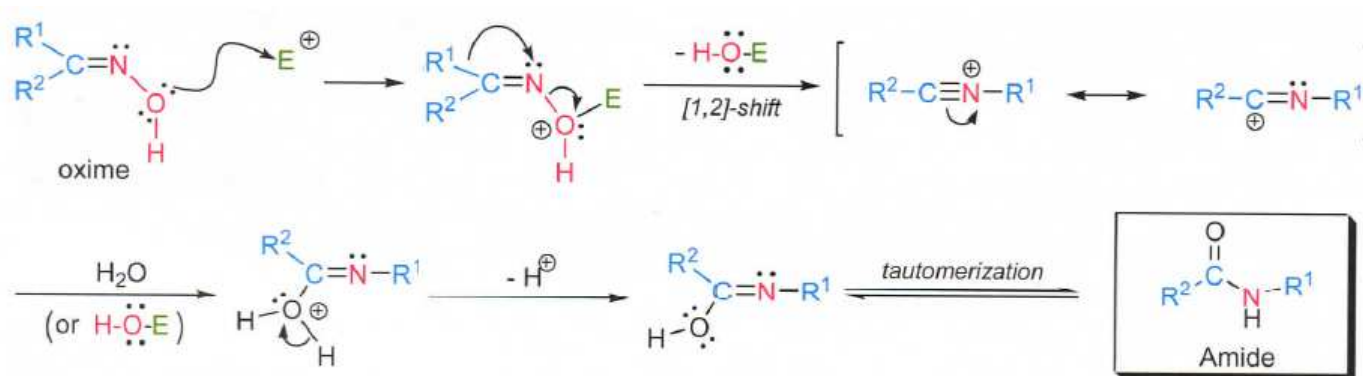
- Conversion des aldoximes et cétoximes en amides correspondants sous conditions acides (H_2SO_4 , $\text{HCl}/\text{Ac}_2\text{O}/\text{AcOH}$, etc.)
- Réaction à haute température, non-catalytique

2.10. Constituants des polyamides

- Stéréochimie et mécanisme du « réarrangement de Beckmann »



Ernst Otto Beckmann
(1853-1923)



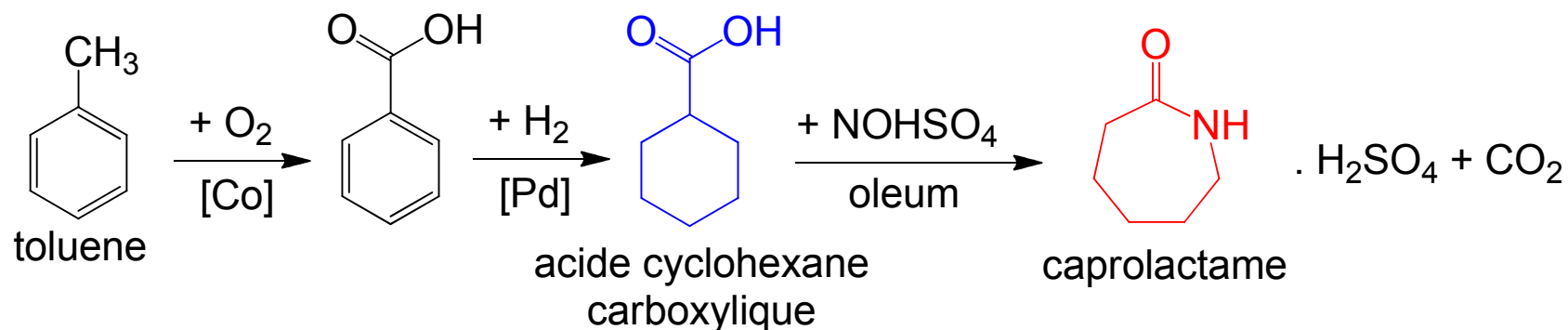
- Application en synthèse totale:



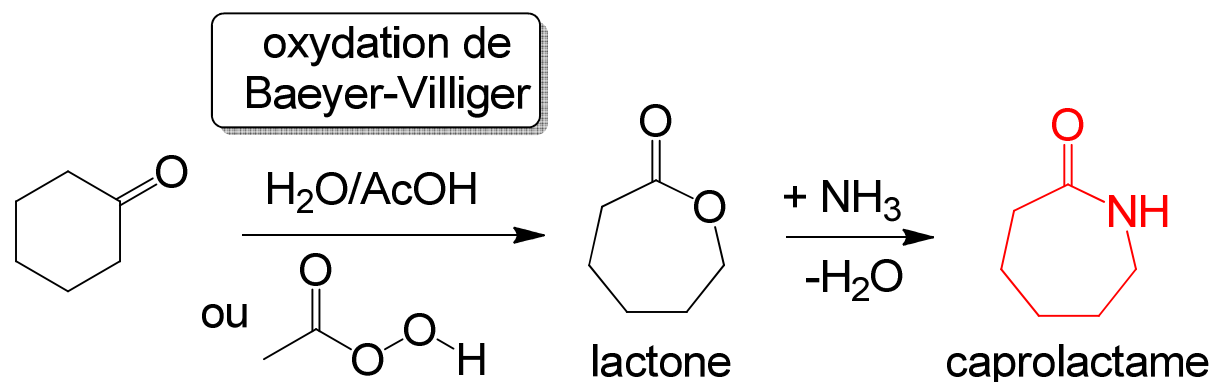
2.10. Constituants des polyamides

- Autres procédés de fabrication de l' ϵ -caprolactame:

1) Procédé Snia Viscosa: acide cyclohexanecarboxylique

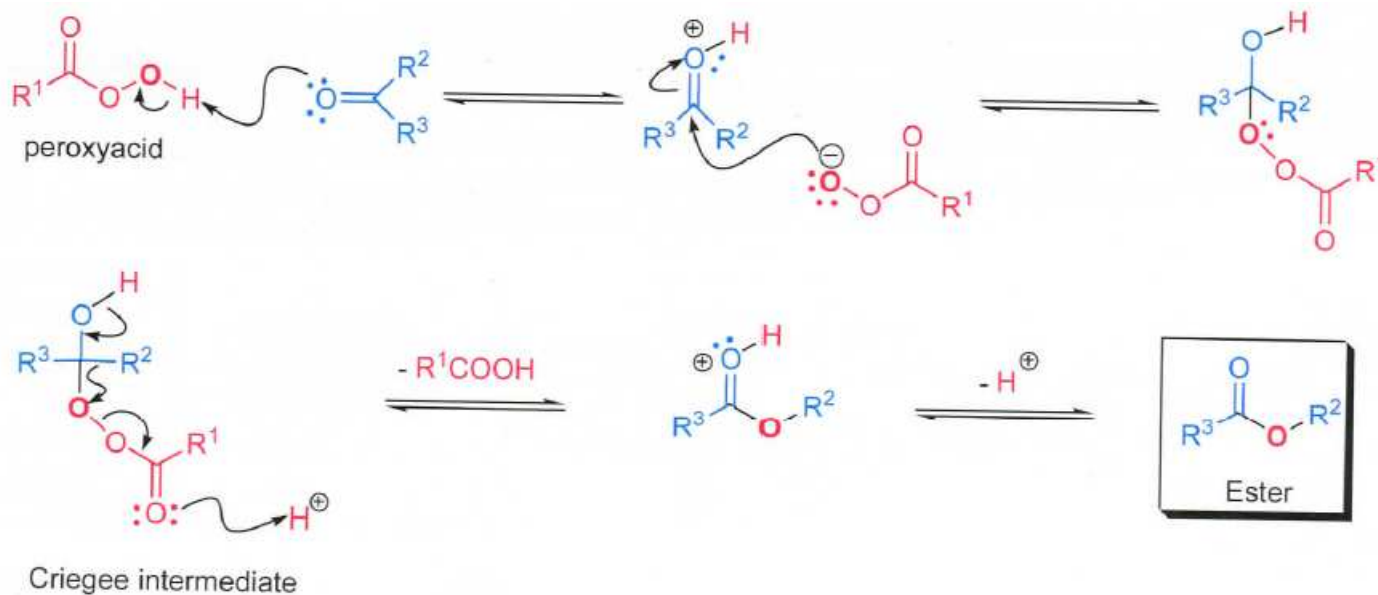
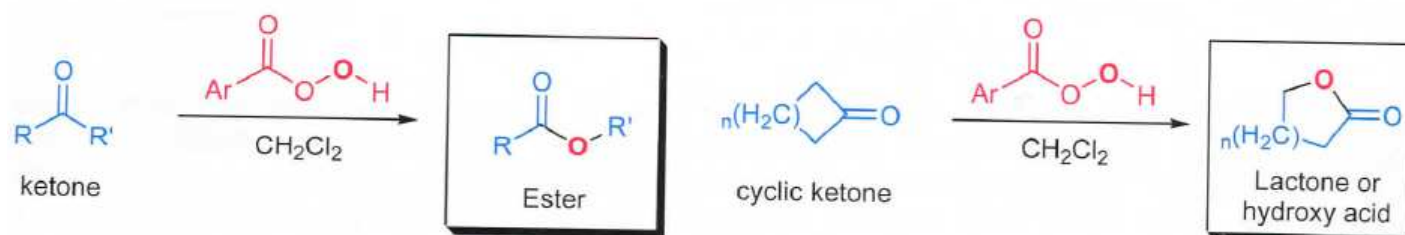


2) Procédé UCC: hexano-6-lactone



2.10. Constituants des polyamides

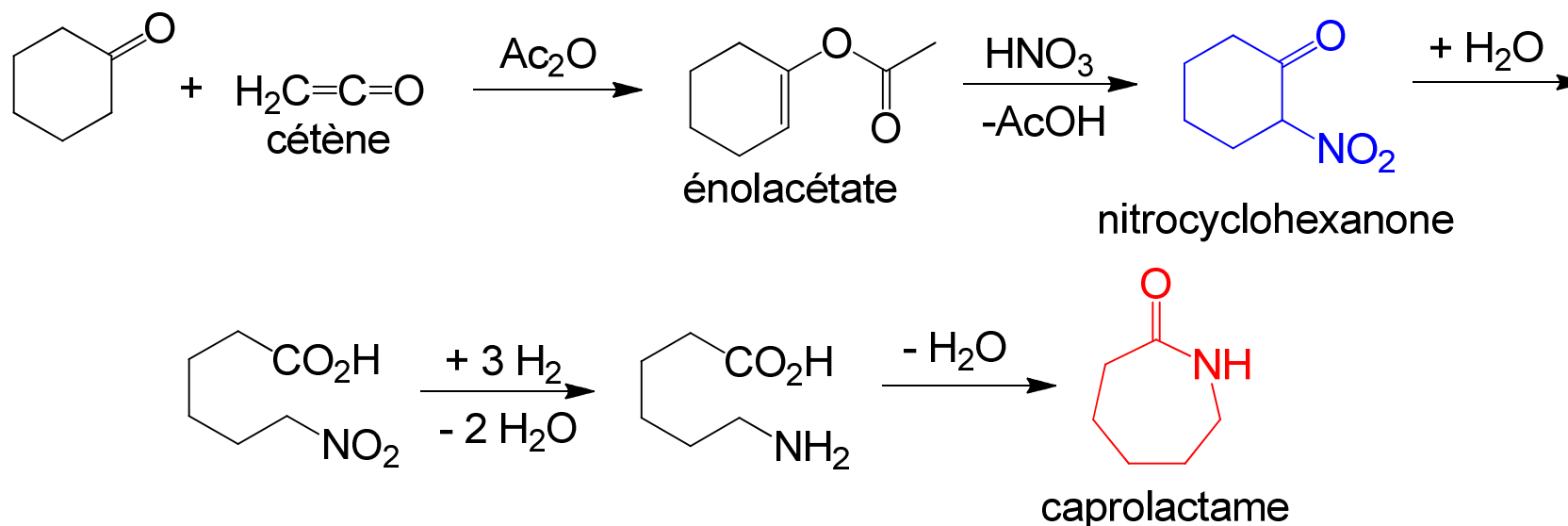
- Mécanisme de l'oxydation de Baeyer-Villiger



Adolf von Baeyer
(Nobel de chimie 1905)

2.10. Constituants des polyamides

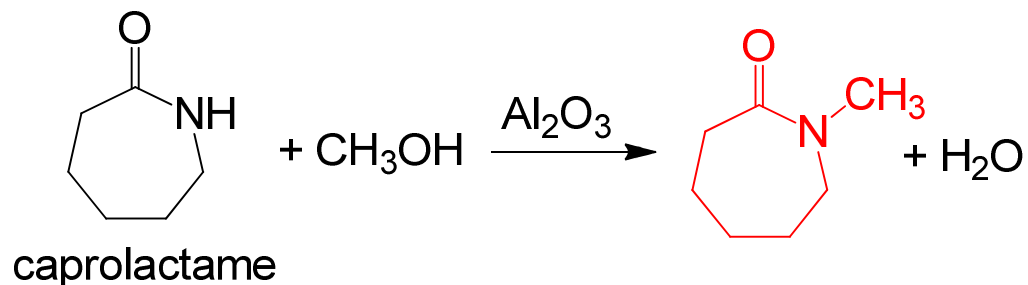
3) Procédé Techni-Chem (USA): 2-nitrocyclohexanone



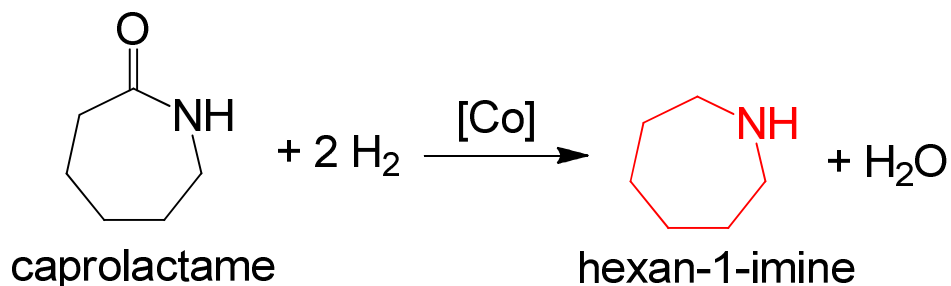
- Avantage: pas de sous-produits
- Désavantage: prix élevé du cétène
- N'a été exploité qu'à l'échelle expérimentale

2.10. Constituants des polyamides

- Utilisations de l' ϵ -caprolactame (mis à part le nylon):
- Synthèse de la *N*-méthylhexano-6-lactame (extractant pour aromatiques)

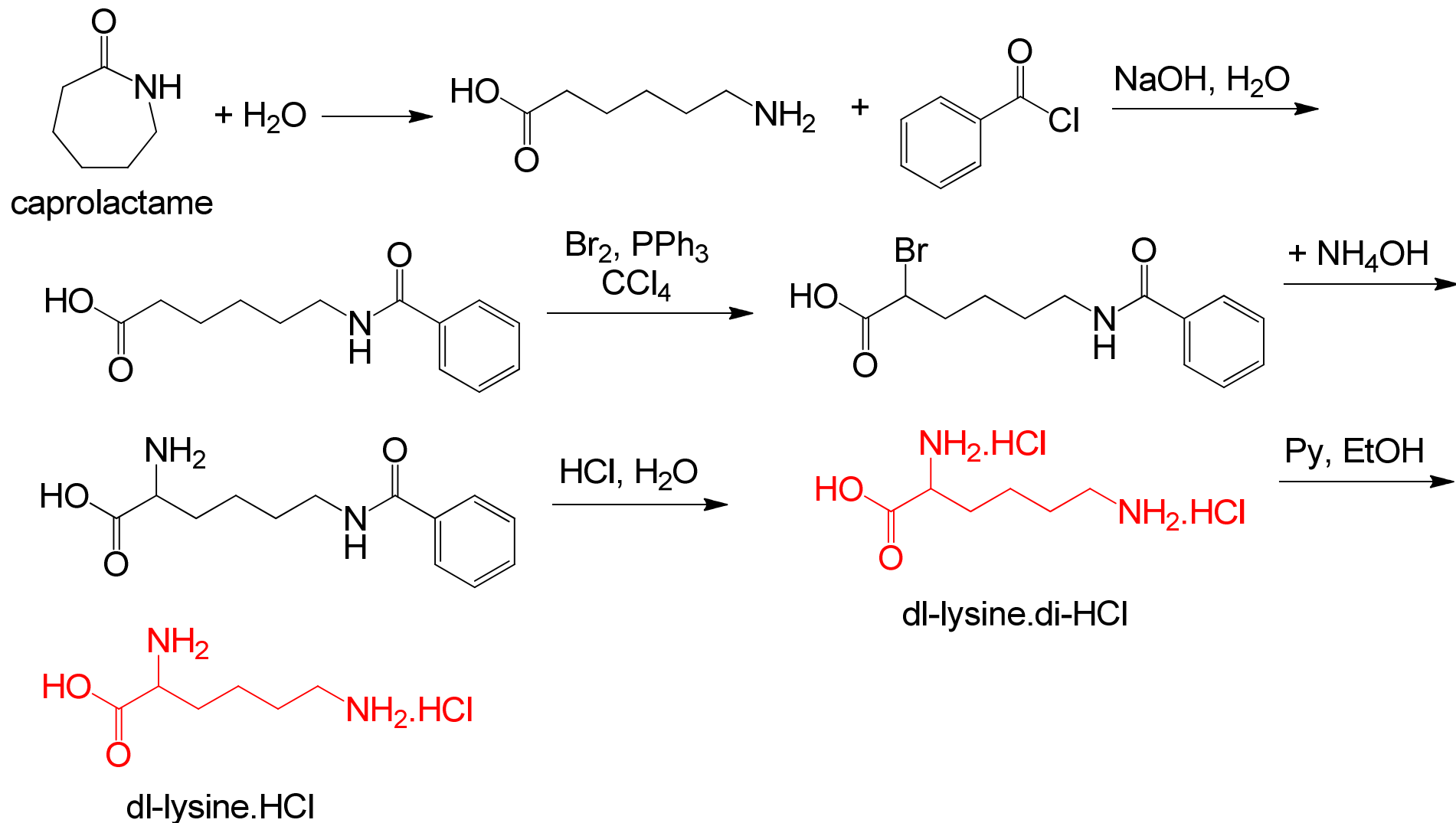


- Procédé Mitsubishi Chemical: synthèse de l'hexan-1-imine (intermédiaire pour produits pharmaceutiques et pesticides)



2.10. Constituants des polyamides

- Synthèse de la DL-lysine: acide aminé essentiel

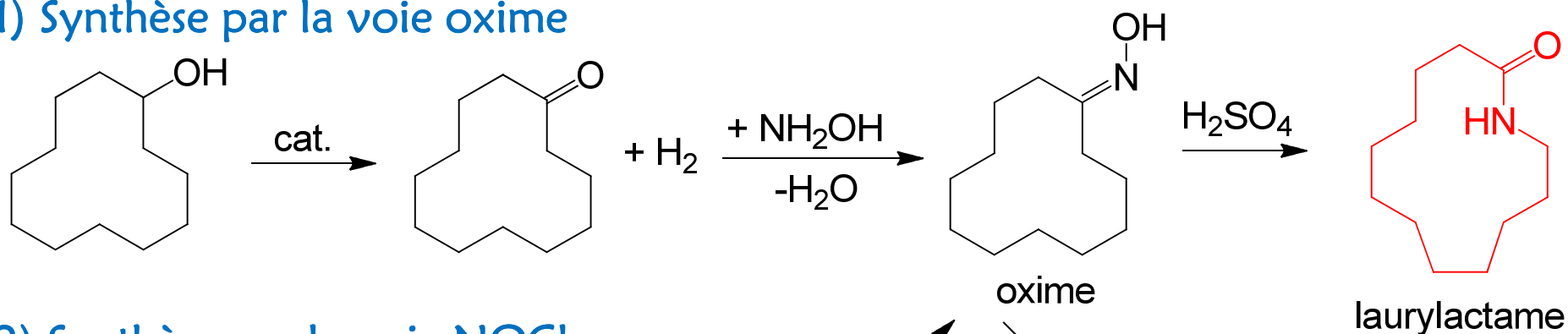


2.10. Constituants des polyamides

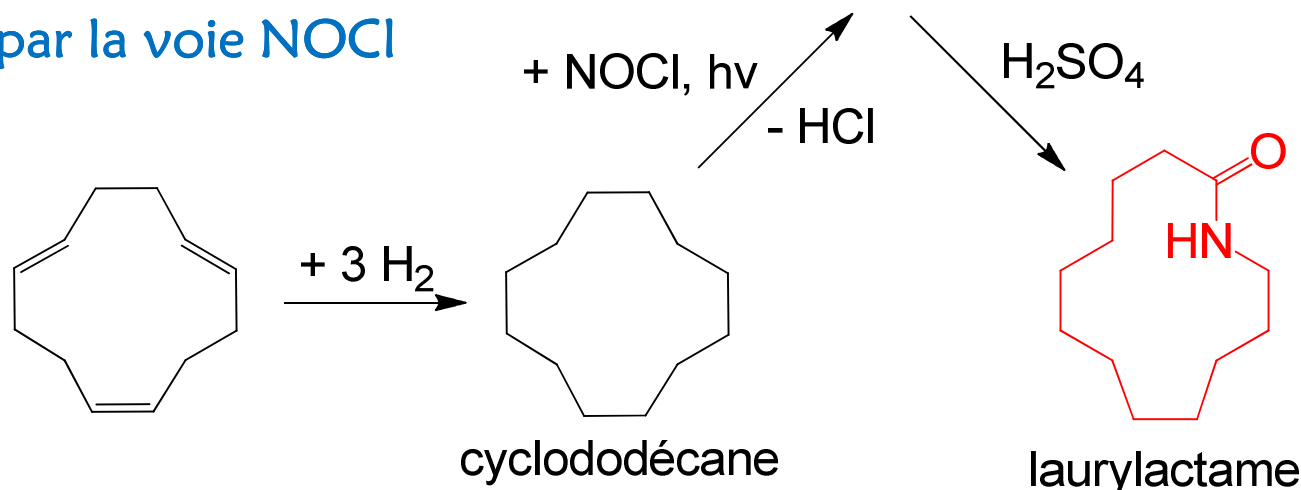
❖ Laurylactame

- Dodécano-12-lactame (laurylactame) est le **monomère du nylon-12**
- Voies de synthèse du laurylactame (3 étapes similaires à ϵ -caprolactame)

