



Chimie verte et nouvelles molécules issues du Programme d'Excellence TECHNOSE

Dr. Pascal Laurent, Dr. Aurore Richel
Prof. Michel Paquot



- ❖ **Concept de chimie verte:** définition et principes
- ❖ **Présentation du Programme d'Excellence TECHNOSE**
- ❖ **TECHNOSE: un exemple de chimie verte**
 - ❖ Illustration 1: Synthèse d'esters de l'acide D-glucuronique
 - ❖ Illustration 2: Utilisation de la catalyse chimique
 - ❖ Illustration 3: Application des micro-ondes comme technique de synthèse alternative
- ❖ **Nouvelles molécules issues du Programme d'Excellence TECHNOSE:**
savoir-faire et applications
- ❖ **Conclusions**

Chimie verte: définition et principes

❖ Concept défini en 1998 par P. Anastas et J. C. Warner

(EPA – Environmental Protection Agency)



❖ Chimie verte: définition

Concevoir des produits et des procédés de synthèse permettant de réduire ou d'éliminer l'utilisation et la génération de substances dangereuses

❖ 12 principes fondateurs

Anastas, P. T.; Warner, J. C. *Green Chemistry: Theory and Practice*. New York, Oxford University Press (1998)

Chimie verte: définition et principes

❖ 12 principes de la chimie verte

1. Prévenir la formation de déchets
2. Economie d'atomes
3. Synthèses moins dangereuses (conditions + douces, réactifs – toxiques)
4. Synthèses de produits moins toxiques
5. Réduction de la quantité de solvants et de substances auxiliaires
6. Limitation des dépenses énergétiques (diminution P, T°)



Anastas, P. T.; Warner, J. C. *Green Chemistry: Theory and Practice*. New York, Oxford University Press (1998)

Chimie verte: définition et principes

❖ 12 principes de la chimie verte

7. Utiliser des matières premières renouvelables
8. Diminution du nombre d'étapes de synthèse
9. Utilisation de procédés catalytiques actifs, sélectifs et non toxiques
10. Produits à faible incidence sur l'environnement
11. Contrôle du suivi des réactions (prévention de la pollution)
12. Sécurité

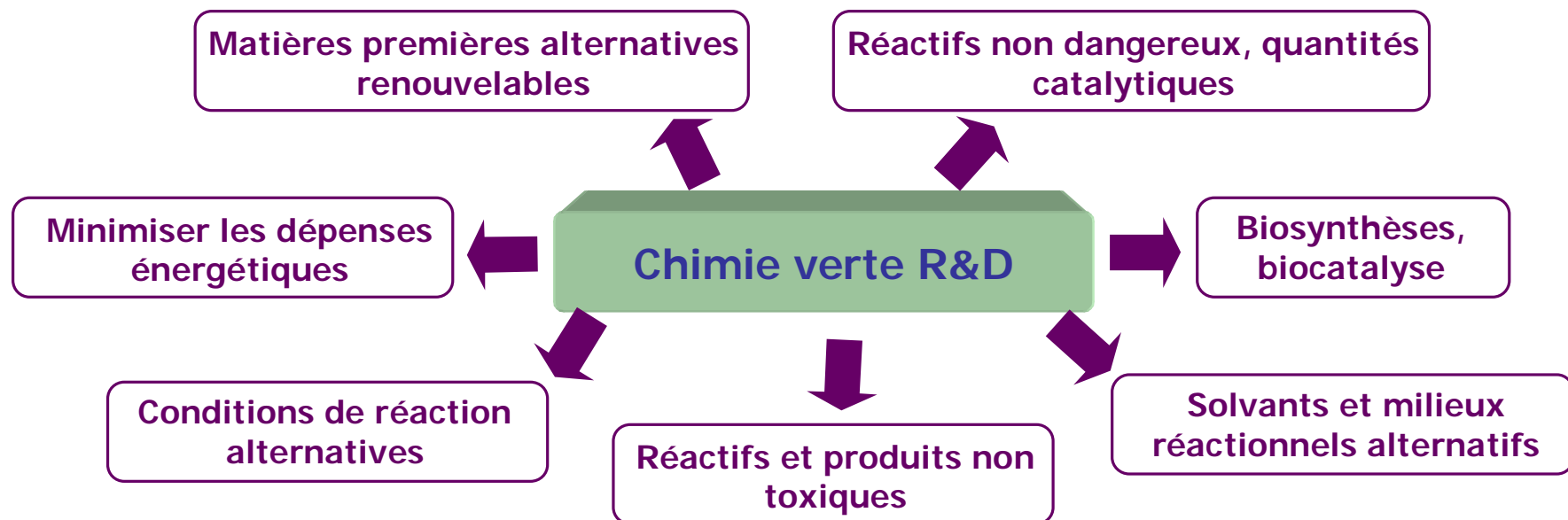


Anastas, P. T.; Warner, J. C. *Green Chemistry: Theory and Practice*. New York, Oxford University Press (1998)

Chimie verte: définition et principes

❖ En pratique:

Chimie verte et durable: 7 thèmes de recherche principaux



OECD Environmental Health and Safety Publications, Series on Risk Management N°10 (1999), « *Proceedings of the OECD workshop on sustainable chemistry* », Venice, 15-17 October 1998, pp. 204-205

Présentation du Programme d'Excellence TECHNOSE

TECHNOSE - Bioraffinerie végétale : chimie et technologie des structures osidiques

❖ Programme d'Excellence financé par la Région Wallonne

❖ Début du programme: janvier 2008

❖ Promoteur:

Unité de Chimie Biologique et Industrielle (**CBI**, Prof. M. paquot)



❖ Partenaires:

Unité de Chimie Générale et Organique (**CGO**, Prof. J-P. Wathelet)



Unité de Technologie des Industries agro-alimentaires (**TIAA**, Profs. C. Deroanne, C. Blecker)

Unité de Microbiologie (**MBLA**, Prof. S. Declerck)

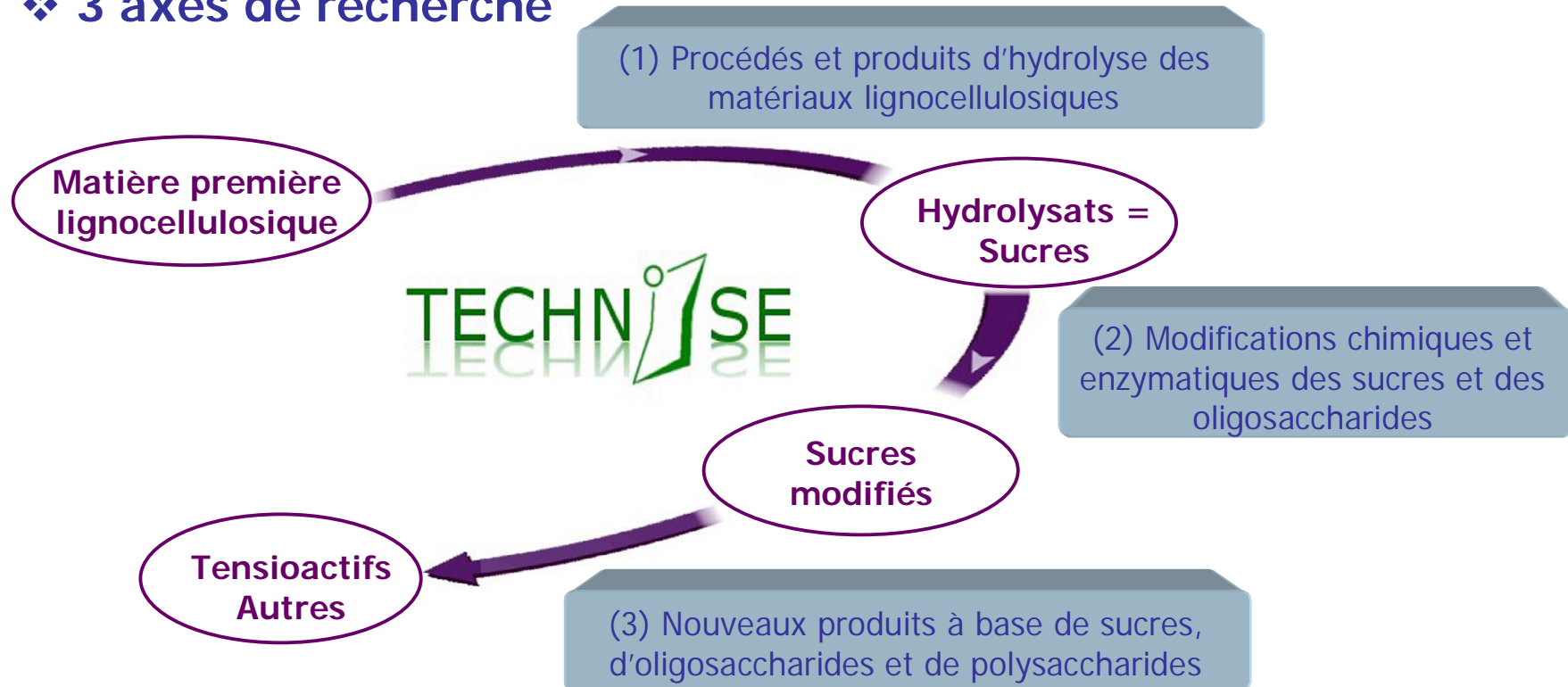


Equipe Technose (Gx-ABT): Prof. B. Wathelet, Dr. G. Richard, Dr. H. Razafindralambo, Dr. C. Vanderghem, V. Byttebier, A. Schandeleur

Présentation du Programme d'Excellence TECHNOSE

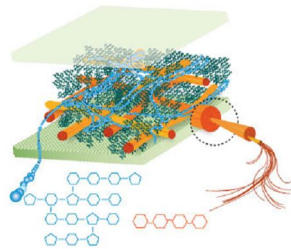
TECHNOSE - Bioraffinerie végétale : chimie et technologie des structures osidiques

❖ 3 axes de recherche



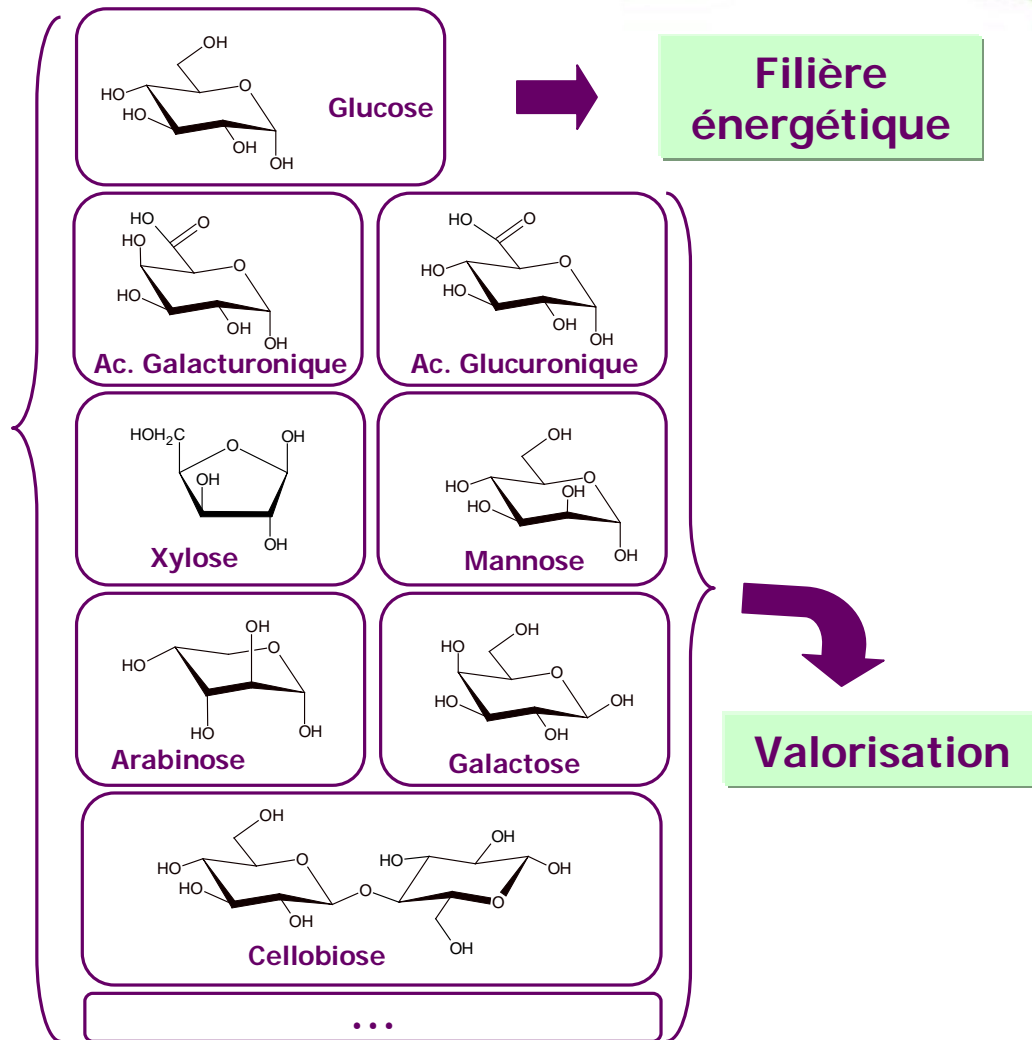
Présentation du Programme d'Excellence TECHNOSE