1) Synthèse par la voie oxime

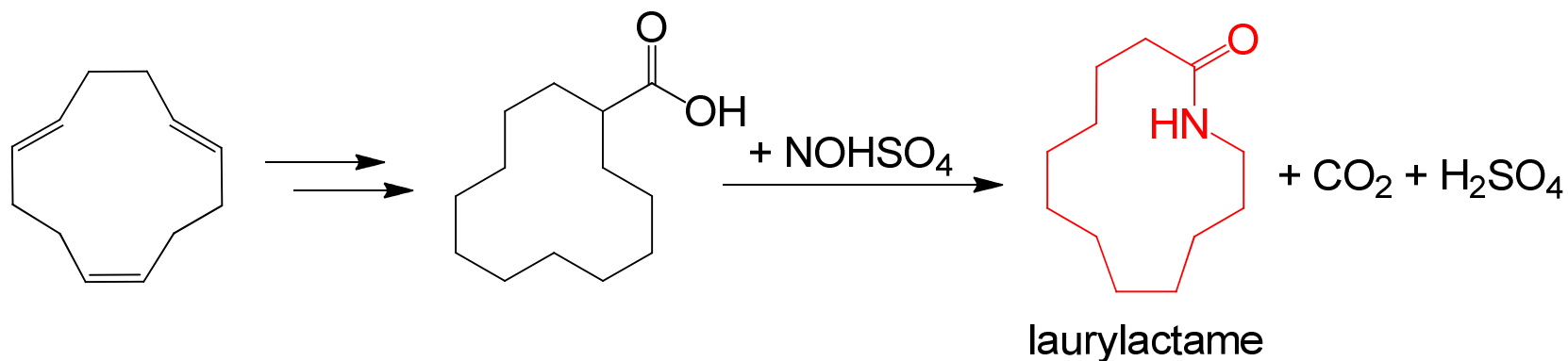


2) Synthèse par la voie NOCI



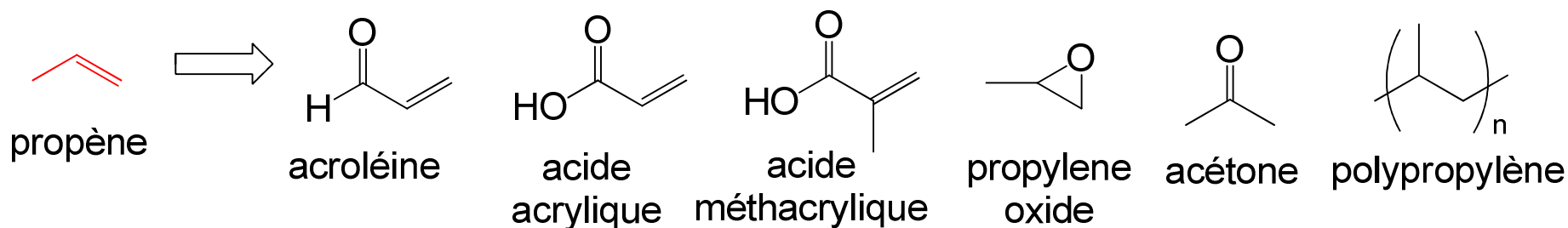
2.10. Constituants des polyamides

3) Procédé Snia Viscosa: acide cyclododécanecarboxylique



2.11. Produits dérivés du propène

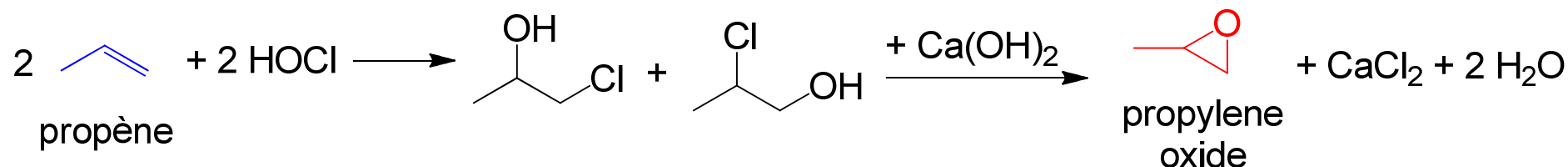
- Après l'éthylène, **le propène** est la 2^e matière première d'importance pour la production de composés organiques:



❖ Oxyde de propylène

- Voies de synthèse industrielle (>3)

1) Voie Chlorhydrine

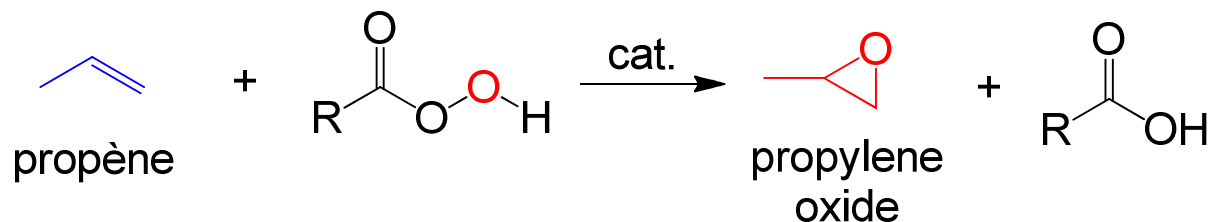


- Double rôle du Ca(OH)_2 : neutralisation de HCl et déshydrochloration

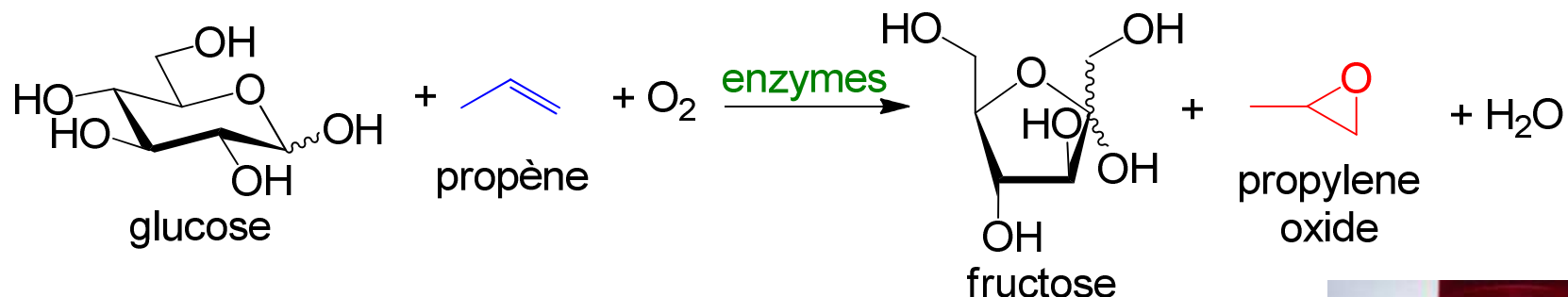


2.11. Produits dérivés du propène

2) Oxydation indirecte (époxydation)



3) Procédé Cetus: biosynthèse du 1,2-époxypropane



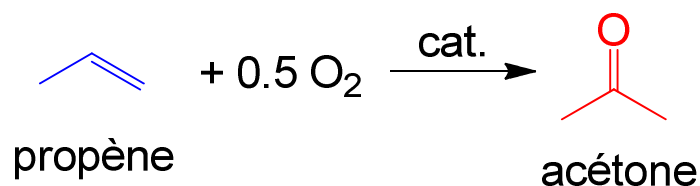
❖ Acétone

- Produit de départ de nombreux intermédiaires
- Trois voies principales de synthèse

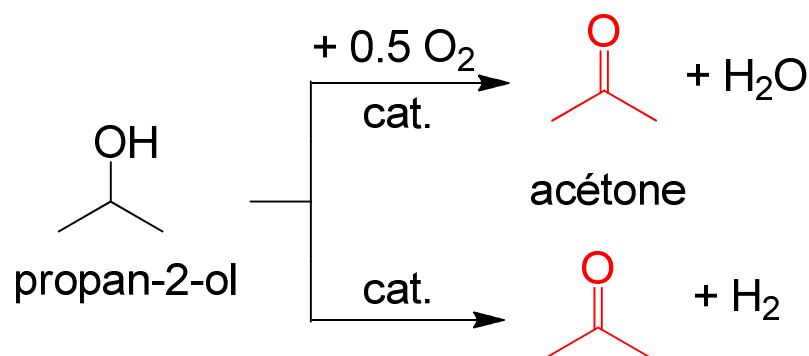


2.11. Produits dérivés du propène

1) Procédé Wacker-Hoechst: oxydation directe du propène



2) Déshydrogénation oxydante du propan-2-ol

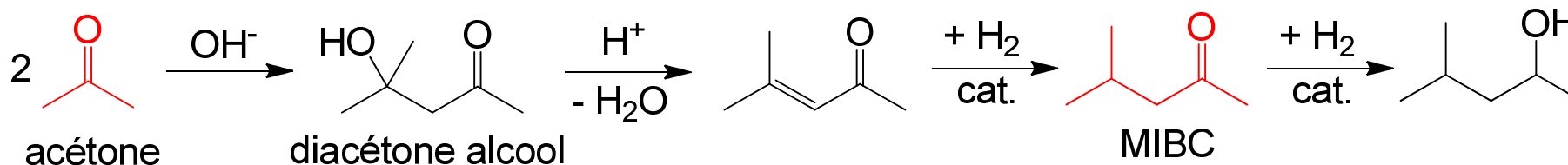


3) Co-production dans le procédé Hock du phénol (voir 1.3.12)

2.11. Produits dérivés du propène

- Synthèse de la 4-méthylpentan-2-one (méthylisobutylcétone, MIBC) à partir de l'acétone (3 étapes):

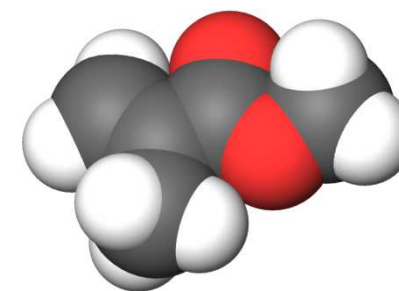
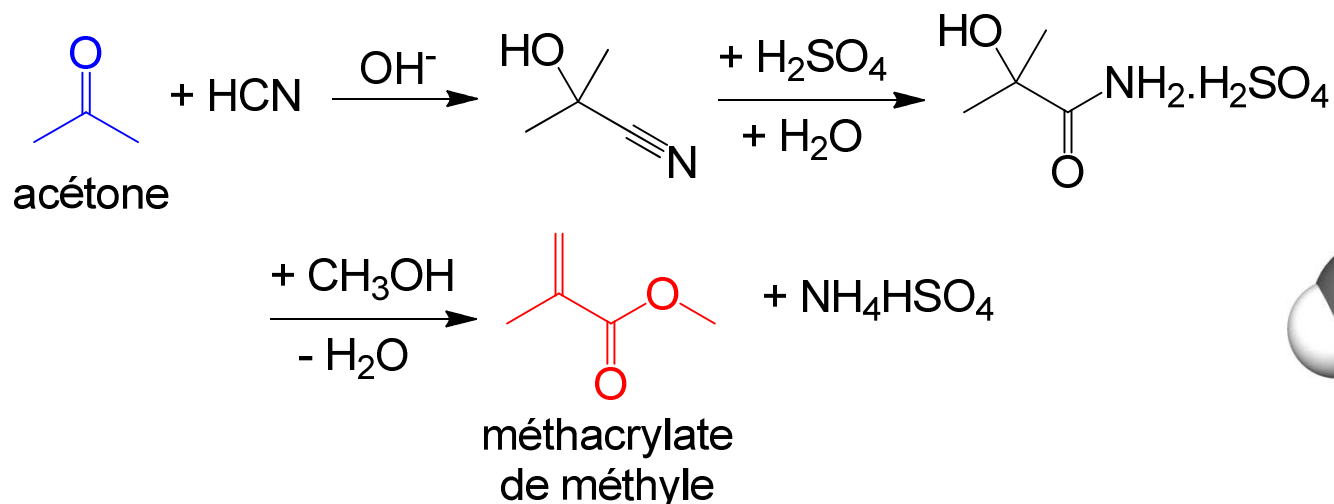
1) Aldolisation (basique); 2) Déshydratation (acide); 3) Hydrogénation



❖ Acide méthacrylique et esters

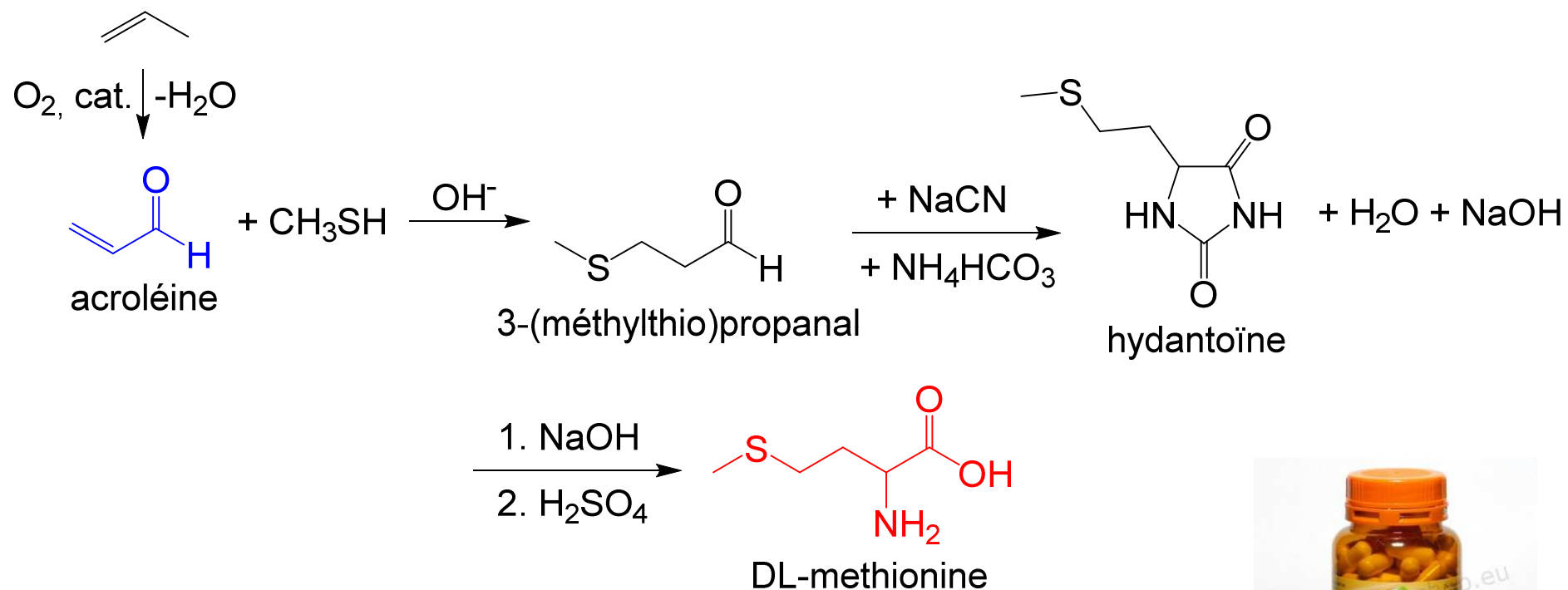
- Voie de synthèse en 3 étapes:

1) Addition de HCN; 2) Hydrolyse, déshydratation; 3) estérification



2.11. Produits dérivés du propène

- Synthèse de la méthionine (acide DL-2-amino-4-(méthylthio)butyrique)
- Acide aminé essentiel pour la biosynthèse des protéines, utilisé comme additif alimentaire dans la farine de soya



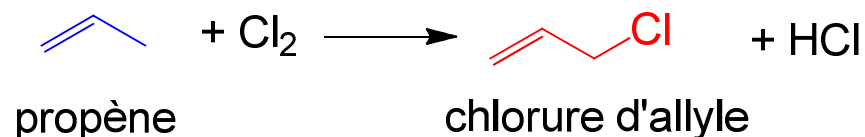
- Isomère D est converti en isomère L dans l'organisme



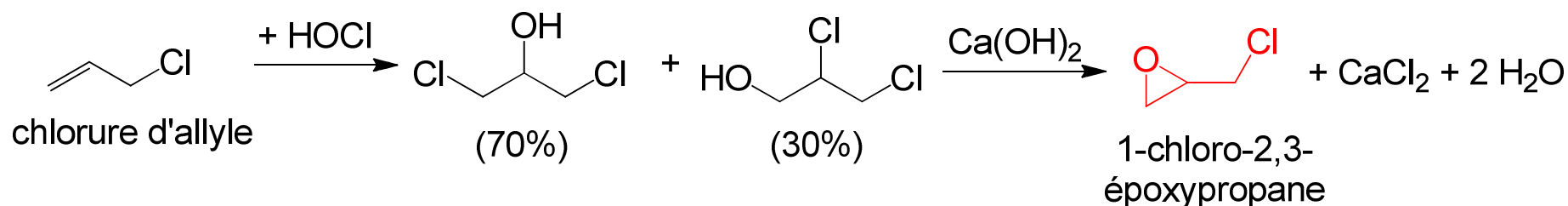
2.11. Produits dérivés du propène

❖ Chlorure d'allyle

- Un seul procédé industriel, d'autres en développement
- Procédé Shell (1936): chloration radicalaire « à chaud » du propène



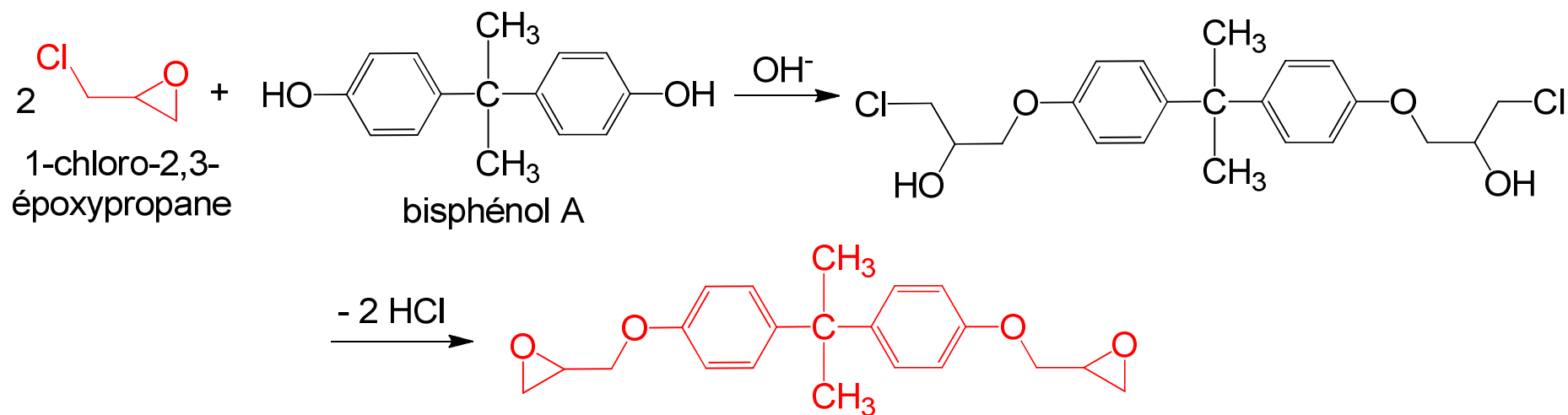
- Principalement utilisé pour la synthèse du 1-chloro-2,3-époxypropane