Modifications chimiques et enzymatiques des sucres et oligosaccharides



Lignocellulose

- cellulose
glucane (β -1,4)
- hemicellulose
glucurono arabino xylane
Galacto gluco mannane
Glucos mannane
- lignine



**Synthèse de nouvelles molécules dans le
cadre du Programme d'Excellence
TECHNOSE:
un exemple de chimie verte**

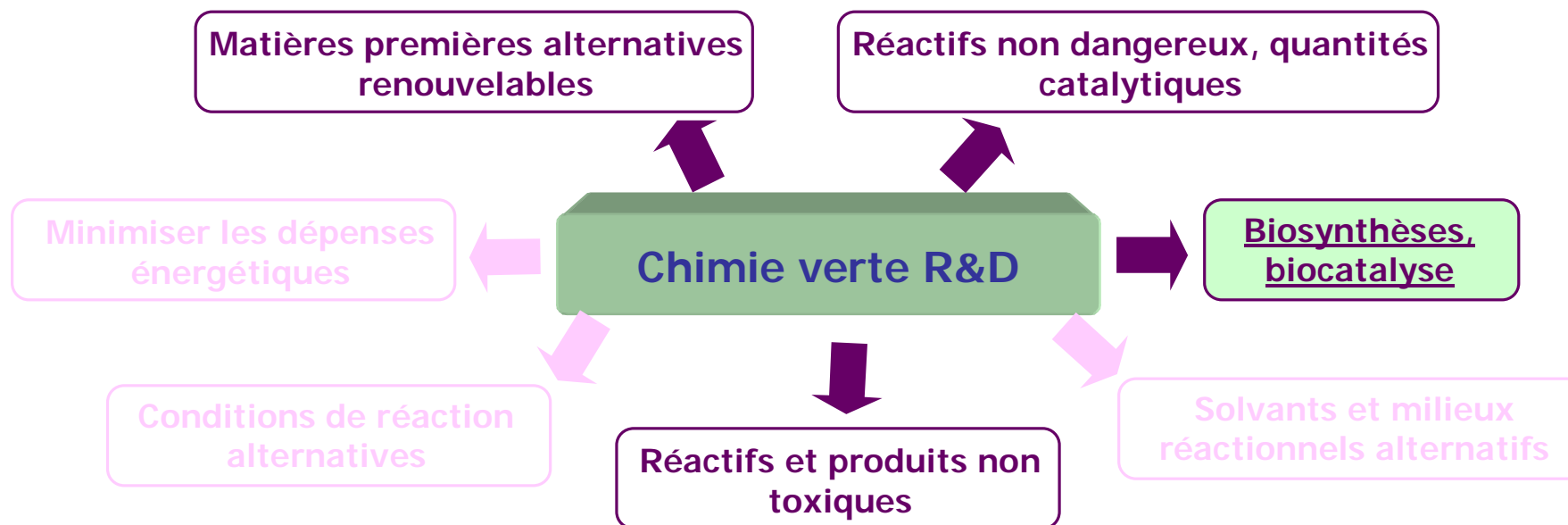
Illustration 1: Synthèse d'esters de l'acide D-glucuronique

Illustration 2: Utilisation de la catalyse chimique

Illustration 3: Application des micro-ondes comme technique de synthèse alternative

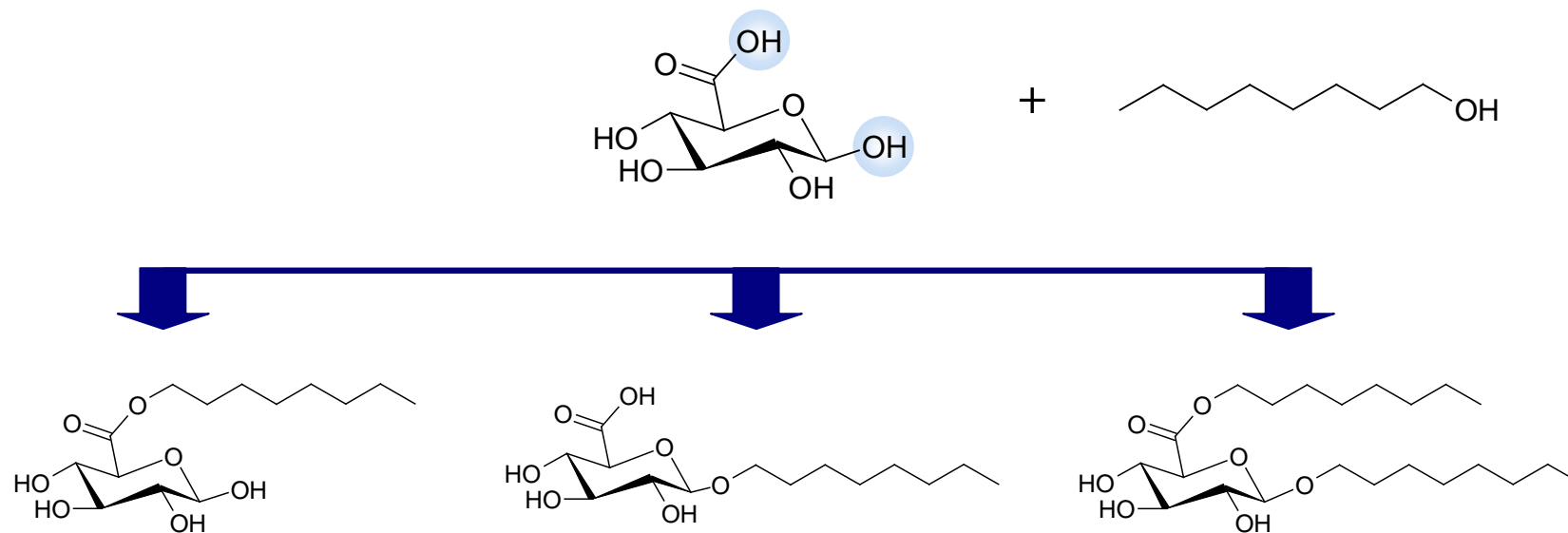
TECHNOSE: un exemple de chimie verte

Illustration 1: synthèse d'esters de l'acide D-glucuronique



TECHNOSE: un exemple de chimie verte

Illustration 1: synthèse d'esters de l'acide D-glucuronique



Agents tensioactifs

Synthèse sélective d'esters difficile: compétition entre estérification et O-glycosylation

TECHNOSE: un exemple de chimie verte

Illustration 1: synthèse d'esters de l'acide D-glucuronique

Par voie chimique: schéma multi-étape avec protection/déprotection

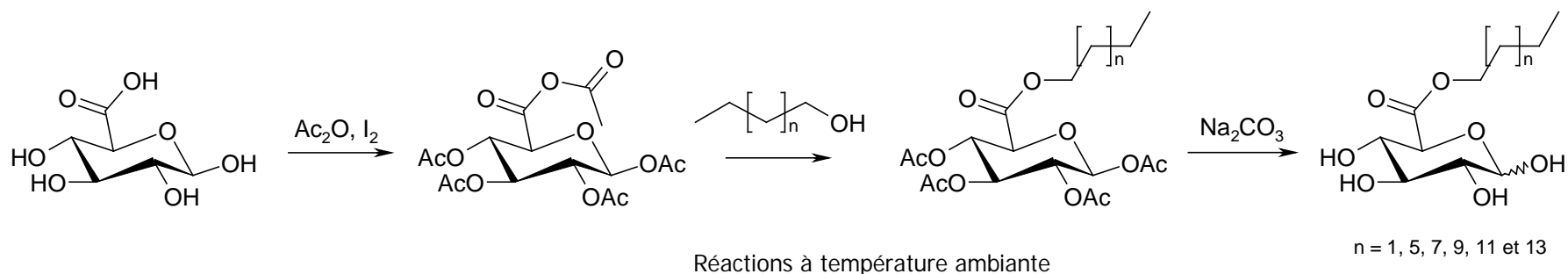
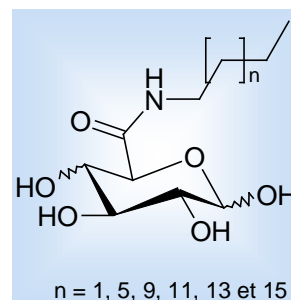