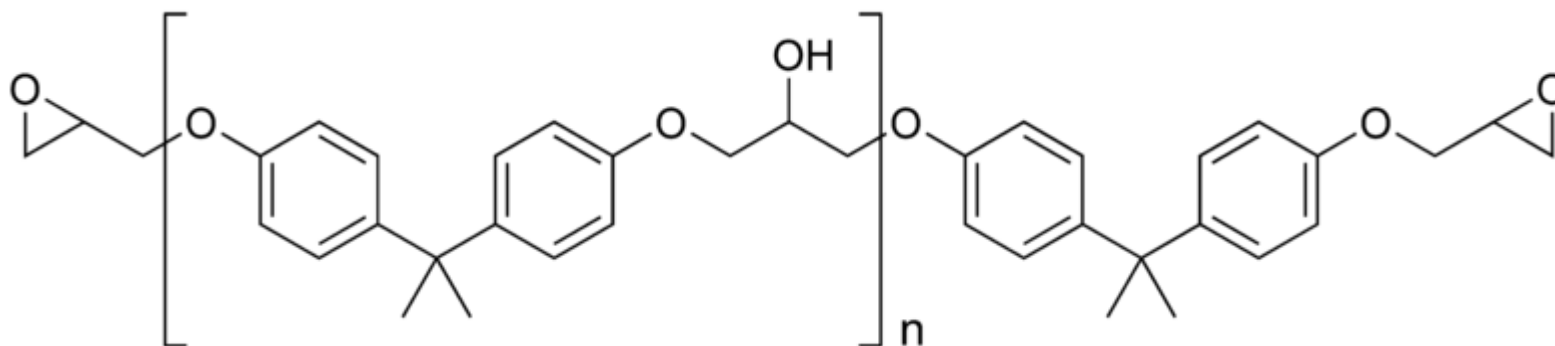
- 1-Chloro-2,3-époxypropane utilisé pour la fabrication des éthers glycidiques du bisphénol A, précurseur des résines époxy

2.11. Produits dérivés du propène

- Synthèse des éthers glycidiques du bisphénol A



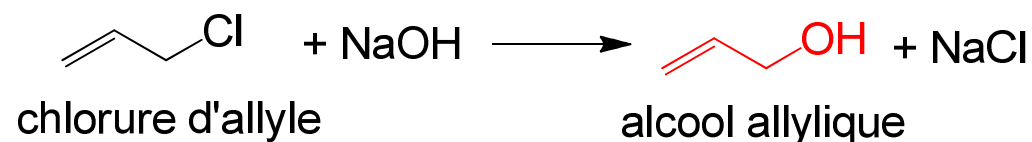
- Ethers obtenus peuvent continuer de réagir avec le bisphénol A pour conduire à des **molécules de masses moléculaires élevées (résines époxy)**



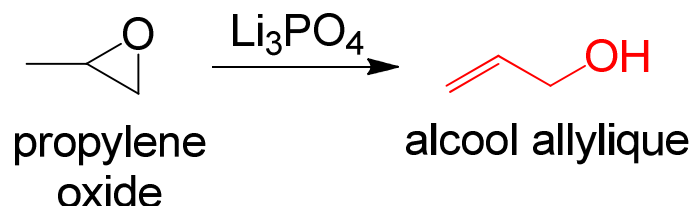
2.11. Produits dérivés du propène

❖ Alcool allylique et esters

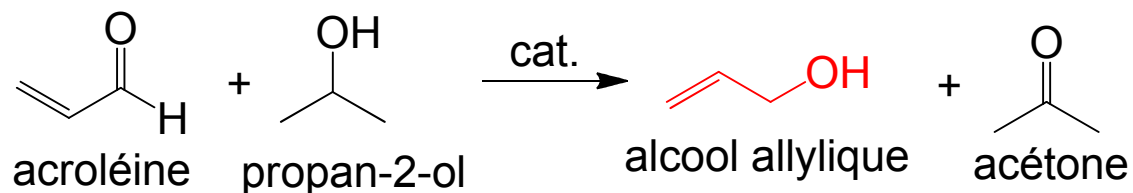
- Nombreuses voies de synthèse industrielle
- Procédés Shell et Dow: hydrolyse alcaline du chlorure d'allyle



- Procédé BASF-Wyandotte: isomérisation de l'oxyde de propylène

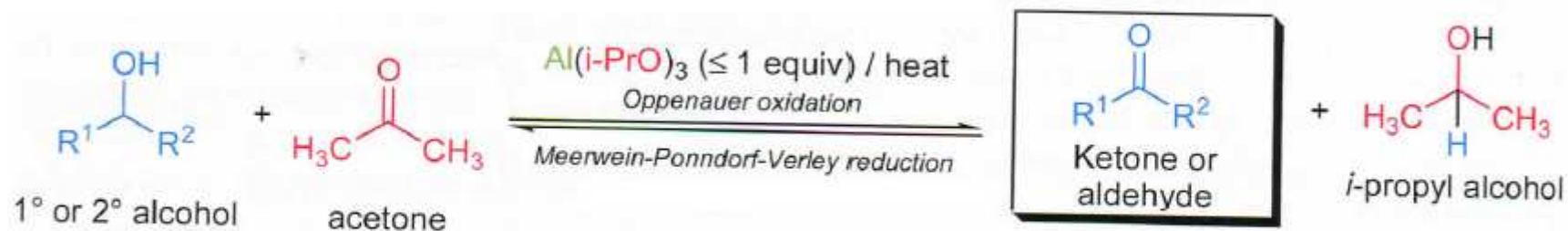


- Hydrogénation de l'acroléine (Oppenauer oxidation)

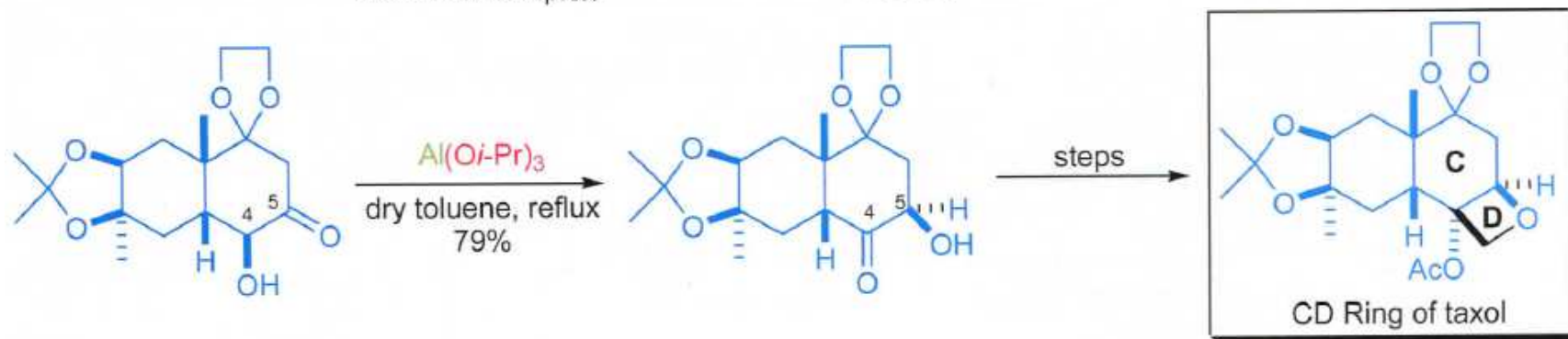
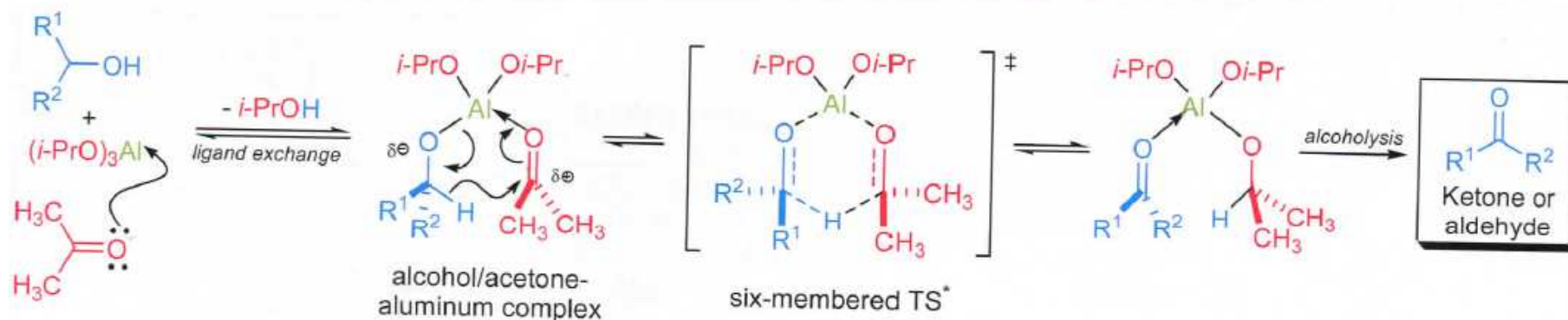


2.11. Produits dérivés du propène

- **Oxydation de Oppenauer** (réduction de Meerwein-Ponndorf-Verley) -

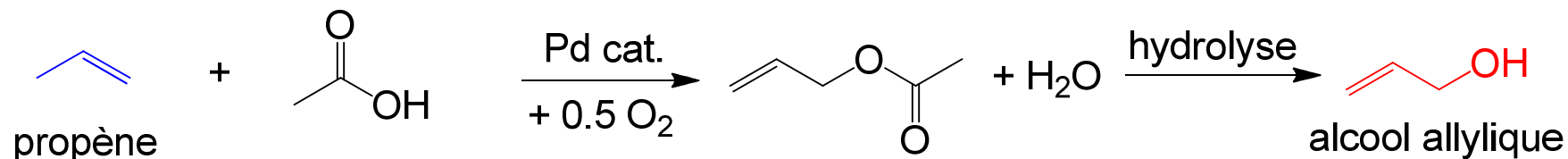


$\text{R}^1 = \text{alkyl, aryl, alkenyl}; \text{R}^2 = \text{H, alkyl, aryl, alkenyl}$

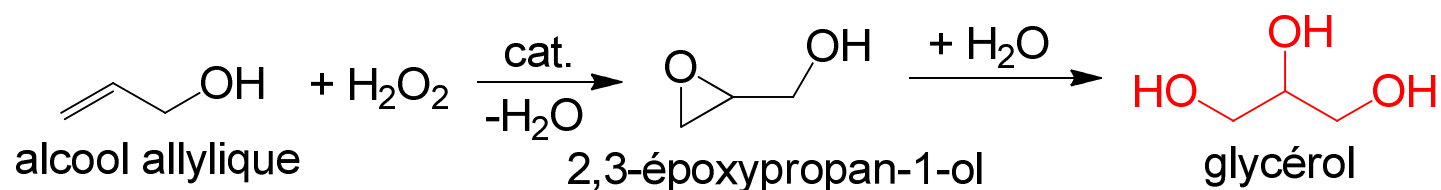


2.11. Produits dérivés du propène

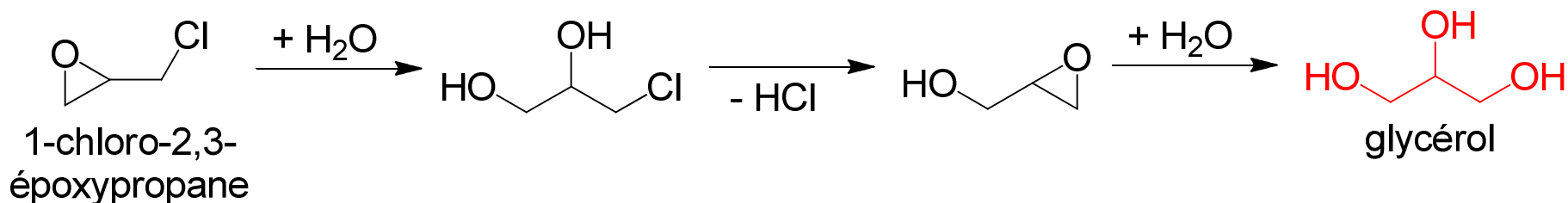
- Hydrolyse de l'acétate d'allyle



- Alcool allylique est utilisé, entre autres, pour la préparation du glycérol

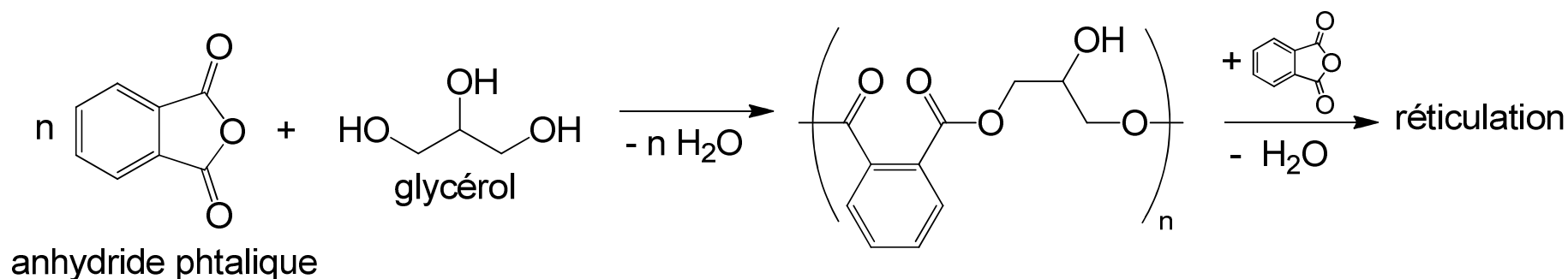


- Glycérol peut être aussi préparé à partir du 1-chloro-2,3-époxypropane



2.11. Produits dérivés du propène

- **Demande élevée en glycérol**: détergents synthétiques, agent d'humidification, antigel, additif, etc.
- Comme « triol » pour des réactions nécessitant des composés multifonctionnels, *i.e.* **résines alkydes**



- Résines alkydes sont des **matières premières de l'industrie des peintures et des vernis**

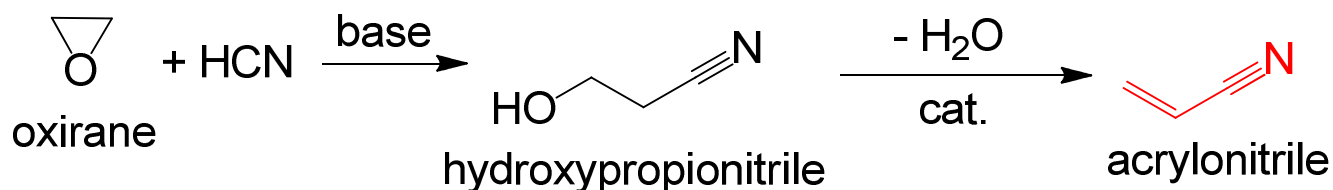


2.11. Produits dérivés du propène

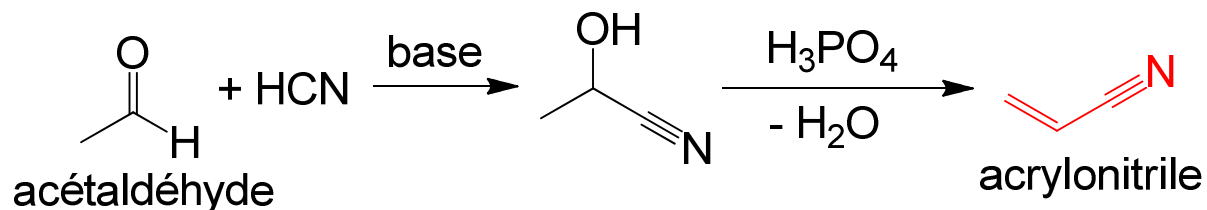
❖ Acrylonitrile

- Nombreuses applications comme monomère, co-monomère dans les thermoplastiques, élastomères, résines et fibres synthétiques
- Voies de synthèse industrielle de l'acrylonitrile (>3)

1) Voie oxirane: addition de HCN et déshydratation

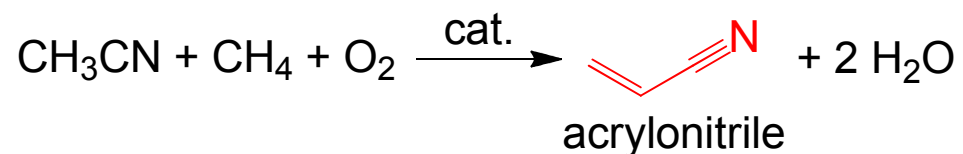
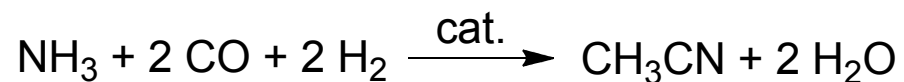


2) Voie acétaldéhyde: addition de HCN et déshydratation



2.11. Produits dérivés du propène

3) Procédé Monsanto: à partir de gaz de synthèse et de NH_3



- 2^e étape: méthylation oxydante
- Produits finis utilisant l'acrylonitrile



Fibres acryliques



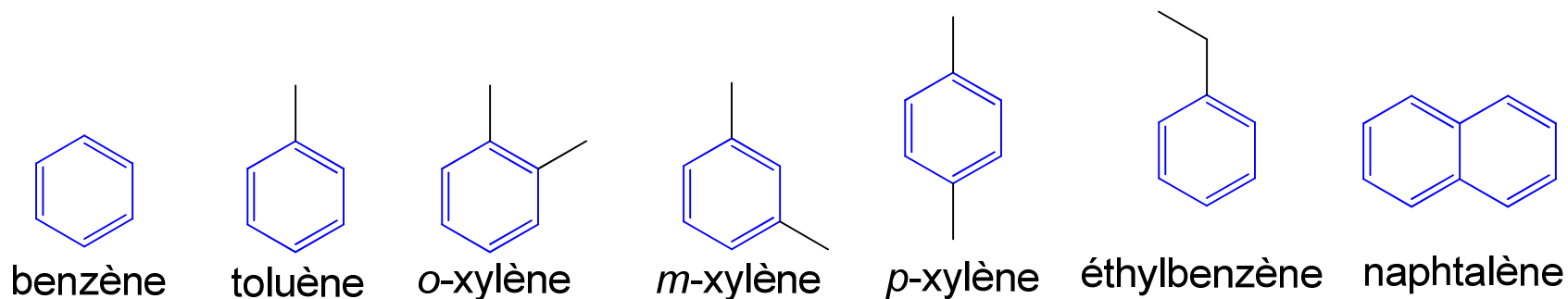
Plastiques SAN



Caoutchouc nitrile

2.12. Composés aromatiques

- Produits-clés de la chimie des aromatiques:



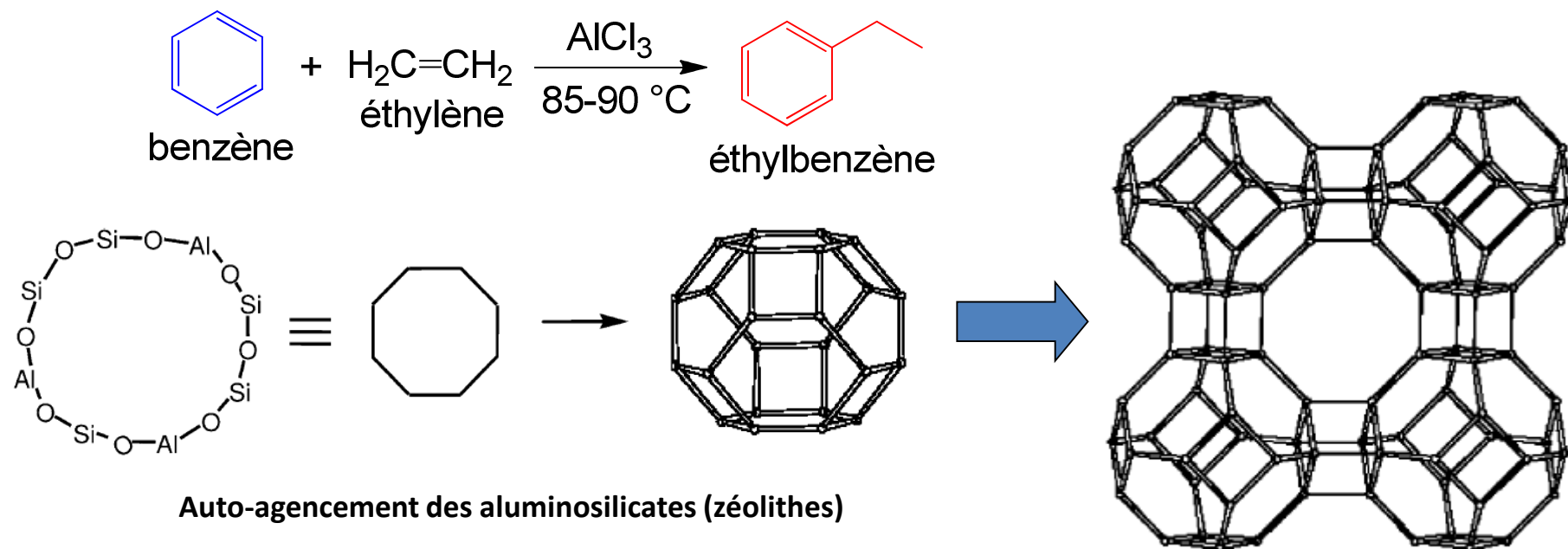
- Principaux procédés de fabrication des aromatiques:

- 1) Synthèse possible à partir de petites molécules (non-viable économiquement)
- 2) Séparation directe à partir de charbon ou de pétrole brut (peu utilisée)
- 3) Production actuelle: à partir de charbon ou pétrole brut par voies thermiques ou catalytiques suivies d'une séparation ([reformage](#), [vapocraquage](#), voir 1.2)

2.12. Composés aromatiques

❖ Éthylbenzène

- Deux procédés industriels pour l'éthylation du benzène:
 - 1) En phase liquide avec catalyseurs de Friedel-Crafts (AlCl_3 , BF_3 , FeCl_3 , etc.)
 - 2) En phase gazeuse sur des catalyseurs porteurs de H_3PO_4 ou **zéolithes**

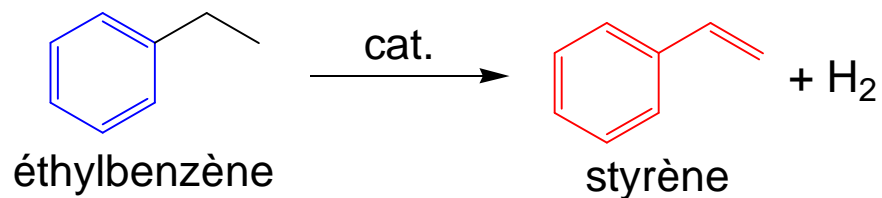


- Utilisations de l'éthylbenzène: **déshydrogénation du styrène, solvant**

2.12. Composés aromatiques

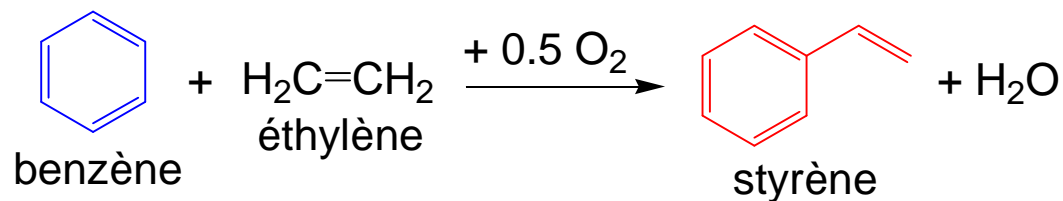
❖ Styrène

- Principale voie d'accès: **déshydrogénation catalytique de l'éthylbenzène**

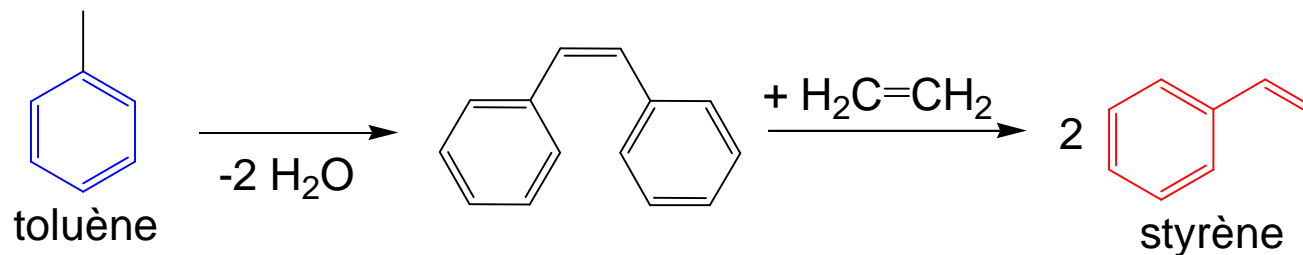


- Autres voies industrielles:

1) Oxyalkylation

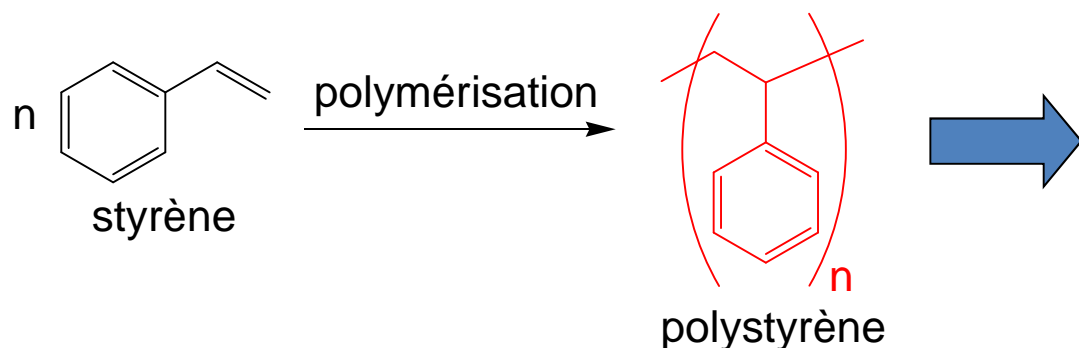


2) Dimérisation oxydéshydrogénante du toluène suivie d'une métathèse



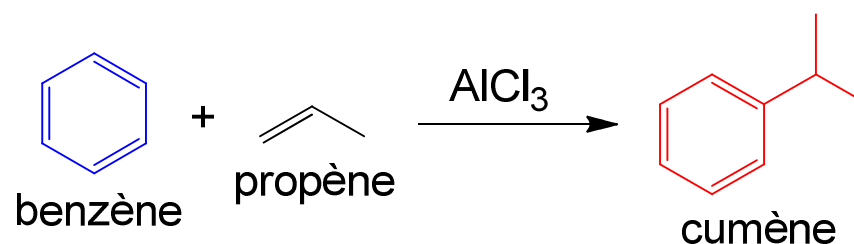
2.12. Composés aromatiques

- Principale utilisation du styrène: **polystyrène** (thermoplastiques, élastomères, résines thermoformables, etc.)



❖ Cumène

- Synthèse du cumène ou isopropylbenzène (IDEM à l'éthylbenzène):

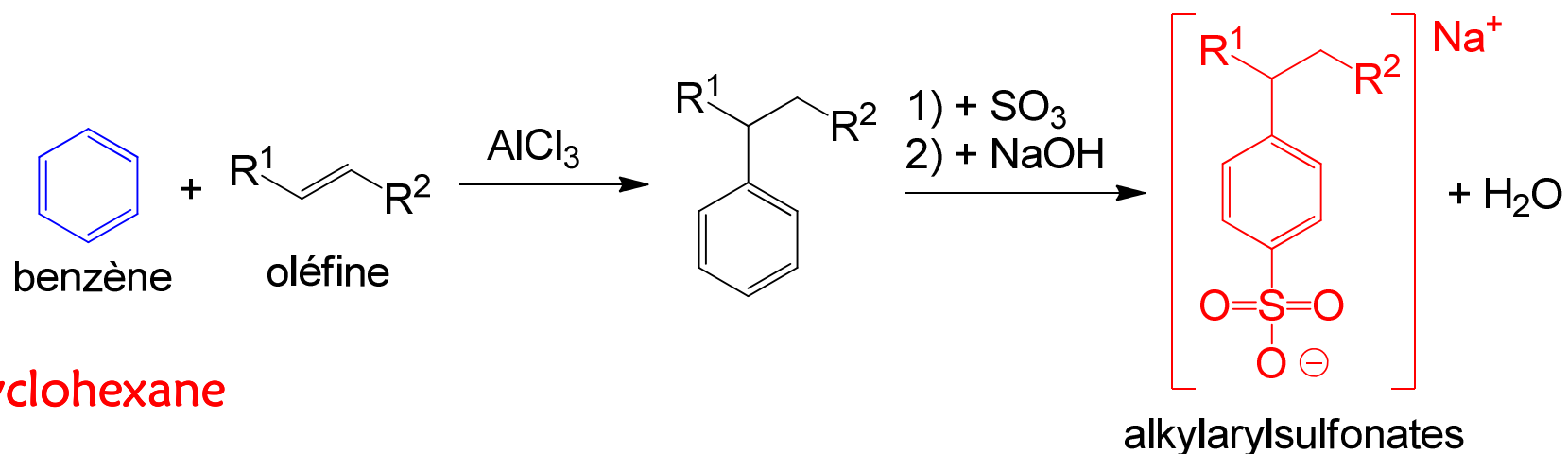


- Utilisations du cumène: **synthèse du phénol** (procédé Hock), mélange avec l'essence pour **augmenter l'indice d'octane**

2.12. Composés aromatiques

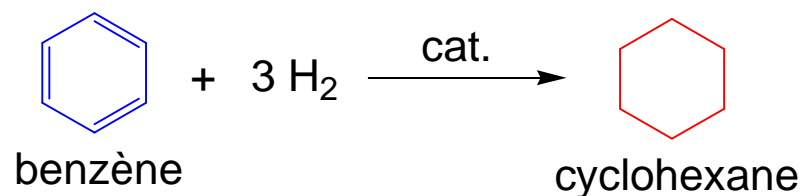
❖ Alkylbenzènes supérieurs

- Servent à la fabrication des **alkylarylsulfonates** (détergents anioniques)



❖ Cyclohexane

- Synthèse par hydrogénation du benzène



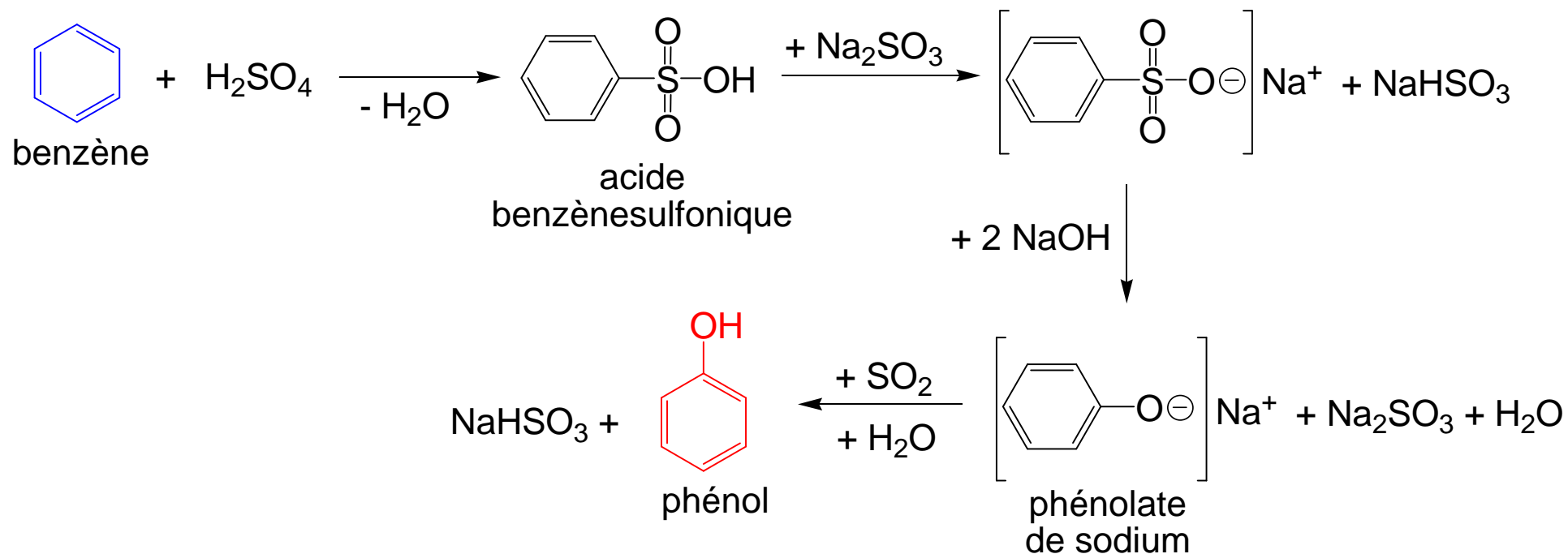
- Utilisations du cyclohexane: **précurseur du mélange one/ol, HMDA et acide adipique**

2.12. Composés aromatiques

❖ Phénol

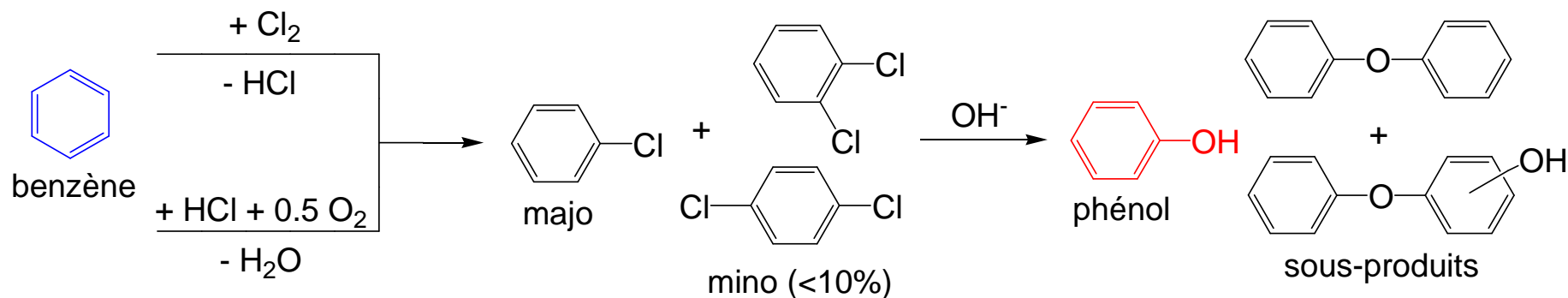
- Second produit issu du benzène (30% production)
- Synthèse industrielle à partir du benzène (2)

1) Voie acide benzènesulfonique (procédé classique)

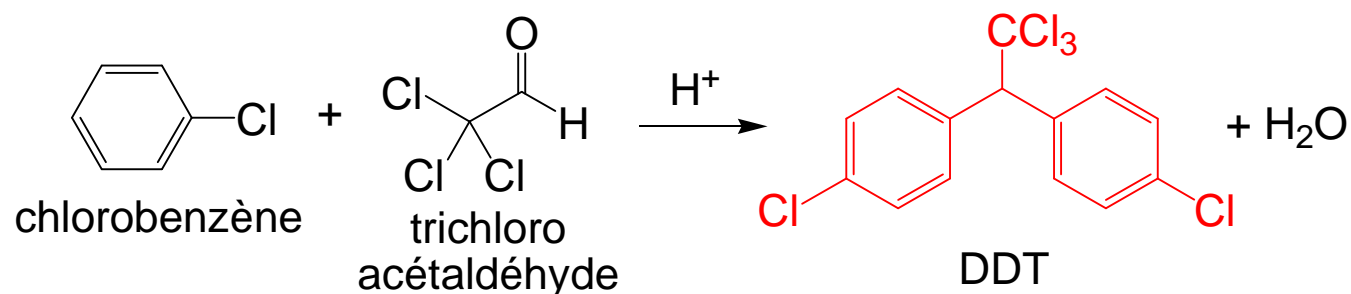


2.12. Composés aromatiques

2) Voie chlorobenzène



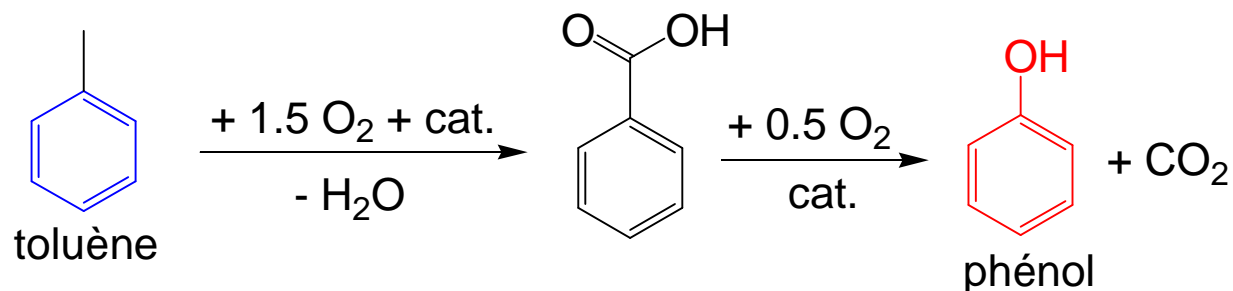
- Procédé Raschig-Hooker (HCl) avantage économique Dow et Bayer (Cl₂)
- Synthèse du DDT, *i.e.* 1,1-bis(4-chlorophényl)-2,2,2-trichloroéthane, par condensation du chlorobenzène avec le trichloroacétaldéhyde



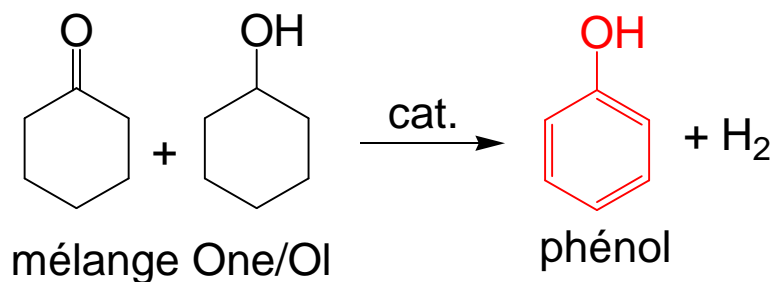
- Insecticide interdit dans de nombreux pays (mutagène...)

2.12. Composés aromatiques

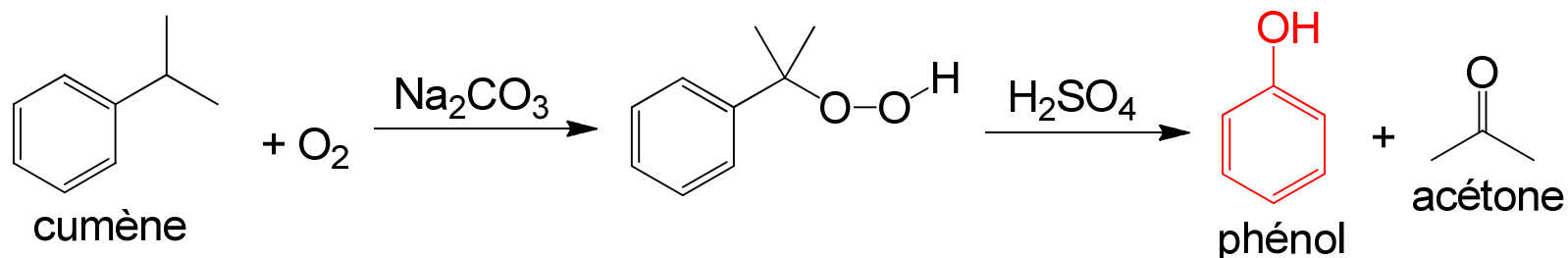
3) Voie toluène-acide benzoïque (procédé Dow et California Research)



4) Voie one/ol par déshydrogénation (procédé Scientific Design)



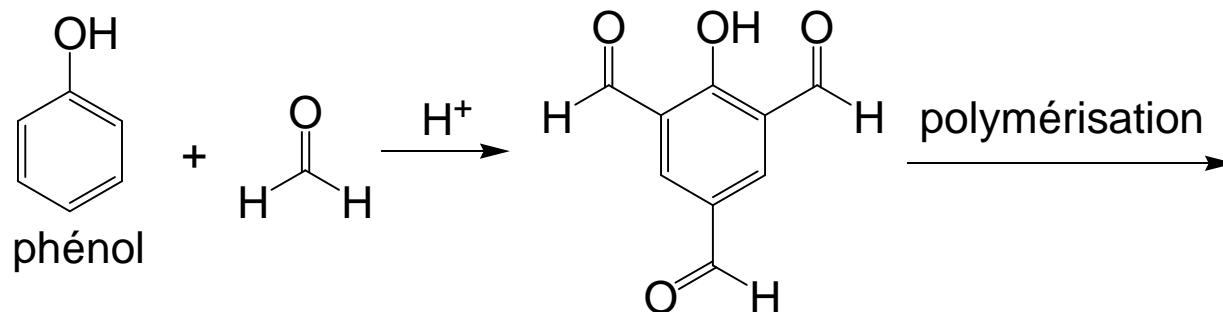
5) Procédé Hock (plus répandu)



- Oxydation du cumène suivie d'une scission en phénol et acétone

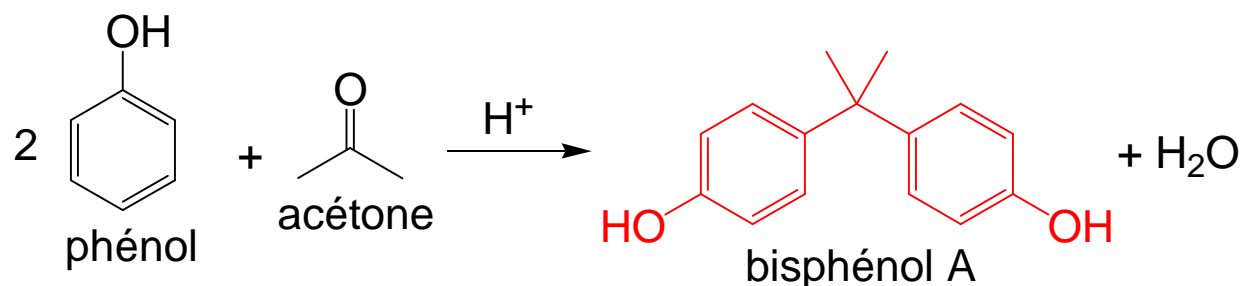
2.12. Composés aromatiques

- Utilisations du phénol: **résines phénoliques** (bakélite, novolacs)