Schéma valable pour la production
d'amides dérivés de GlcA et GalA



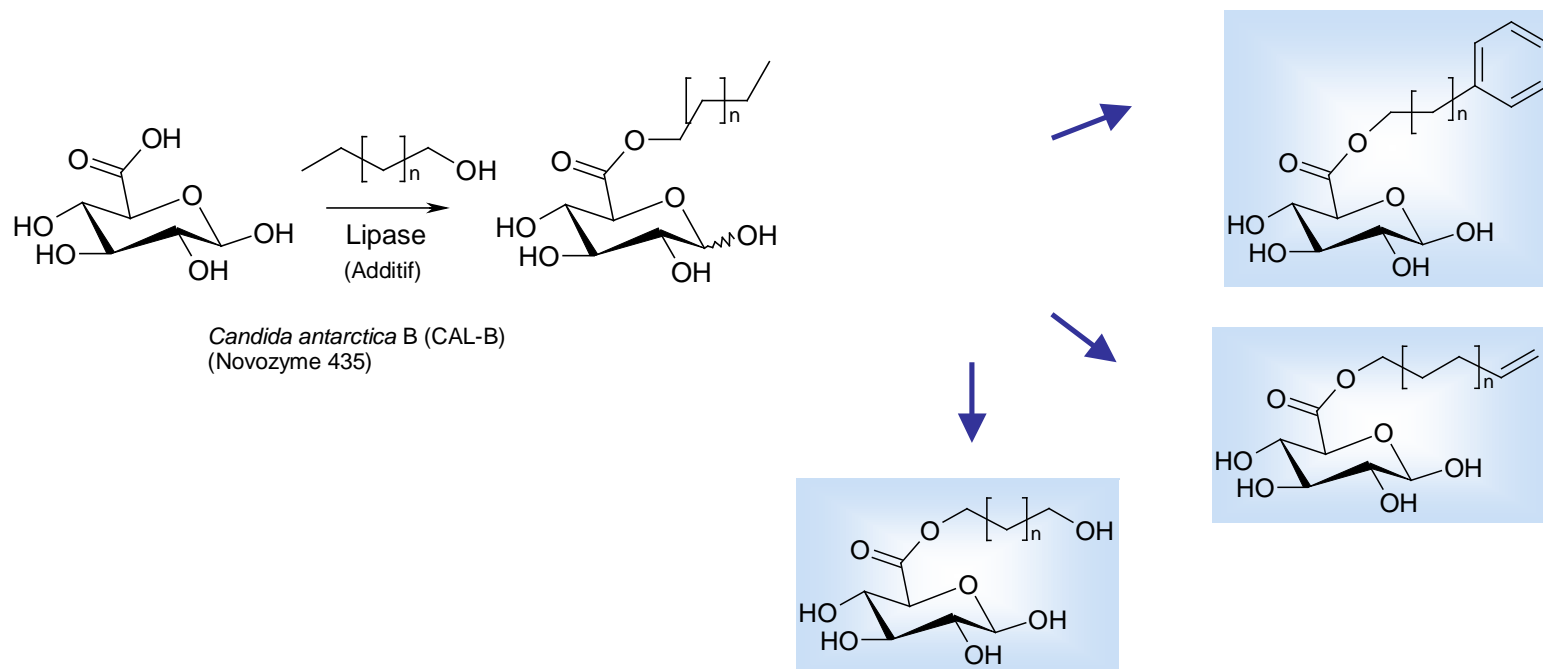
Nouveaux agents
tensioactifs

Laurent, P et al. « Synthesis and surface active properties of uronic amide derivatives, surfactants from renewable organic raw materials » (2009)

TECHNOSE: un exemple de chimie verte

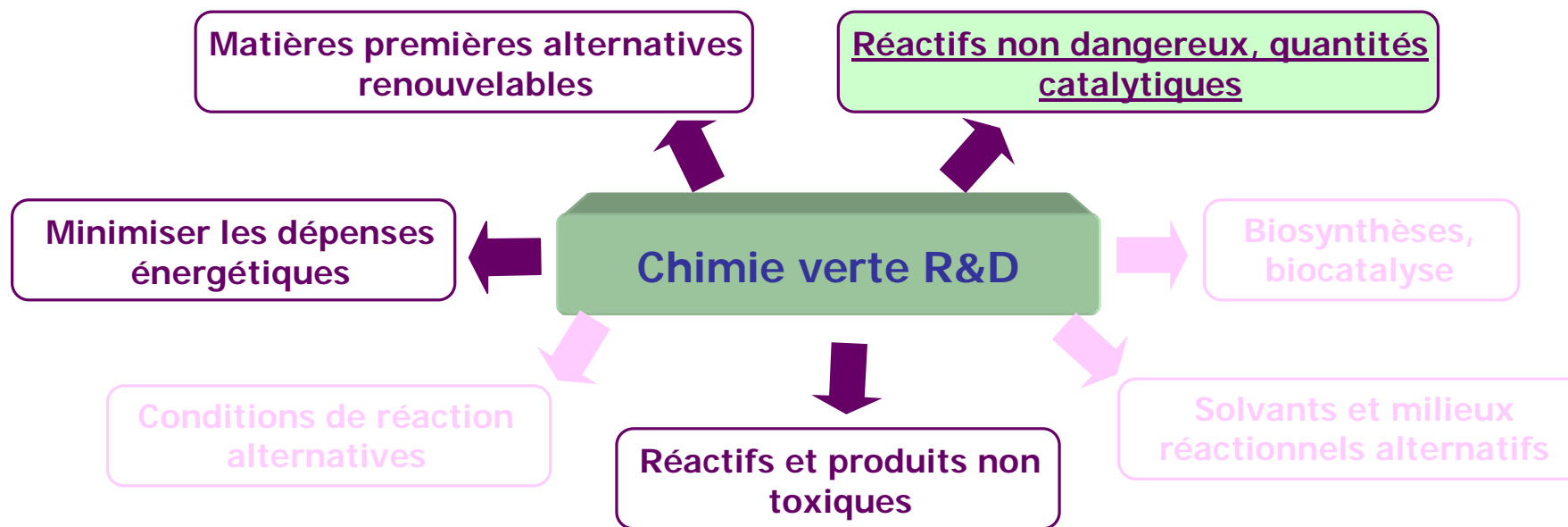
Illustration 1: synthèse d'esters de l'acide D-glucuronique

Par voie enzymatique: synthèse régiosélective en une seule étape



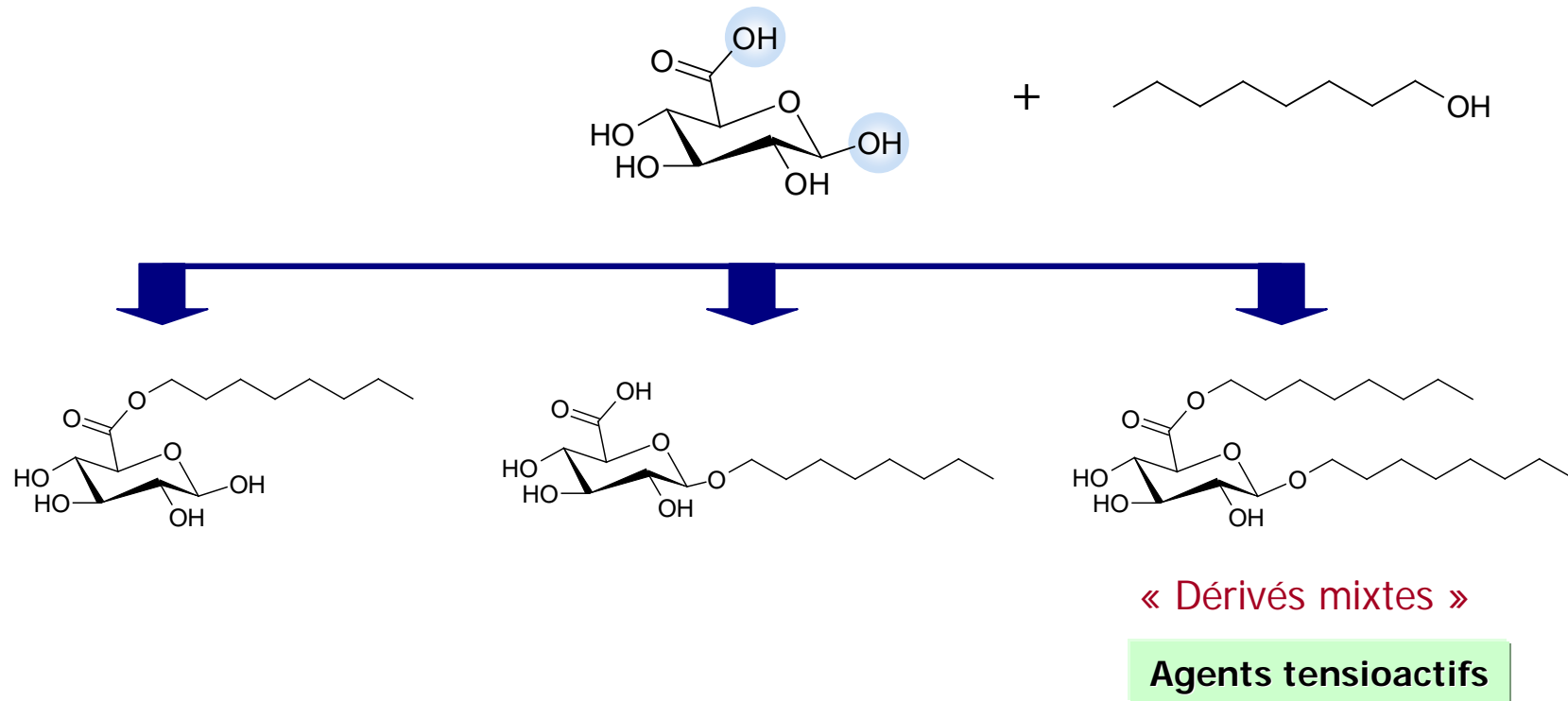
TECHNOSE: un exemple de chimie verte

Illustration 2: utilisation de la catalyse chimique



TECHNOSE: un exemple de chimie verte

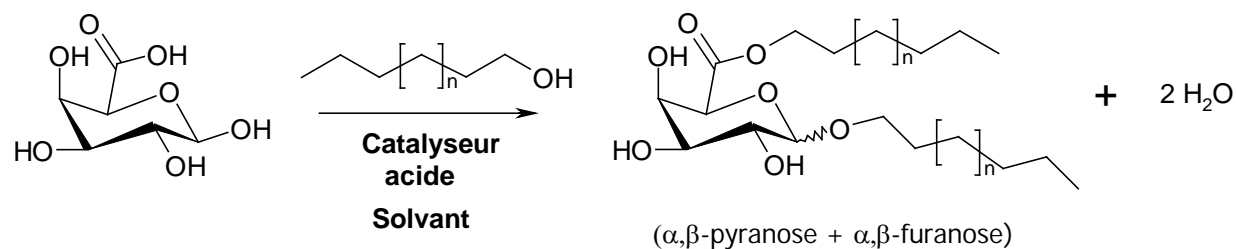
Illustration 2: utilisation de la catalyse chimique



TECHNOSE: un exemple de chimie verte

Illustration 2: utilisation de la catalyse chimique

Cas de l'acide D-galacturonique (A.R.D. 1998)



Acide: H_2SO_4 , HCl , acide *p*-toluènesulfonique...

Conditions de réaction: 85°C (ou plus) pendant 24 h (ou 48 h) sous vide

➡ Neutralisation, élimination de l'acide

TECHNOSE: un exemple de chimie verte

Illustration 2: utilisation de la catalyse chimique

Cas de l'acide D-glucuronique: **Projet TECHNOSE**

Catalyse acide hétérogène



Acide fixé sur un support inorganique

Acide de Lewis
Acide de Brönsted

Silice
Silice mésoporeuse
Charbon actif, etc.

Exemple: H_2SO_4 imprégné sur silice

TECHNOSE: un exemple de chimie verte

Illustration 2: utilisation de la catalyse chimique

Cas de l'acide D-glucuronique: **Projet TECHNOSE**

Exemple: H₂SO₄ imprégné sur silice

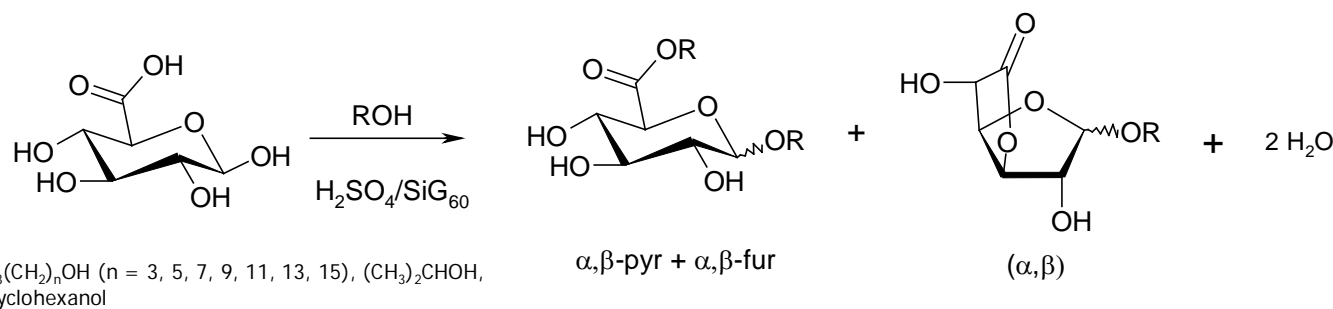
- ❖ **Faible coût** (composants, préparation)
- ❖ **Non toxique**
- ❖ **Actif, source de H⁺ supérieure** (vs. zéolithes, résines échangeuses de H⁺, Nafion-H)
- ❖ **Sécurité** (corrosion, stockage), **récupération** (recyclage)
- ❖ **Facilité de manipulation** (stable dans le temps, pesée, pas d'électricité statique)
- ❖ **Silice → Micro-ondes**