Carrosserie en bakélite

- Fabrication du bisphénol A



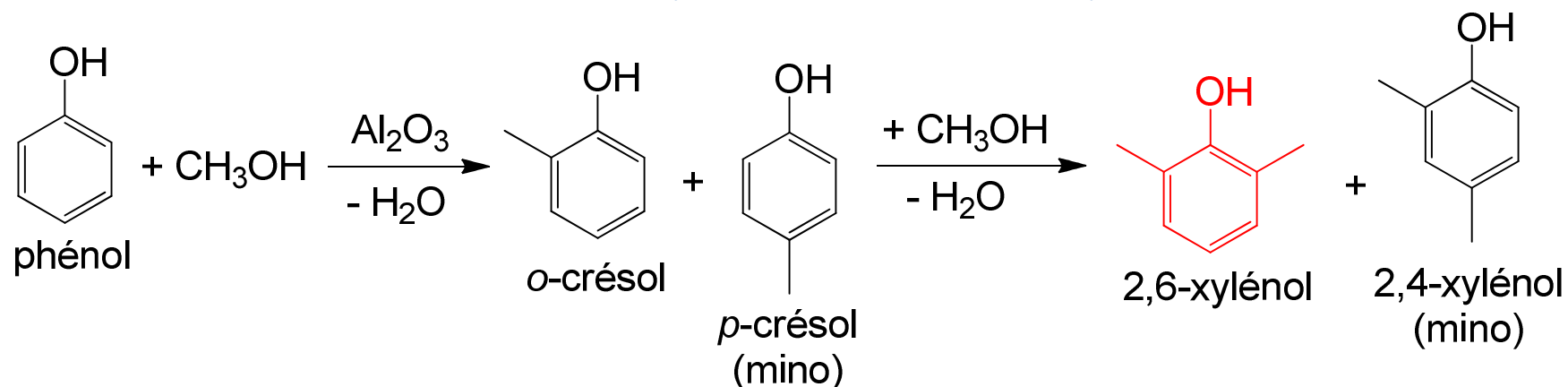
Plastiques alimentaires

- Largement utilisé dans résines et thermoplastiques

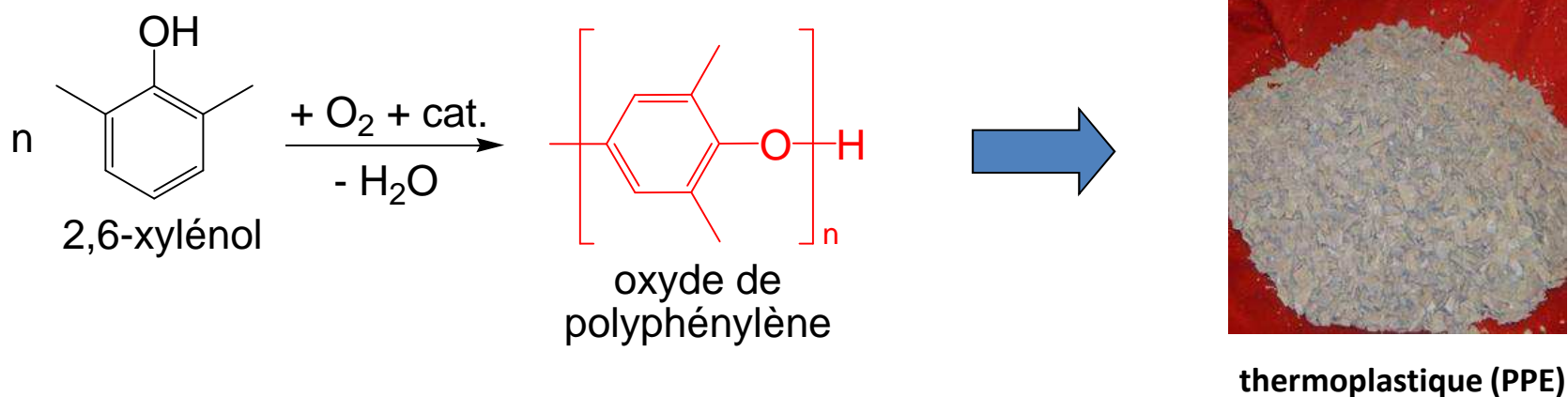
* **Effets toxiques potentiels** sur le cerveau et prostate des bébés et foetus!

2.12. Composés aromatiques

- Synthèse des crésols et xylénols par méthylation du phénol



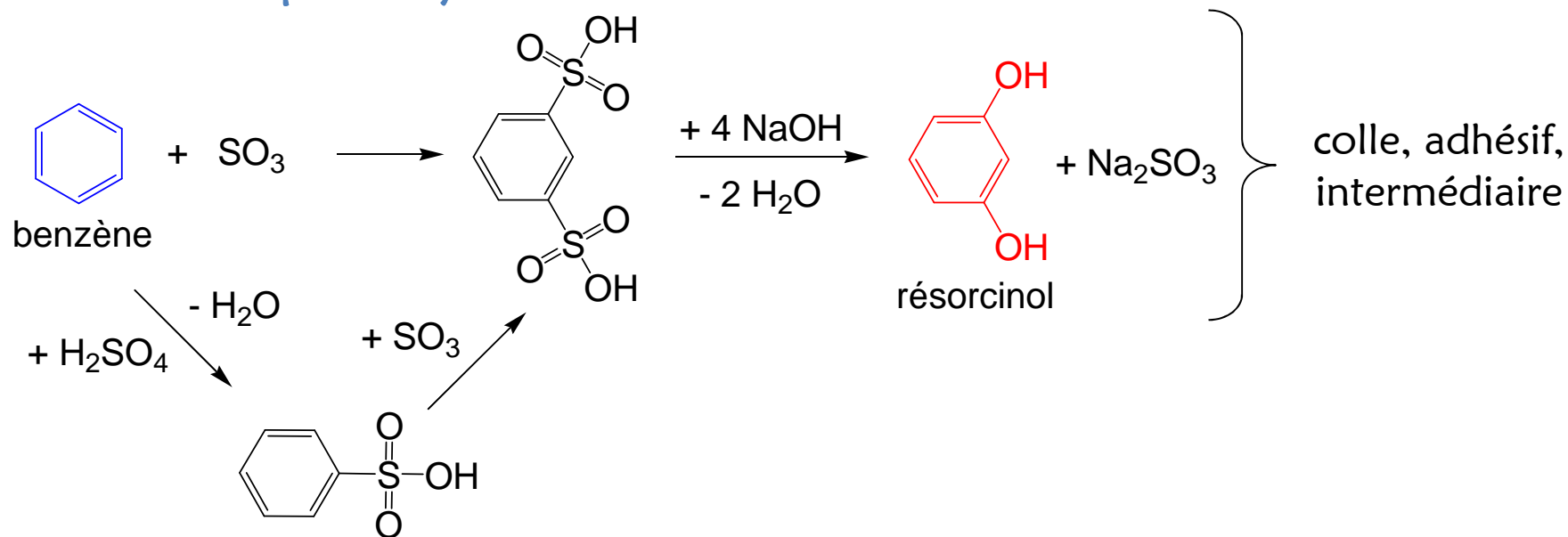
- O*-Crésol utilisé comme précurseur d'herbicides et d'insecticides
- Xylénol dans la fabrication de l'oxyde de polyphénylène (PPE)



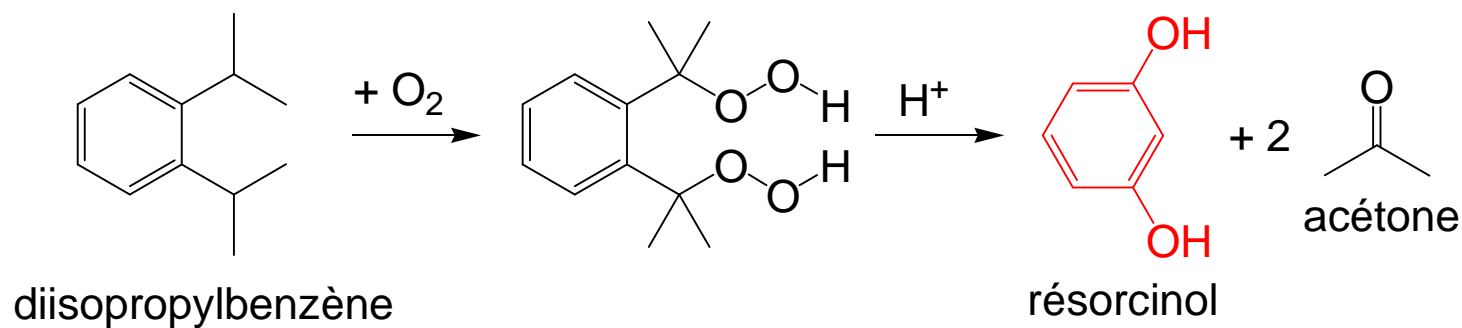
2.12. Composés aromatiques

❖ Dihydroxybenzènes

- Voie classique de synthèse du **résorcinol**

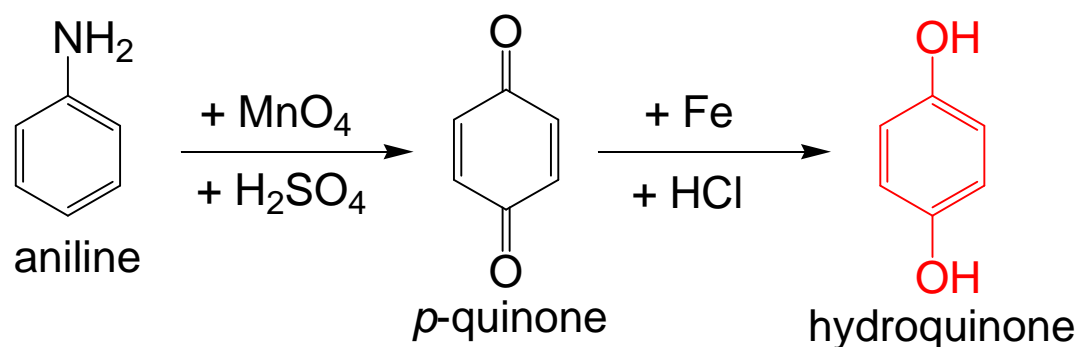


- Procédé Hock (similaire au phénol)

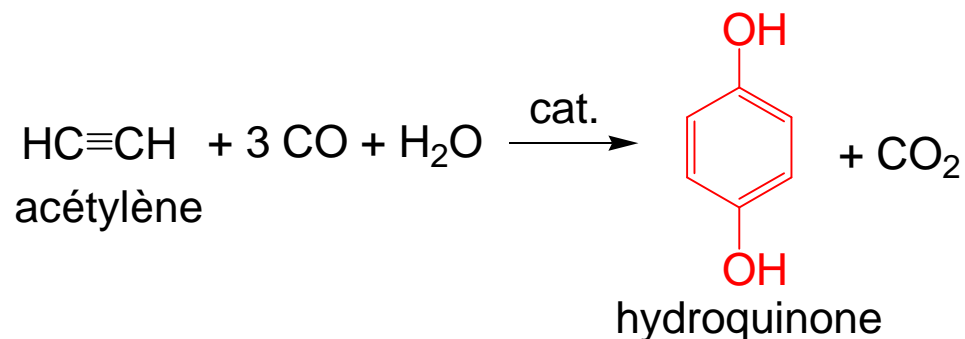


2.12. Composés aromatiques

- Synthèse de l'**hydroquinone** par oxydation/réduction de l'aniline



- Procédé Reppe par cyclocarbonation de l'acétylène



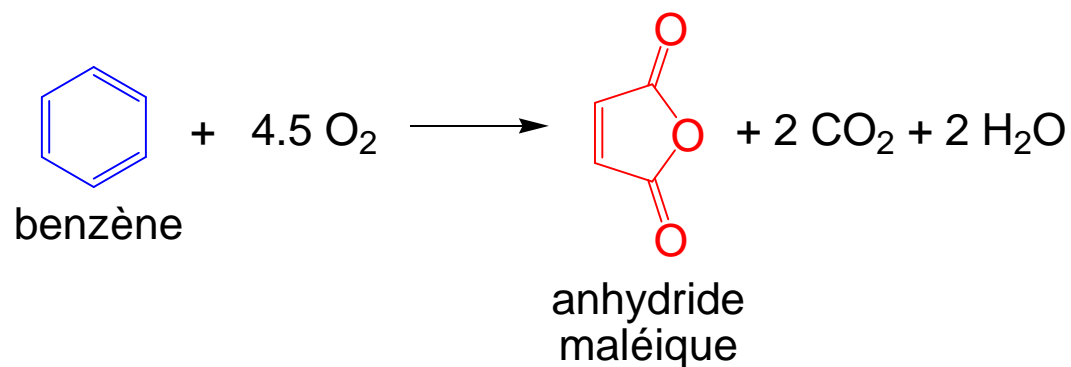
- Utilisations de l'hydroquinone: agent de blanchiment pour la peau, développement photographique

2.12. Composés aromatiques

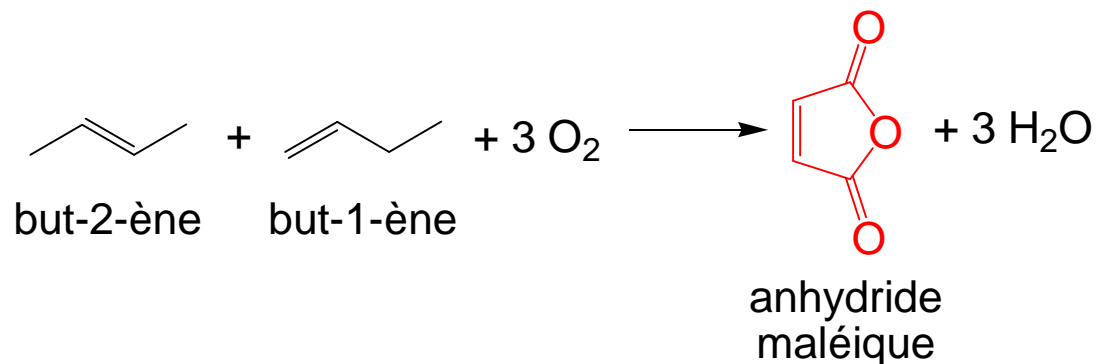
❖ Anhydride maléique

- Voie de synthèse industrielle de l'anhydride maléique (2):

1) Oxydation du benzène (catalysée par V_2O_5)

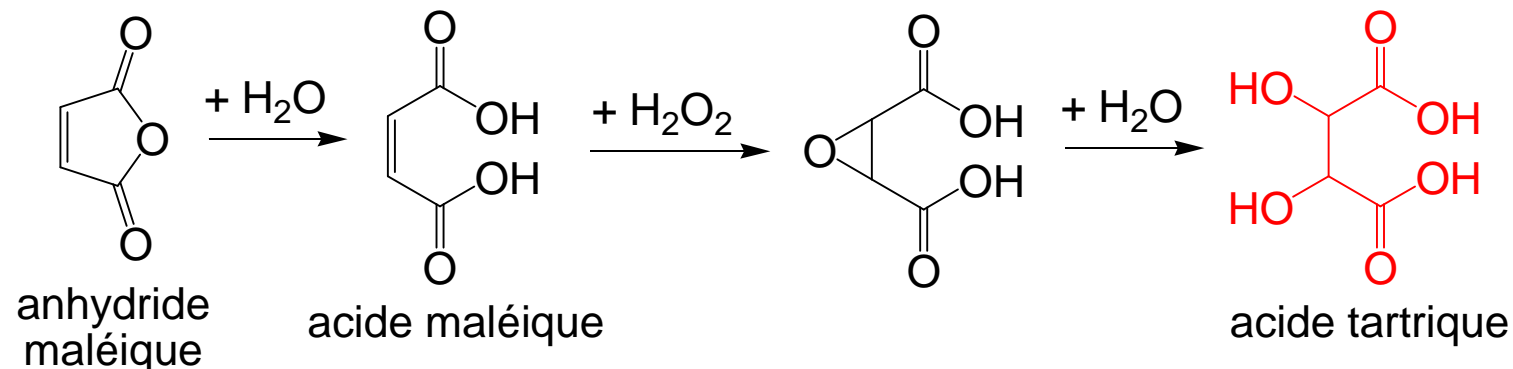


2) Oxydation du butène (catalysée par V_2O_5)

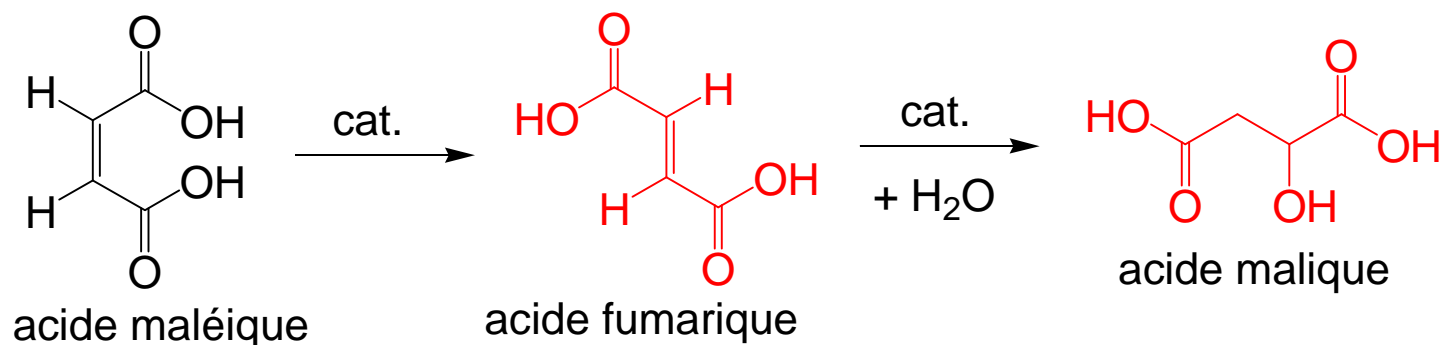


2.12. Composés aromatiques

- Produits issus de l'anhydride maléique
- Synthèse de l'acide DL-tartrique



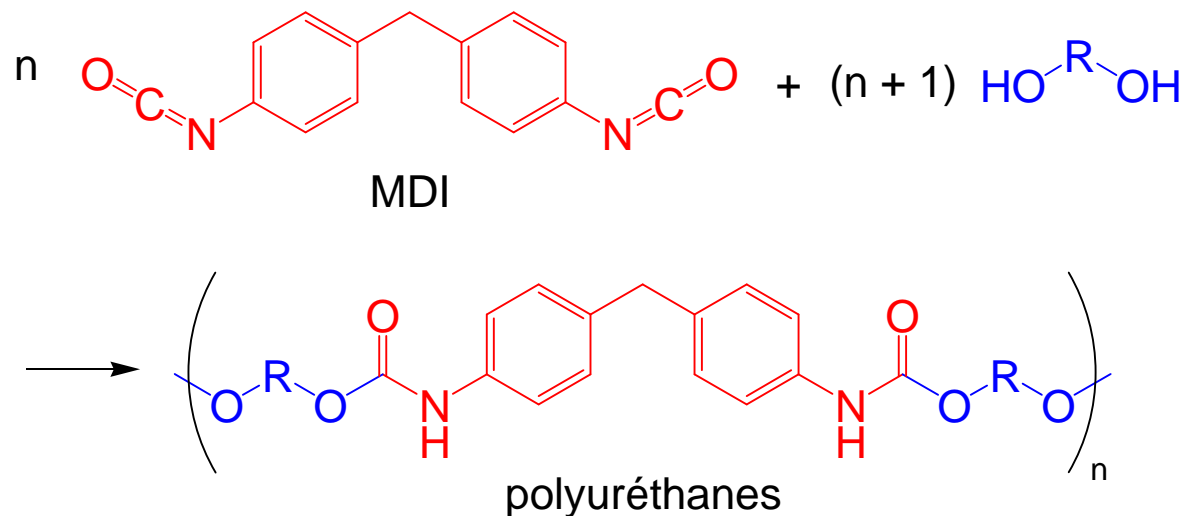
- Conversion de l'acide tartrique en acides fumarique et malique



- Utilisations de l'acide tartrique: cachets contre indigestions et maux de tête, additif alimentaire (E334) comme antioxydant et régulateur de pH

2.12. Composés aromatiques

❖ Diisocyanates



- **Polyuréthanes:** mousses souple et rigide, enduits, fibres Spandex[®], cuir synthétique, caoutchouc synthétique, colorants, peintures, colles