TECHNOSE: un exemple de chimie verte

Illustration 2: utilisation de la catalyse chimique

Synthèse en une seule étape et sans solvant

Cas de l'acide D-glucuronique: **Projet TECHNOSE**

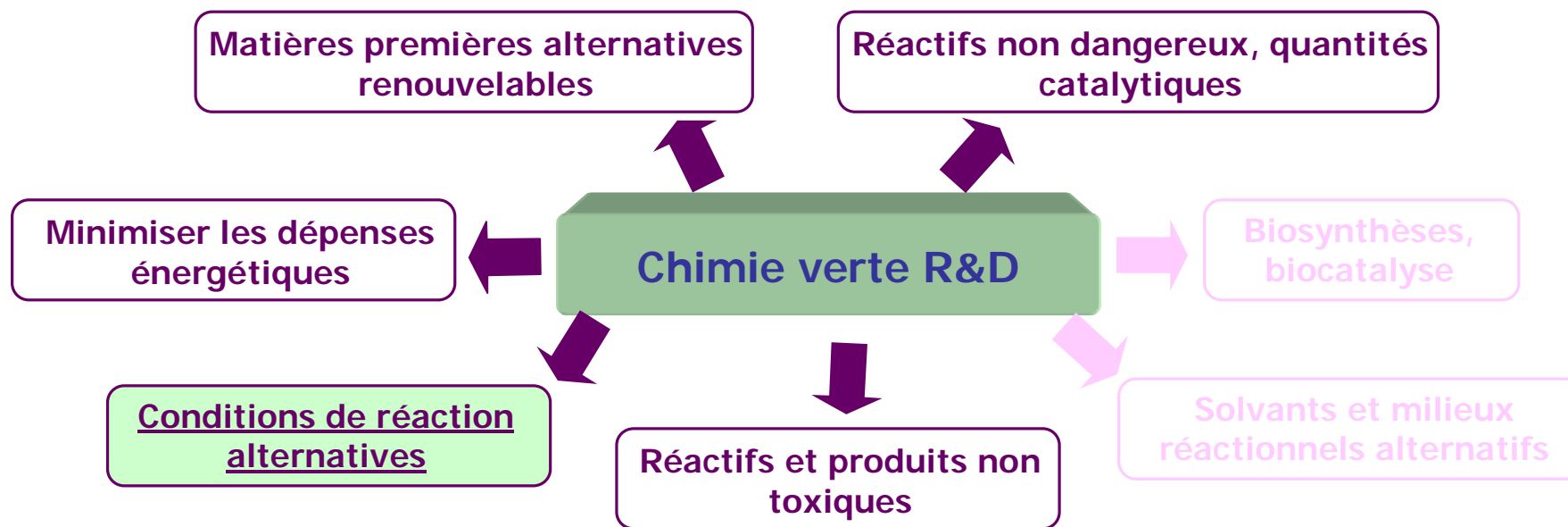


ΔT (65-85°C), 6-24h, 70-98%

- ❖ 1 seule étape, pas de solvant, conditions de réaction plus douces
- ❖ Intérêt du catalyseur: moduler le % relatif de chaque produit en fonction des conditions expérimentales (T°, temps de réaction, qté de catalyseur, nature de l'alcool, etc.)

TECHNOSE: un exemple de chimie verte

Illustration 3: application des micro-ondes comme technique de synthèse alternative



TECHNOSE: un exemple de chimie verte

Illustration 3: application des micro-ondes comme technique de synthèse alternative

1^{ères} publications: 1986 (Gedye et Giguere)

Avantages:

- ✓ Réactions + rapides
- ✓ Réactions + sélectives (- de purification et de déchets)
- ✓ Rendements améliorés
- ✓ Quantité de solvant + faible

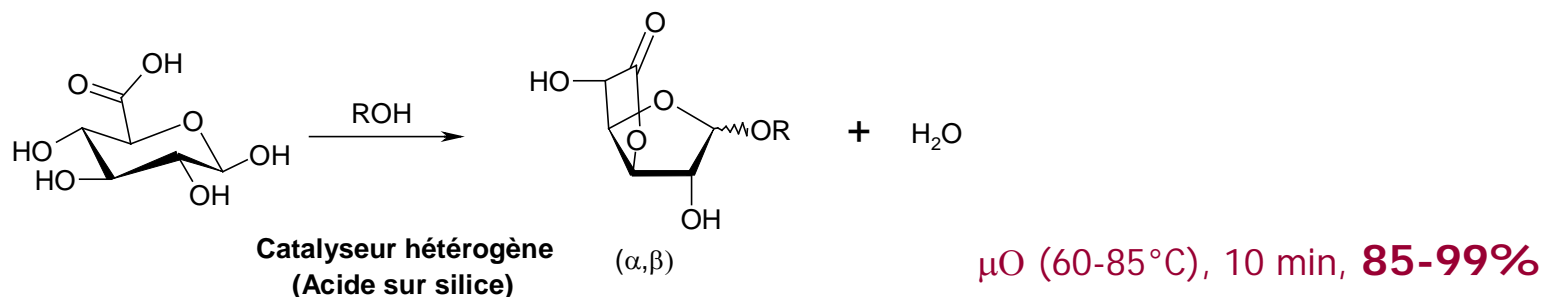


TECHNOSE: un exemple de chimie verte

Illustration 3: application des micro-ondes comme technique de synthèse alternative