3. Chimie verte et environnementale

Plan du cours 05:

3.1. Définition et principes

3.2. Applications de la chimie verte

3.2.1. Industrie verte

3.2.2. Fluides supercritiques

3.2.3. Réactions dans l'eau

3.2.4. Liquides ioniques

3.2.5. Micro-ondes

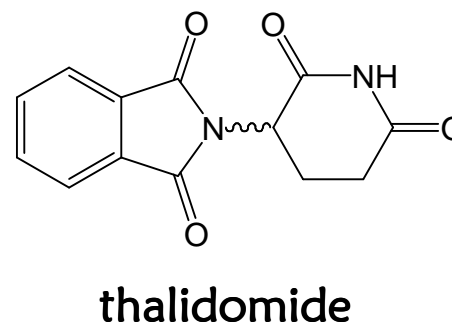
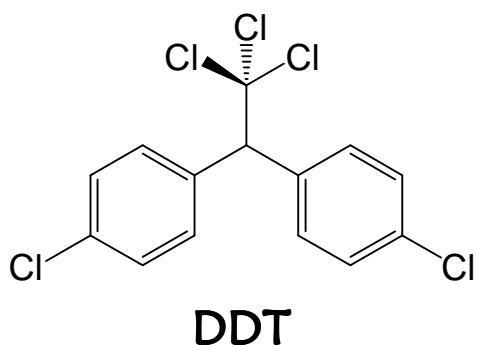
3.2.6. Glycosylation verte



3.1. Définitions et principes

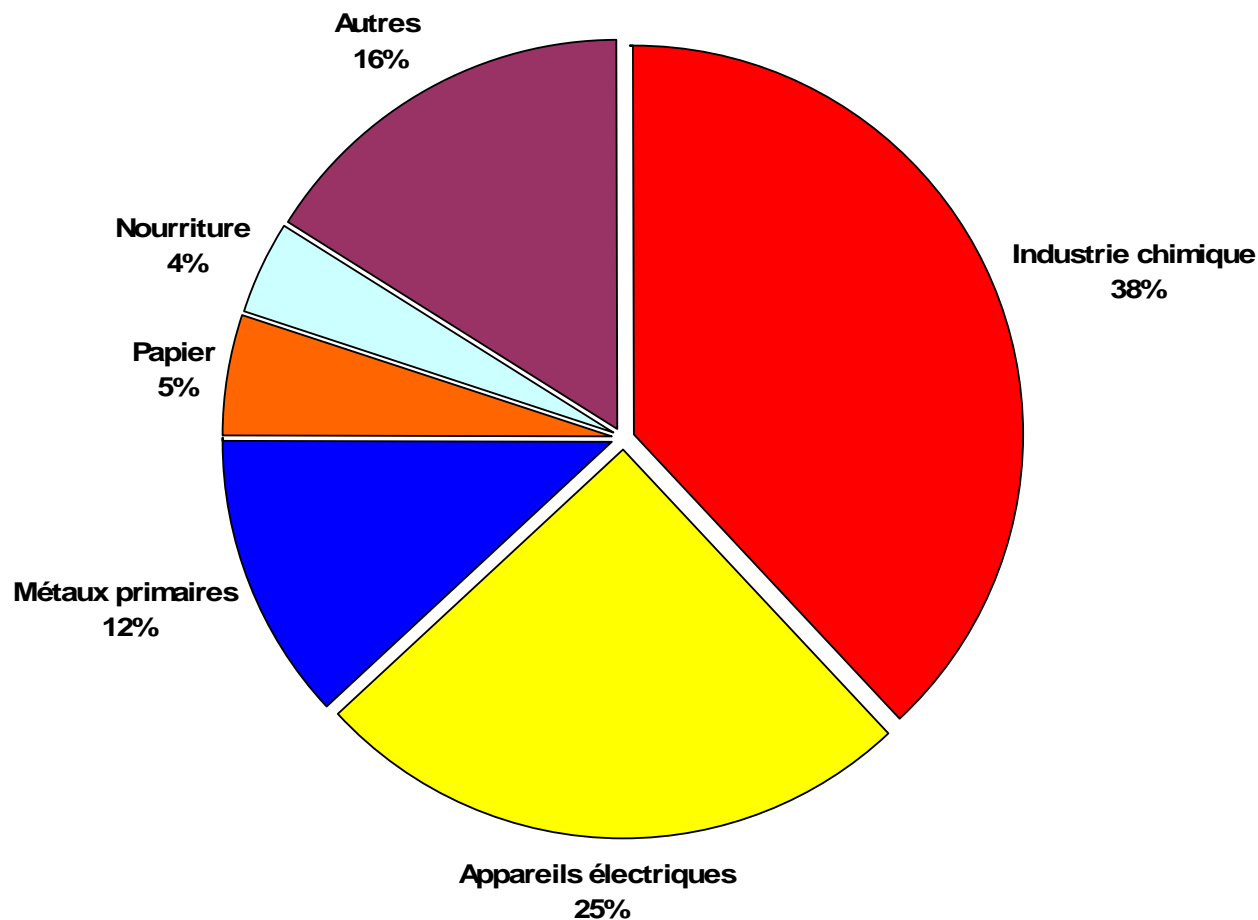
- Chimie omniprésente dans la société:
 - ❖ Pharmaceutique (antibiotiques, anticancéreux)
 - ❖ Agriculture (insecticides, fongicides)
 - ❖ Transport (pétrole, énergies renouvelables)
 - ❖ Polymères (plastiques, tissus synthétiques)
 - ❖ Alimentation (arômes)
 - ❖ Concepts biologiques et biochimiques
- Dégradation de l'image que les gens se font de la chimie

Exemples:



3.1. Définitions et principes

- En 1994, >300 substances dangereuses étaient relâchées dans l'environnement (1 000 000 000 kg).



Toxic Release Inventory (TRI) 2004 (États-Unis)

3.1. Définitions et principes

Prise de conscience de la nécessité de changer le mode de développement de l'industrie chimique...

1972: Sommet des Nations Unies sur l'Homme et l'Environnement à Stockholm

1987: Rapport de la Commission Mondiale sur l'Environnement et le Développement (concept de développement durable)

1990: Loi de prévention de la pollution (réduction à la source)

1990: Concept de Chimie Verte ou *Green Chemistry*
(cadre à la prévention de la pollution industrielle)

Fondateur: Dr. Paul T. Anastas (Ph. D. Chimie Organique)
(White House Office of Science and Technology Policy)



Paul T. Anastas

3.1. Définitions et principes

Développement Durable:

« Développement qui répond aux besoins du présent sans compromettre la capacité des générations futures de répondre aux leurs »

Chimie Verte:

« Ensemble des principes et des techniques pour réduire ou éliminer l'usage ou la formation de substances dangereuses et toxiques dans la conception, la production et l'utilisation des produits chimiques »

12 Principes de la Chimie Verte

1. Prévention
2. Économie d'atomes
3. Synthèses chimiques moins nocives
4. Conception de produits chimiques plus sécuritaires
5. Solvants et auxiliaires plus sécuritaires
6. Amélioration du rendement énergétique
7. Utilisation des matières premières renouvelables
8. Réduction de la quantité de produits dérivés
9. Catalyse
10. Conception de substances non-persistantes
11. Analyse en temps réel de la lutte contre la pollution
12. Chimie sécuritaire afin de prévenir les accidents

3.1. Définitions et principes

Risque = f (dangerosité, exposition)

- Explosif, inflammable, corrosif
- Toxique, cancérigène, mutagène
- Toxicité écologique
- Réchauffement, ozone stratosphérique, bioaccumulation, persistance chimique



3.1. Définitions et principes

Économie d'atomes:

- Maximisation du nombre d'atomes de réactifs transformés en produits au cours d'une réaction.

$$\text{É. A.} = [M(\text{produit désiré}) / \sum M(\text{réactifs})] \times 100\%$$

Facteur E:

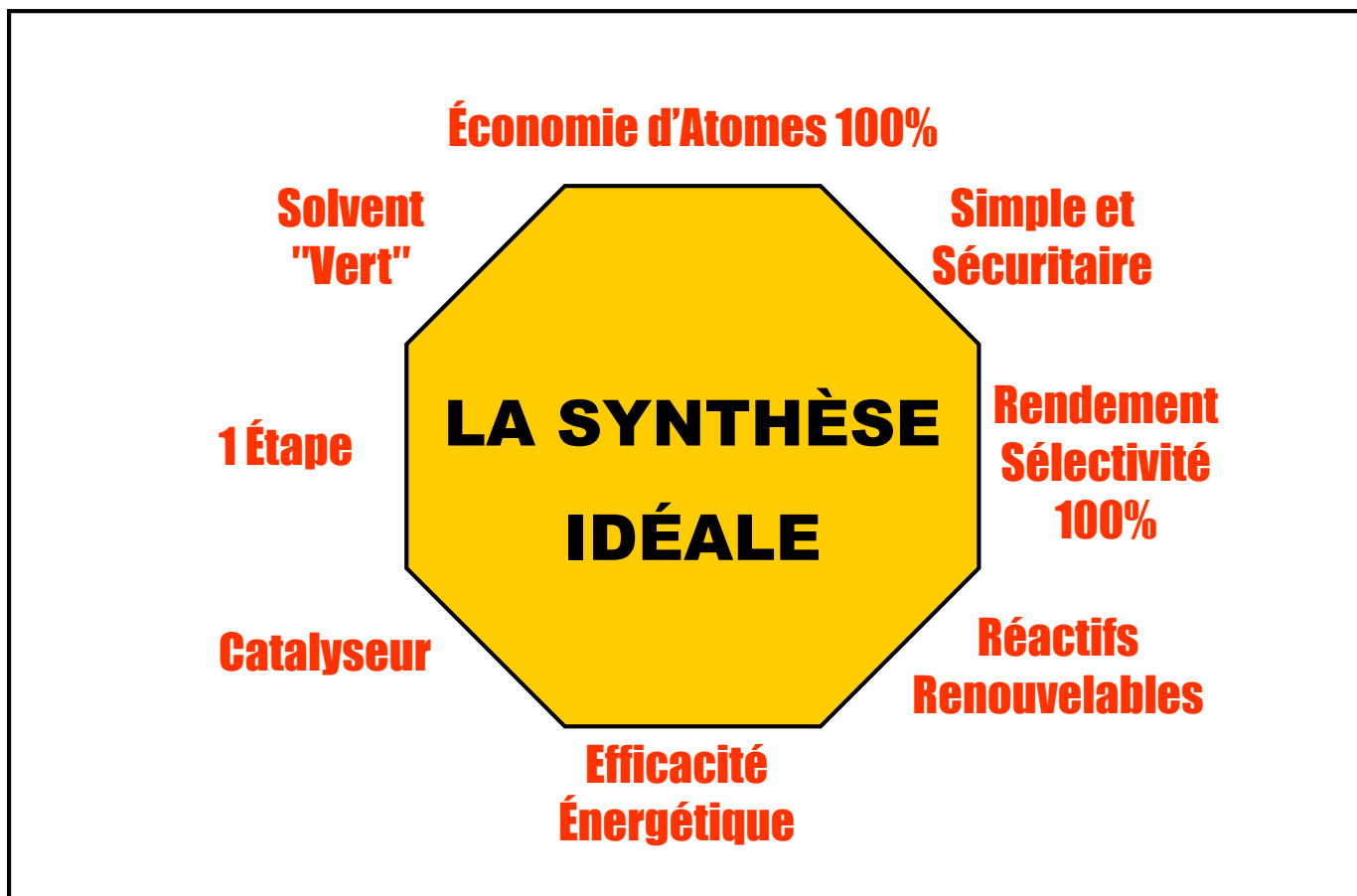
- Minimisation des déchets formés au cours d'une réaction.

$$\text{F. E} = [\sum M(\text{déchets}) / M(\text{produit désiré})]$$

- Réaction avec impact minimal pour l'environnement:

$$\text{Économie d'atome} = 100\%; \text{ Facteur E} = 0$$

3.2. Applications de la chimie verte

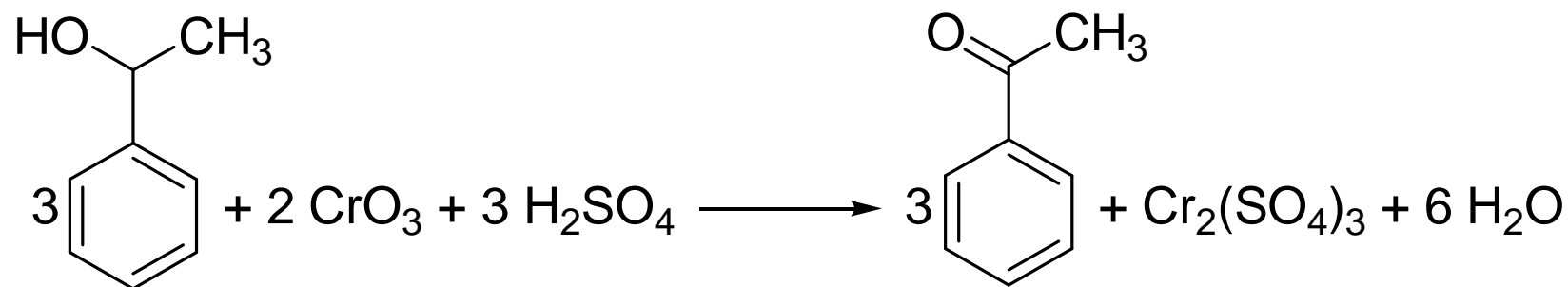


3.2.1. Industrie verte

- Oxydation d'un alcool benzylique -

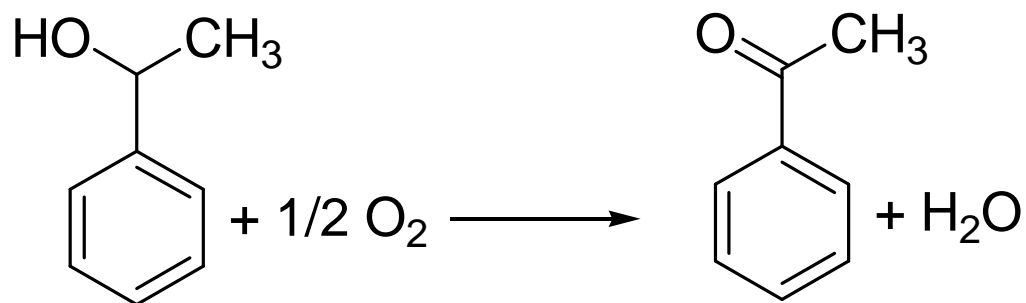
1) Procédé classique: oxyde de chrome (**stoechiométrique**)

Economie d'atomes = 42%; Facteur E = 1,4



2) Procédé vert: oxygène (**catalytique**)

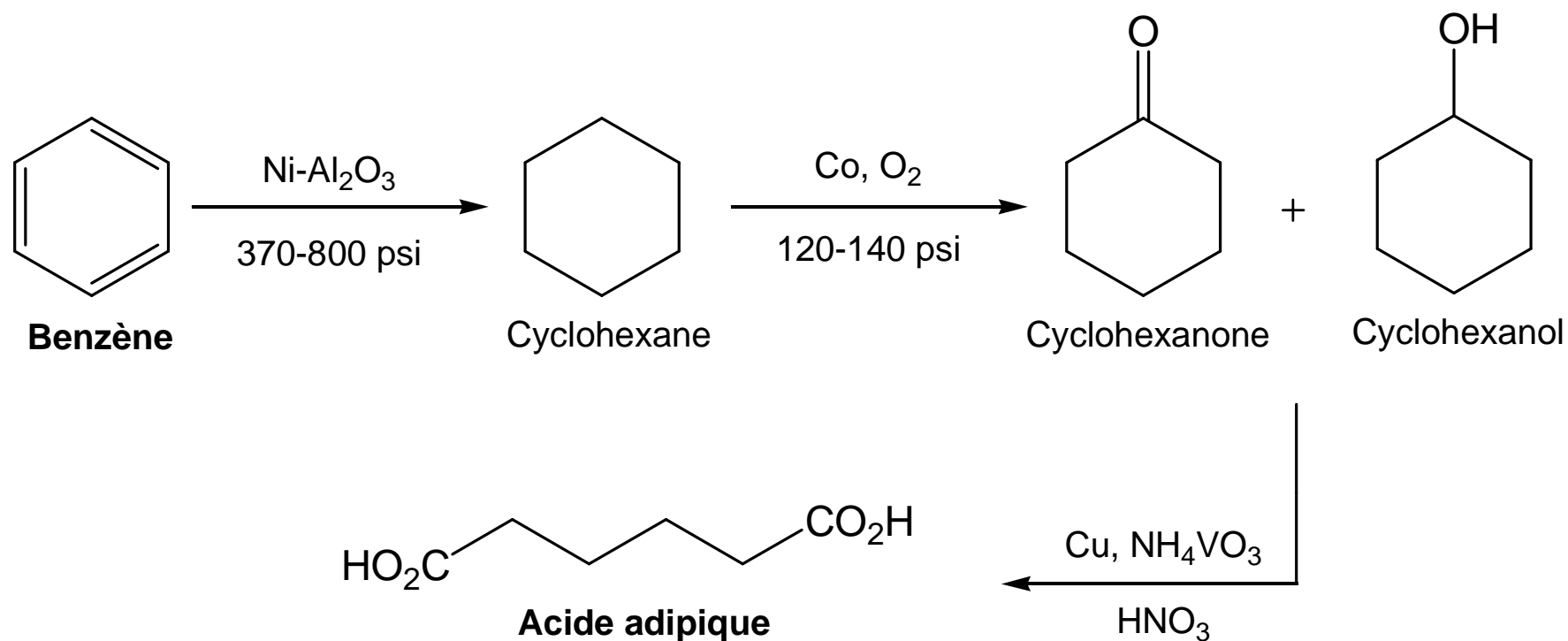
Economie d'atomes = 87%; Facteur E = 0,15



3.2.1. Industrie verte

- Synthèse industrielle de l'acide adipique -

1) Procédé classique: matière première non-renouvelable (**benzène**)

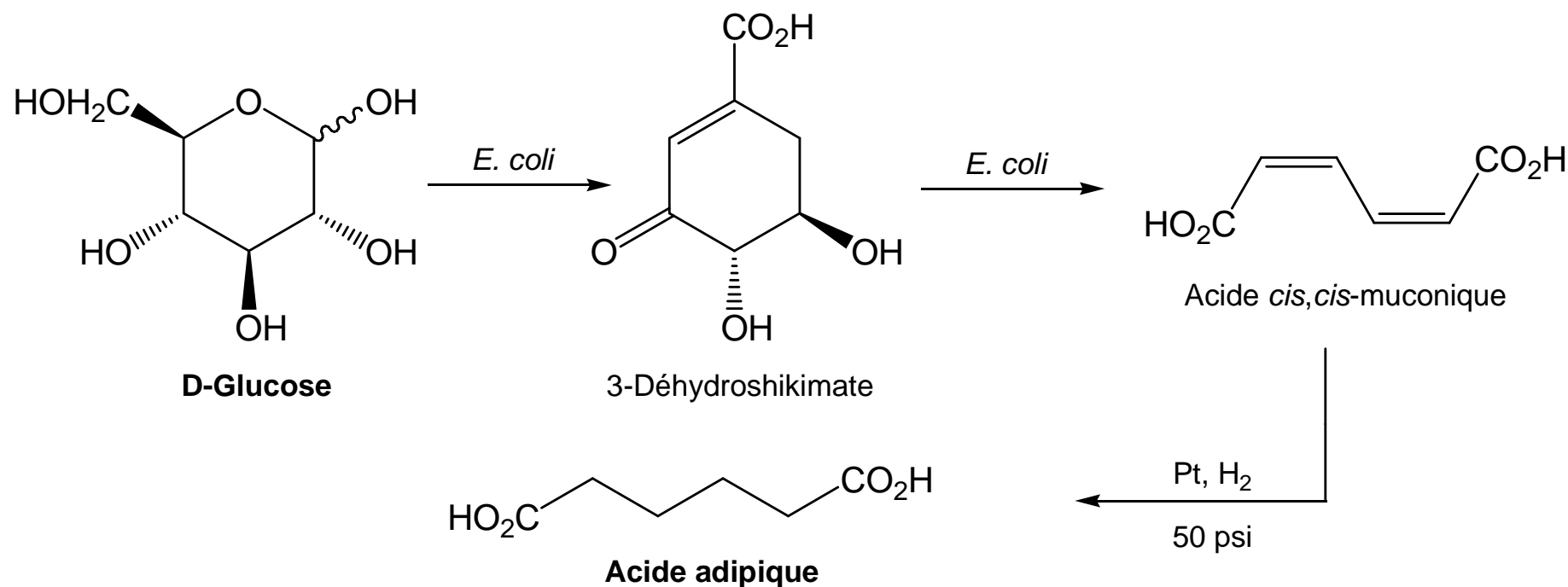


- **Benzené**: solvant organique hautement toxique et cancérigène!

3.2.1. Industrie verte

- Synthèse industrielle de l'acide adipique -

1) Procédé alternatif: matière première renouvelable (**glucose**)

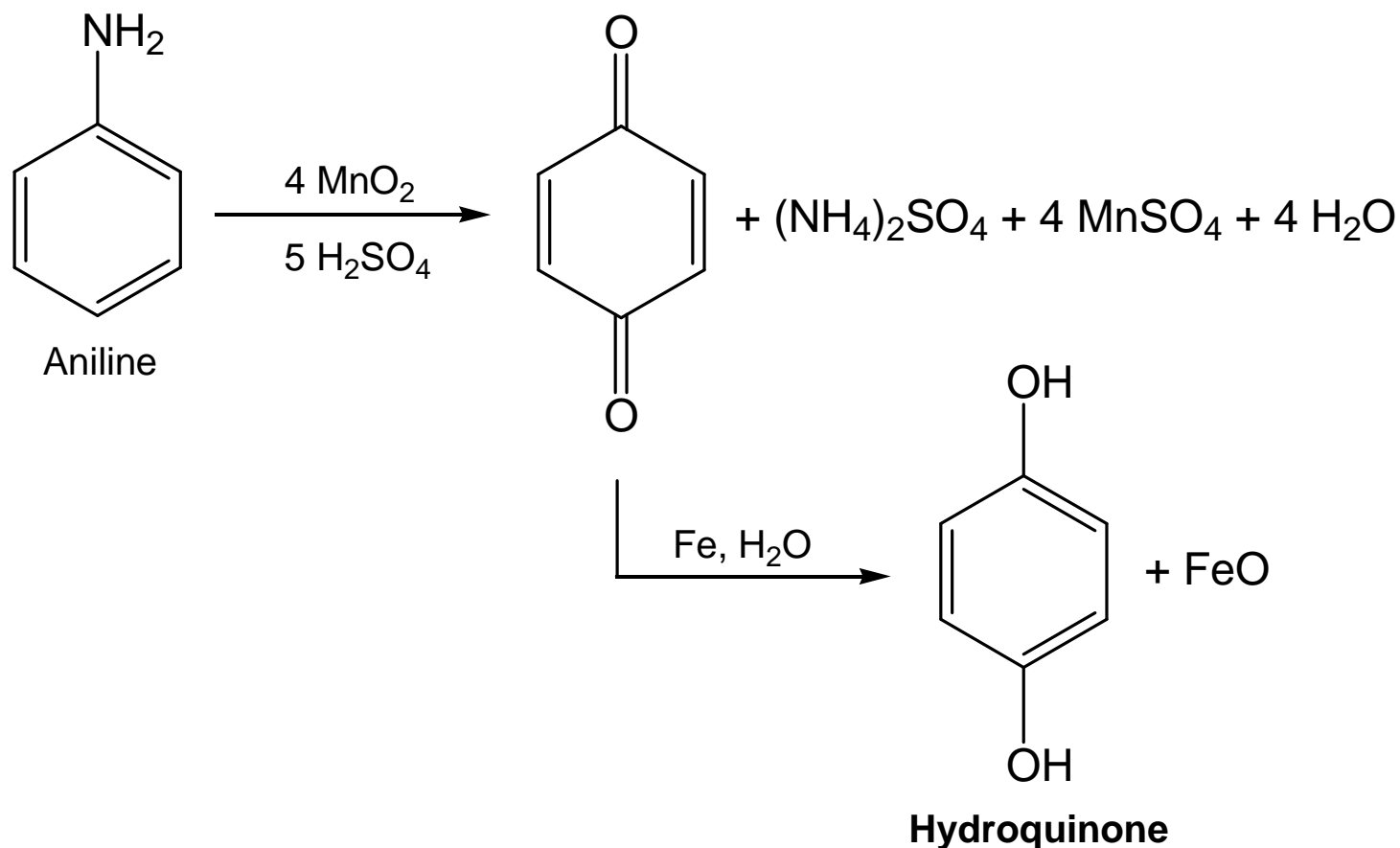


- **Glucose**: Substance naturelle non-toxique

3.2.1. Industrie verte

- Synthèse industrielle de l'hydroquinone -

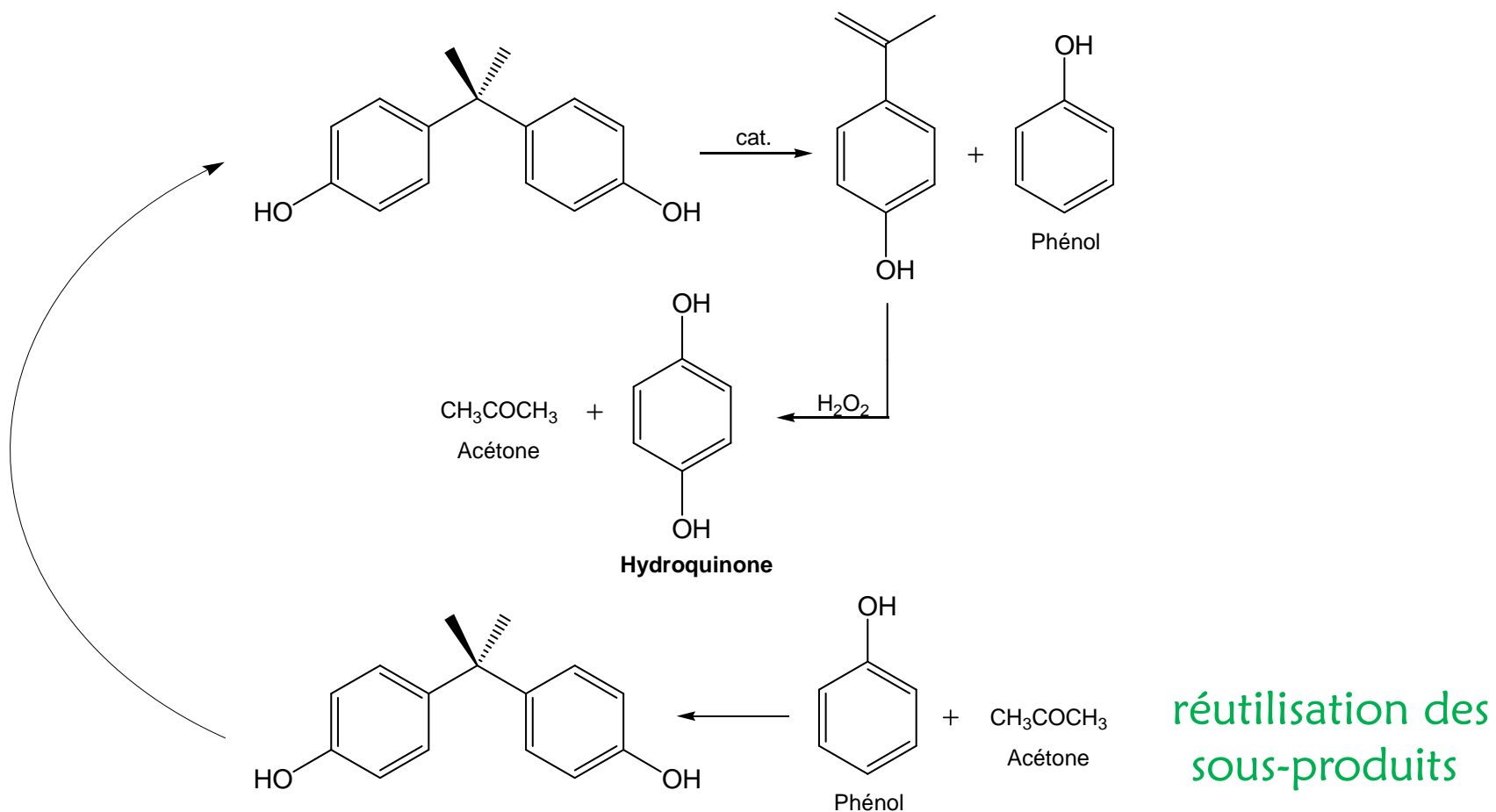
1) Procédé classique: **Facteur E élevé, faible économie d'atomes**



3.2.1. Industrie verte

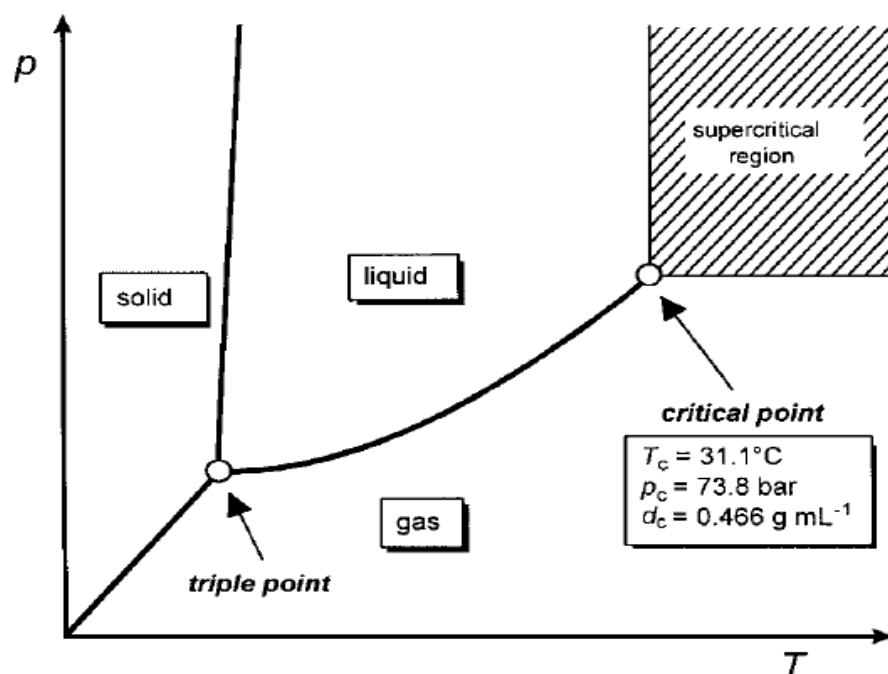
- Synthèse industrielle de l'hydroquinone -

1) Procédé alternatif: Facteur E faible, grande économie d'atomes



3.2.2. Fluides supercritiques

- Composé se situant $>$ température (T_c) et pression (P_c) critiques
- Densité suffisante conférant de **bonnes propriétés solubilisantes**



Fluide	T_c ($^\circ\text{C}$)	P_c (bar)	P_c (g/mL)
CO_2	31,1	73,8	0,47
H_2O	374	221	0,32

Diagramme de phase Pression Température (CO_2)

3.2.2. Fluides supercritiques

- Pourquoi utiliser le CO₂ supercritique (scCO₂) -

- Solvants organiques souvent **toxiques, inflammables, cancérigènes** (benzène, CHCl₃, CCl₄, THF, Et₂O)
- CO₂ est **non-toxique, ininflammable, renouvelable**
- CO₂ est abondant et peu coûteux à l'échelle mondiale
- CO₂ est **non-polluant** et fabriqué à partir de déchets (usines de fertilisants et usines d'éthanol)
- CO₂ possède une basse T_c (31 °C) minimisant la dégradation thermique (molécules thermosensibles)

3.2.2. Fluides supercritiques

- Applications du scCO_2 -

- Extraction et isolement de **produits naturels** (nutraceutique)
1,05-1,6 milliard \$ (Europe); 3,15-4,6 milliard \$ (Etats-Unis)
- Exemples:
 - Décaféination des grains de café (1^{ère} percée industrielle)
 - Extrait d'épices, d'arômes, de houblon et de colorants naturels
 - Raffinage des huiles végétales ou animales
 - **Extraction des huiles essentielles**

« scCO_2 vs hydrodistillation pour l'extraction des huiles essentielles »

- Avantages? Rendements similaires, évite la dégradation thermique, huile présente une odeur plus caractéristique de la plante

3.2.2. Fluides supercritiques

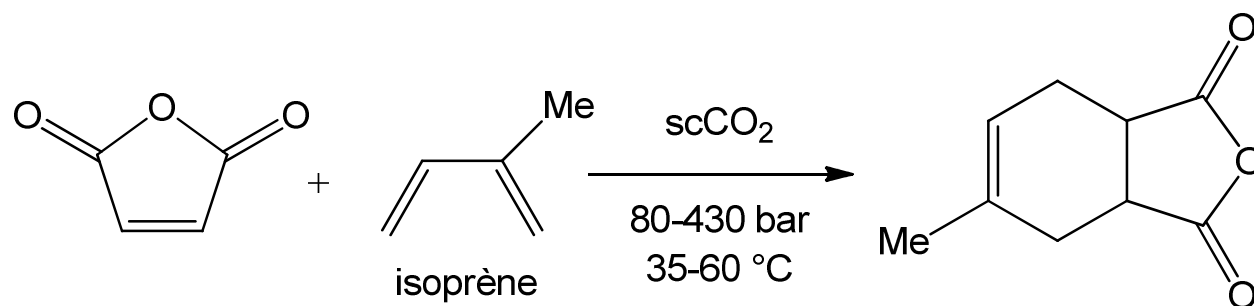
- scCO₂ en synthèse organique -

- **Avantages pratiques:**

inflammable, aprotique, relativement neutre, inerte aux radicaux et aux conditions oxydantes, ne réagit pas avec les Nu:

- **Réactions chimiques diversifiées:**

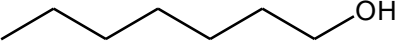
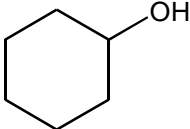
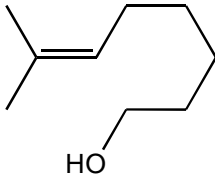
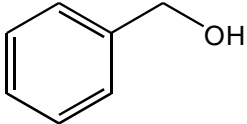
hydrogénation, oxydation, hydroformylation, **cycloaddition de Diels-Alder**, cyclopropanation, alkylation de Friedel-Crafts



réaction de Diels-Alder entre l'anhydride maléique et l'isoprène

3.2.2. Fluides supercritiques

- Oxydation d'alcools aliphatiques 1° et 2° avec $\text{CrO}_3/\text{SiO}_2$ -

Substrat	Conversion (%) ^a	
	CH_2Cl_2 ^b	sc CO_2 ^c
	82	94
	75	83
	67	56
	88	92

^a Déterminée par analyse GC du milieu réactionnel.

^b Réaction à température ambiante avec un ratio molaire initial de $\text{ROH}:\text{CrO}_3$ 1:1.

^c Réaction à 40 °C et 220 bars avec un ratio molaire initial de $\text{ROH}:\text{CrO}_3$ 1:3.

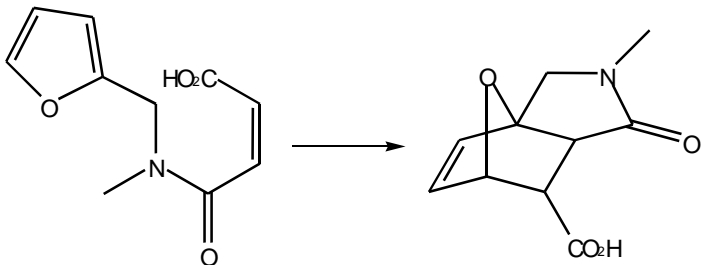
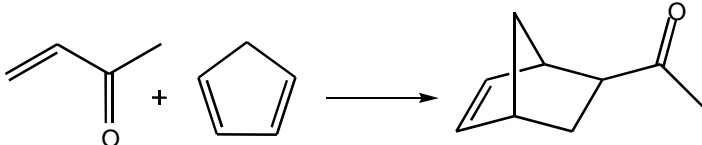
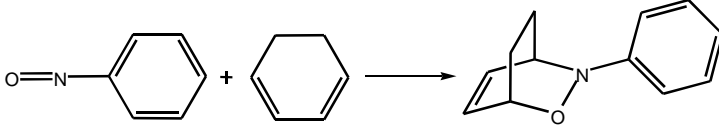
3.2.3. Réactions dans l'eau

- Avantages de l'utilisation de l'eau comme solvant:
 - Solvant le plus abondant sur Terre
 - Ininflammable
 - Non-toxique
 - Non-explosif
 - Réduction des émissions de substances organiques dans l'environnement
- En dépit de ces avantages, l'eau n'a été que très peu étudiée en tant qu'alternative aux solvants organiques



3.2.3. Réactions dans l'eau

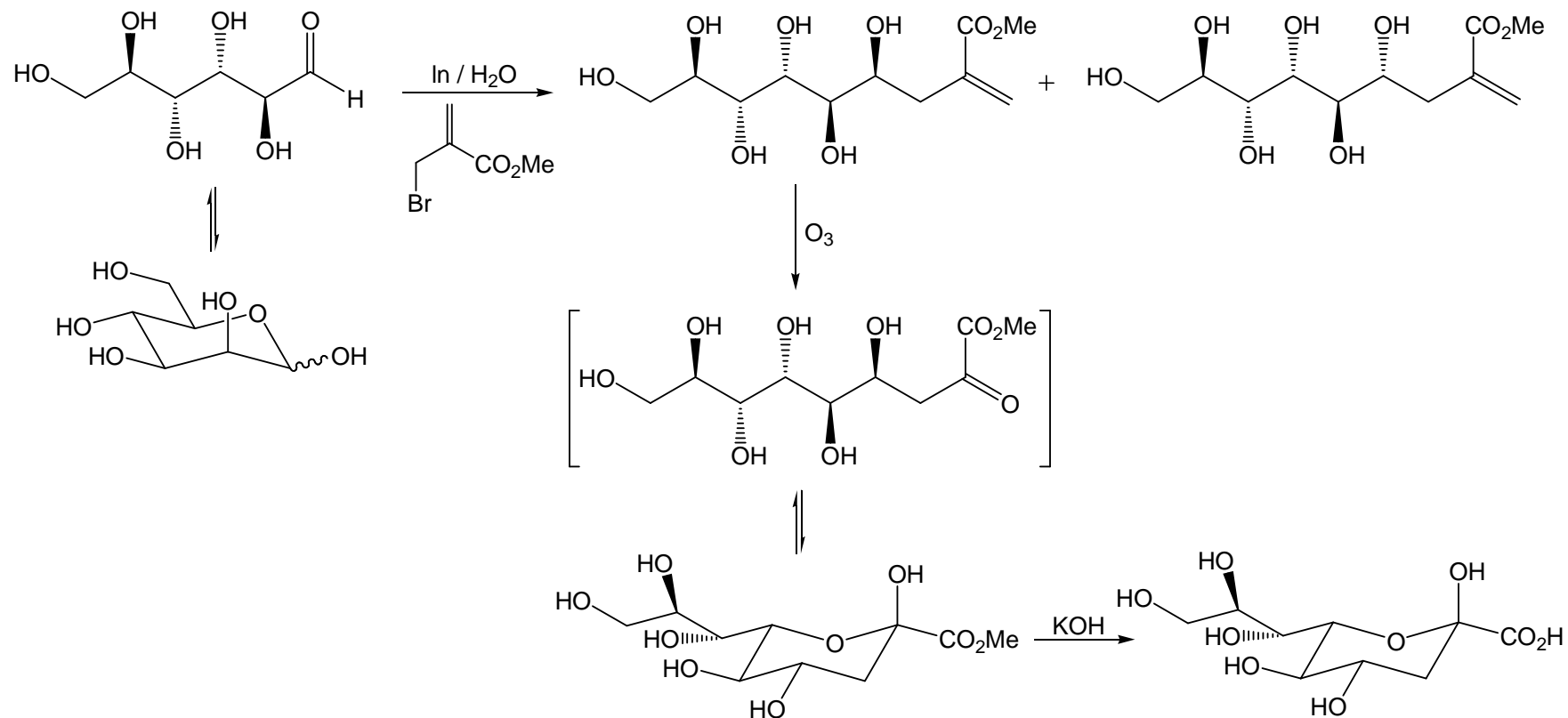
- Exaltation des vitesses de réaction de Diels-Alder dans l'eau -

Réaction	Solvant			
	Aprotique	EtOH	HFP ^a	H ₂ O
	1 (hexane)	1,90	-	153
	1 (CH ₃ CN)	4,79	100	290
	1 (toluène)	1,14	5,49	44,3

^a 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropanol

3.2.3. Réactions dans l'eau

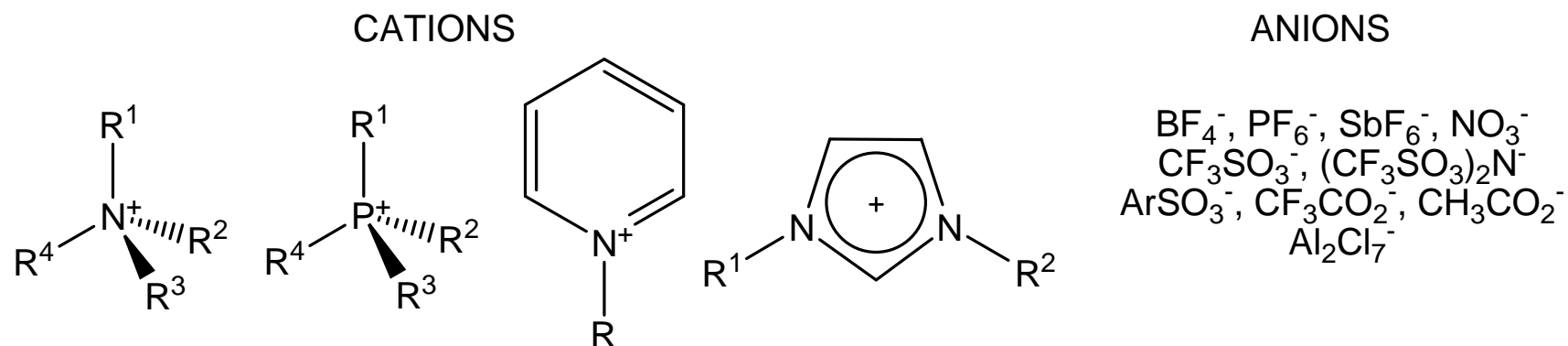
- Synthèse de l'acide (+)-3-déoxy-D-glycero-D-galactononulosonique (KDN) -



- Elimination des étapes conventionnelles de protection/déprotection
- Diminution de la quantité de solvants, réactifs et résidus générés
- ↓ du facteur environnemental et ↑ de l'économie d'atomes

3.2.4. Liquides ioniques

- Liquides composés entièrement d'ions (sels de cations organiques)



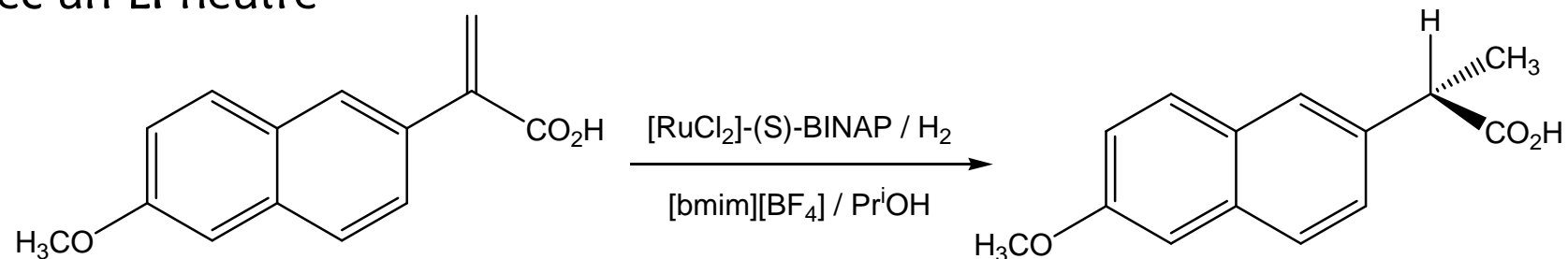
- Avantages des liquides ioniques

- Pas de pression de vapeur
- Utilisés à la fois comme solvant et catalyseur
- Propriétés modulables (T° fusion, acidité/basicité et viscosité)
- Stables à des T° > 300 °C
- Solvants puissants

3.2.4. Liquides ioniques

- **Liquides ioniques neutres** tels que [bmim][BF₄] (1-butyl-3-méthylimidazolium) sont utilisés extensivement dans les réactions d'hydrogénation

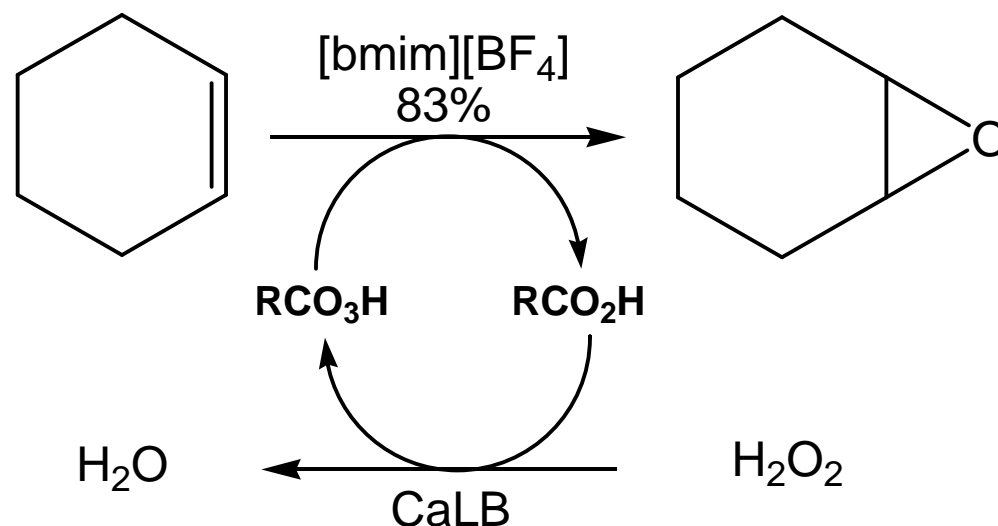
Exemple: **Synthèse du (S)-naproxène**, un anti-inflammatoire non-stéroïdien, avec un LI neutre



3.2.4. Liquides ioniques

- Remplacement des **solvants organiques** pour les réactions de **biotransformation par catalyse enzymatique**

Exemple: **Époxydation catalysée par la lipase B de *Candida antarctica***



Époxydation du cyclohexène par l'acide peroctanoïque/H₂O₂
dans le LI [bmim][BF₄] Rendement de 83% en 24 h

3.2.5. Micro-ondes

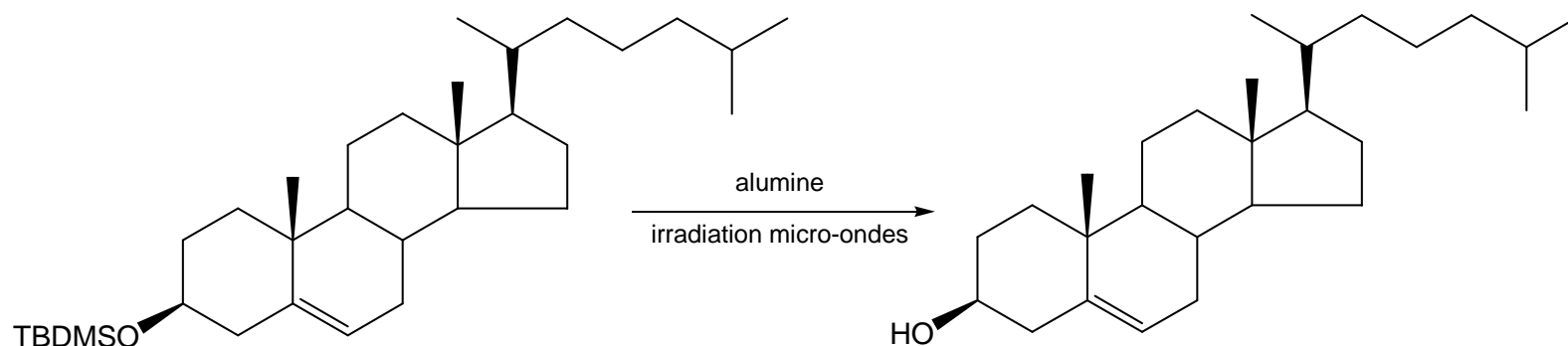
- Depuis 1986, plus de 1 600 articles ont été publiés concernant l'utilisation des micro-ondes pour la synthèse et l'extraction des composés organiques
- Avantages des micro-ondes?
 - Accélération des vitesses réactionnelles
 - Amélioration des rendements
 - Amélioration des sélectivités
 - Conditions réactionnelles sans solvants (synthèses sur support solide)



3.2.5. Micro-ondes

- Applications des micro-ondes -

- Régénération en alcools des dérivés éthers *tert*-butyldiméthylsilylés (TBDMS) par l'utilisation d'une surface d'alumine



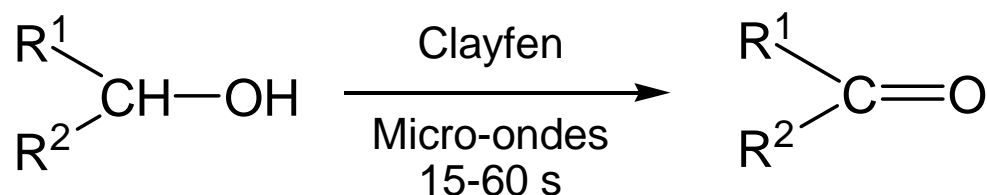
Déprotection d'un 3-O-TBDMS par irradiation micro-ondes

- Avantages?
- Eviter l'emploi d'ions fluorures corrosifs en conditions réactionnelles habituelles de déprotection de silylés (TBAF)

3.2.5. Micro-ondes

- Applications des micro-ondes -

- Oxydation des alcools en composés carbonylés correspondants par l'utilisation de la montmorillonite K10 sur support d'argile de nitrate de fer(III) (Clayfen)



R¹: Ph, *p*-MeC₆H₄, *p*-MeOC₆H₄; R²: H

R¹: Ph; R²: Et, PhCO; R¹-R²: cyclohexyl

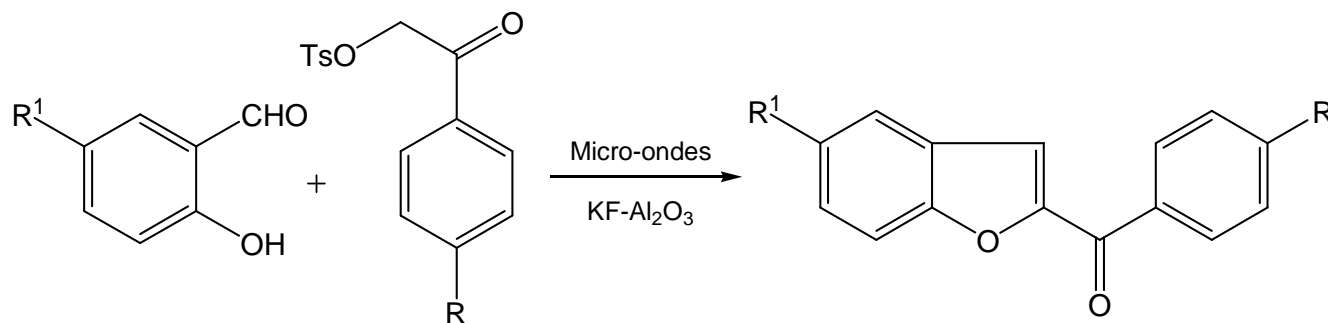
R¹: *p*-MeOC₆H₄; R²: *p*-MeOC₆H₄CO

Oxydation des alcools par **irradiation micro-ondes**

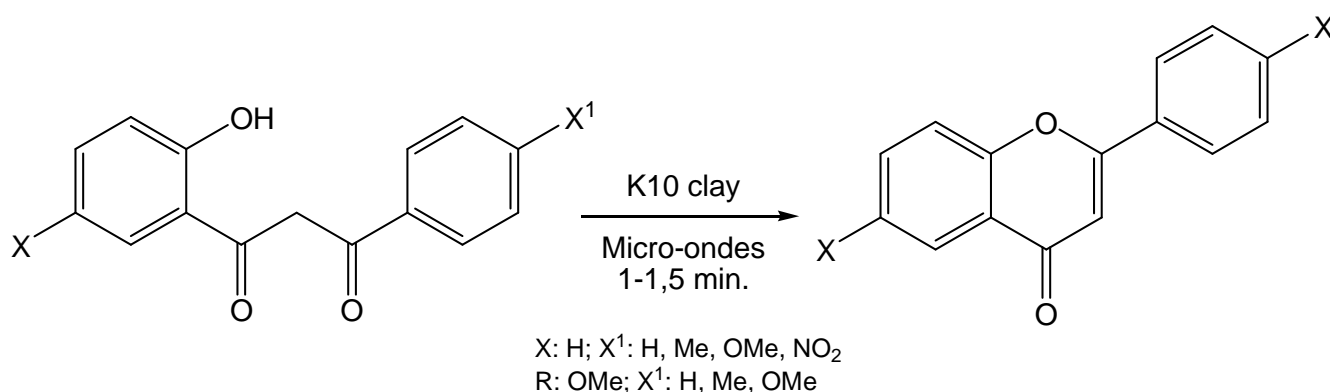
- Avantages?
- Eviter l'emploi des **agents oxydants toxiques** (MnO₂, KMnO₄, CrO₃, etc.)
- Eviter les problèmes associés à la disposition de ces réactifs
- **Augmenter la sélectivité** des réactions d'oxydation

3.2.5. Micro-ondes

- Synthèse en un seul pot (*one pot*) de **molécules naturelles** à fort potentiel pharmacologique



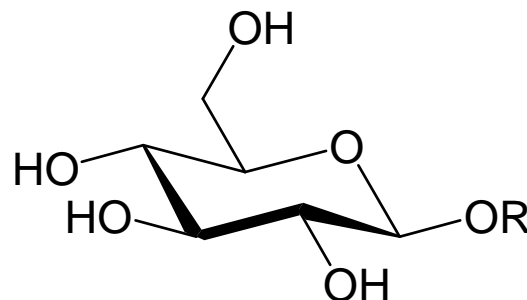
Synthèse de 2-arylbenzofuranes par **irradiation micro-ondes**



Synthèse de flavonoïdes par **irradiation micro-ondes**

3.2.6. Glycosylation verte

- « Glycosylation » consiste en l'ajout d'une section sucre (osidique) généralement sur une fonction hydroxyle d'une molécule (*O*-glycoside)
- Plusieurs **métabolites secondaires** sont retrouvés sous une forme glycosylée dans la **pharmacopée terrestre**



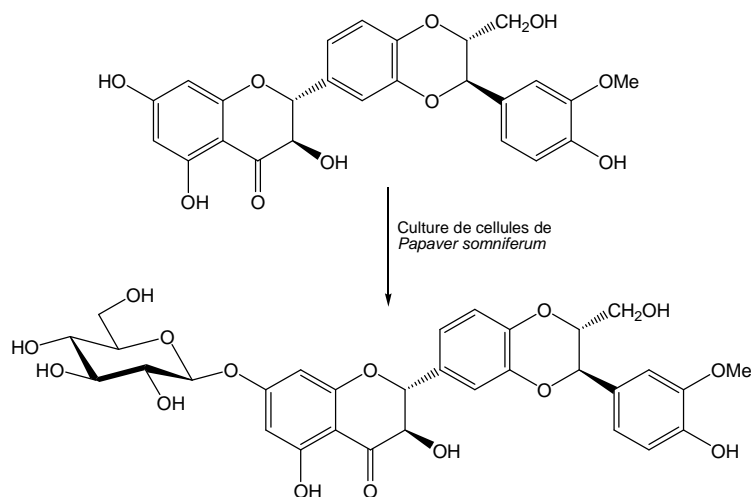
R: terpène, stéroïde, alcaloïde, flavonoïde

- Des recherches ont été entreprises afin de trouver des alternatives plus **environnementales** pour la synthèse de glycosides

3.2.6. Glycosylation verte

- Utilisation de cellules entières pour la synthèse de glycosides -

- Exemple: Glycosylation de la silybine, un composé aux propriétés hépatoprotectrices, à l'aide d'enzymes produites par des cellules en suspension de *Papaver somniferum*



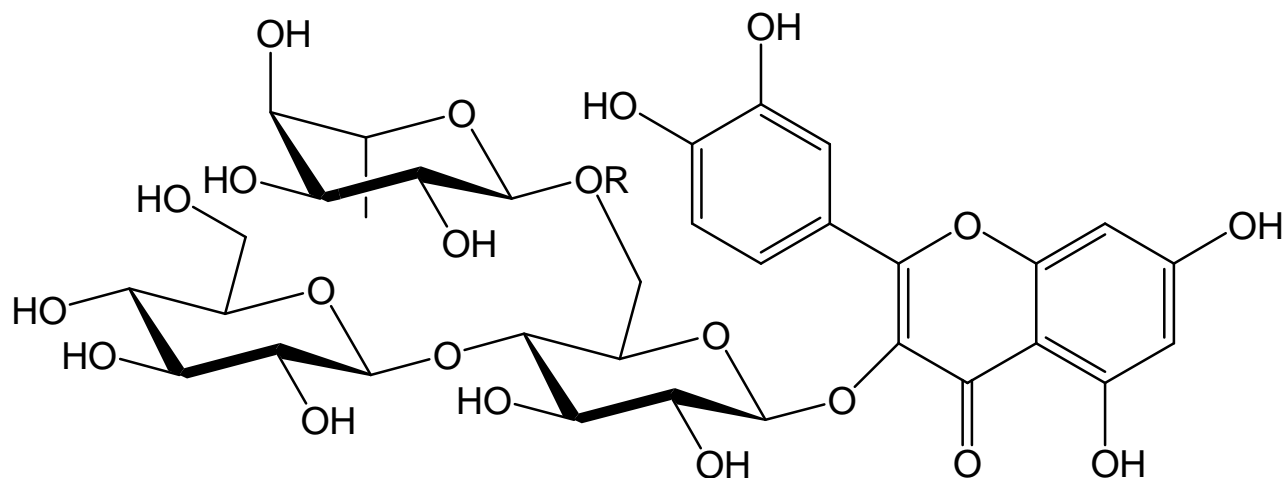
Glucosylation de la silybine par l'action de *P. somniferum*

- Rendement quasi-quantitatif, solubilité aqueuse et biodisponibilité supérieure à la molécule initiale

3.2.6. Glycosylation verte

- Glycosylation enzymatique -

- Glycosylation de la rutine, un flavonoïde largement répandu dans le règne végétal, par l'action de l'enzyme **CGTase** provenant de *Bacillus stearothermophilus*



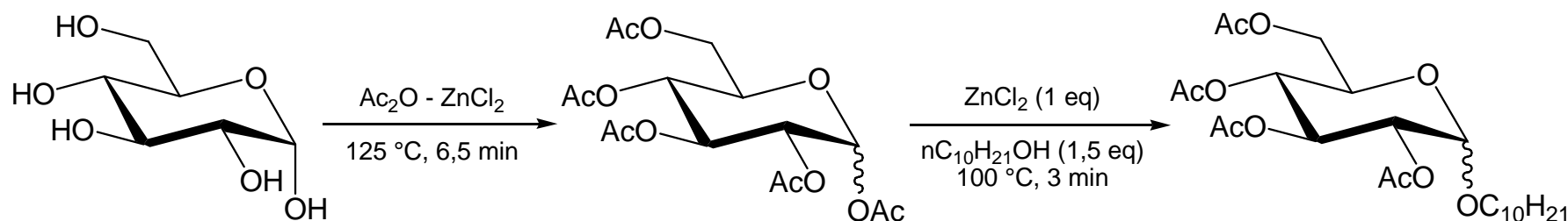
Glycoside de rutine obtenu par l'action d'une **CGTase**

- Section sucre de la molécule possède trois unités osidiques

3.2.6. Glycosylation verte

- Glycosylation par irradiation micro-ondes -

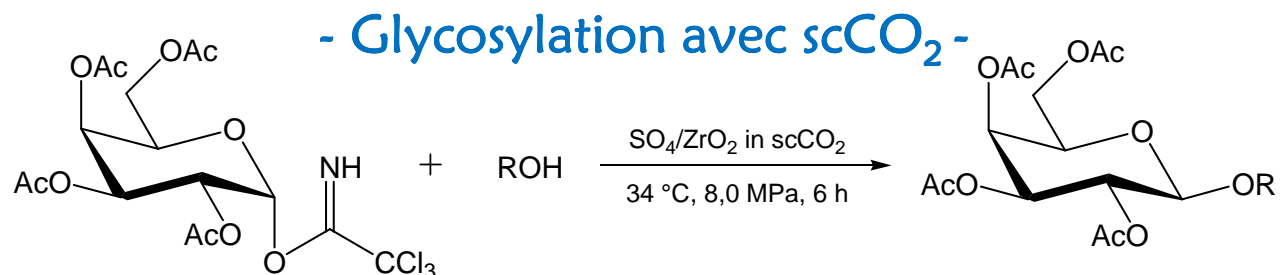
- Synthèse du 1,2,3,4,6-penta-*O*-acétyl- α,β -D-glucopyranose et sa glycosylation subséquente en présence d'un catalyseur zincique

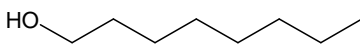
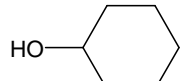
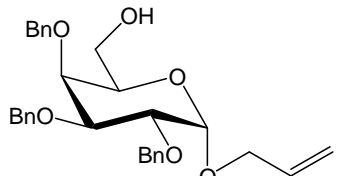


Synthèse d'un glucoside par **irradiation micro-ondes**

- Rendements et sélectivités similaires à ceux obtenus avec solvants
- Temps réactionnel écourté: glycosylation en seulement trois minutes

3.2.6. Glycosylation verte



Accepteur	Rendement (%)	Ratio α/β
	85	0/1
	87	0/1
	81	0/1

- Réaction **hautement stéréosélective** (1,2-*trans*-glycosides)
- Produits séparés par **chromatographie par fluides supercritiques** (CFS)
- **Non-dommageable pour l'environnement et la santé humaine**