Synthèse en une seule étape et sans solvant

Cas de l'acide D-glucuronique: **Projet TECHNOSE**



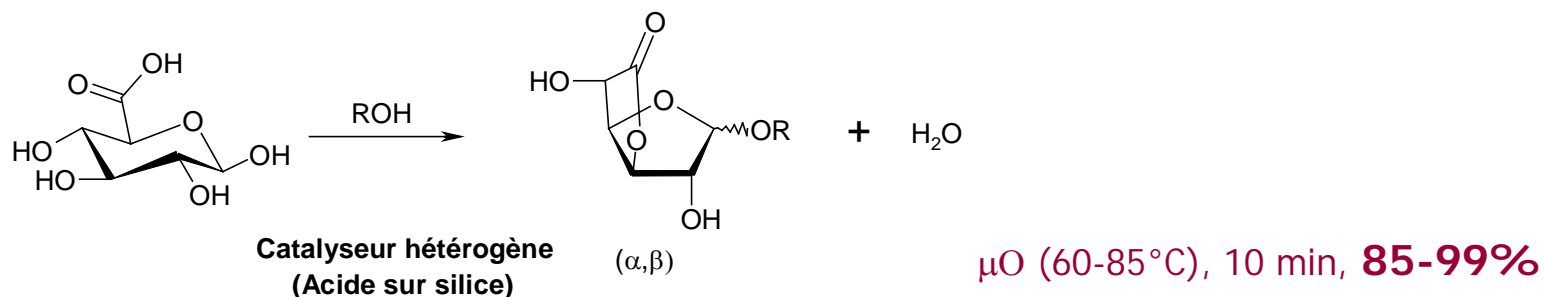
- ❖ **1 seul produit de synthèse** (β -lactone monosubstituée)
- ❖ **Activité, sélectivité du catalyseur acide solide combiné aux micro-ondes**
- ❖ **Récupération efficace du catalyseur par filtration et sans neutralisation**
(travail en milieu anhydre)

TECHNOSE: un exemple de chimie verte

Illustration 3: application des micro-ondes comme technique de synthèse alternative

Synthèse en une seule étape et sans solvant

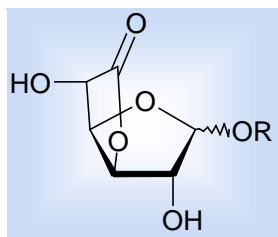
Cas de l'acide D-glucuronique: **Projet TECHNOSE**



- ❖ Réaction propre, pas de solvant, H_2O produite: faible impact environnemental
- ❖ Economie d'atomes = $\text{MM}_{\text{molécule finale}} / \sum \text{MM}_{\text{réactifs}}$
= **0.86-0.98** (selon la nature de ROH)
- ❖ Recyclage du catalyseur envisageable

TECHNOSE: un exemple de chimie verte

Illustration 3: application des micro-ondes comme technique de synthèse alternative



ROH	Rendement global (%)	Ratio α : β
CH ₃ OH	83	10:90
CH ₃ (CH ₂) ₃ OH	98	10:90
CH ₃ (CH ₂) ₅ OH	96	10:90
CH ₃ (CH ₂) ₇ OH	97	10:90
(CH ₃) ₂ CHOH	87	5:95
Allyl alcohol	86	25:75
3-buten-1-ol	98	5:95
5-hexen-1-ol	99	15:85
10-undecen-1-ol	92	5:95
Chloropropanol	99	10:90
Benzyl alcohol	70	25:75
Cyclohexanol	95	15:85
1,6-hexanediol	92	30:70
Propargyl alcohol	83	25:75
Poly(ethylene glycol)	99	15:85

GlcA (200 mg, 1.03 mmole), ROH (5 equiv.) H₂SO₄/SiG₆₀ 35wt.% (50 mg) - 85°C, 10 min, 80 W maximum power (CEM DISCOVER)

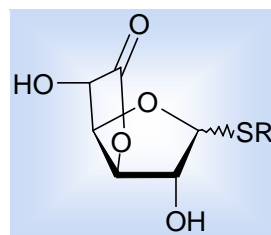
TECHNOSE: un exemple de chimie verte

Illustration 3: application des micro-ondes comme technique de synthèse alternative

Synergie micro-ondes et catalyse acide hétérogène



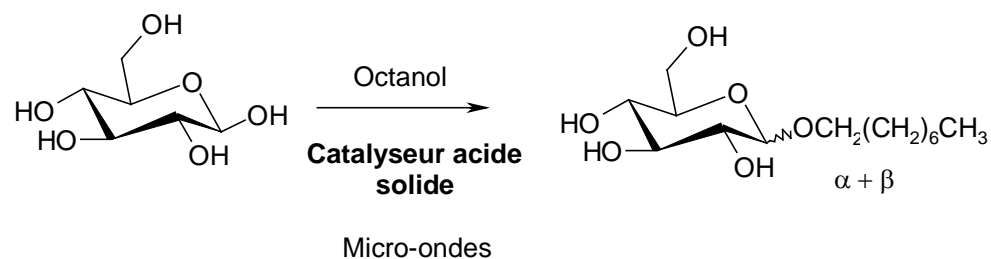
Réaction D-GlcA + thiols



Nouveaux synthons



Fonctionnalisation d'autres monosaccharides



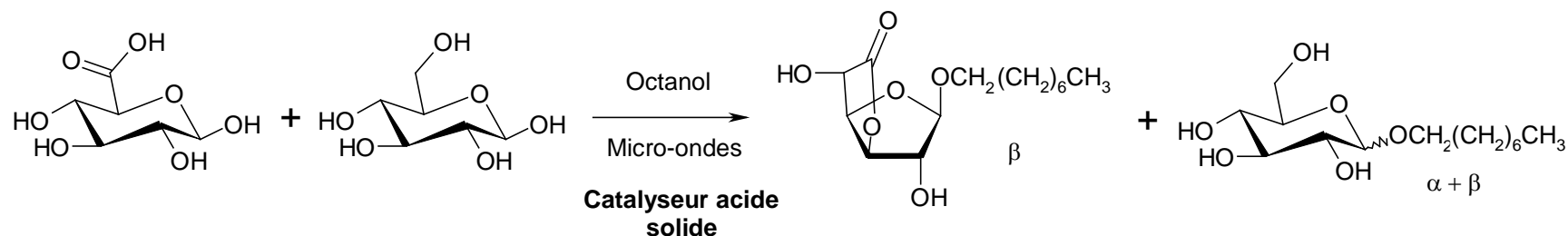
TECHNOSE: un exemple de chimie verte

Illustration 3: application des micro-ondes comme technique de synthèse alternative

Synergie micro-ondes et catalyse acide hétérogène



Fonctionnalisation indépendante et en une étape de mélanges de sucres



Evite la purification et la séparation des sucres après hydrolyse des matières premières



Economie d'énergie, diminution des coûts

Illustration 3: application des micro-ondes comme technique de synthèse alternative

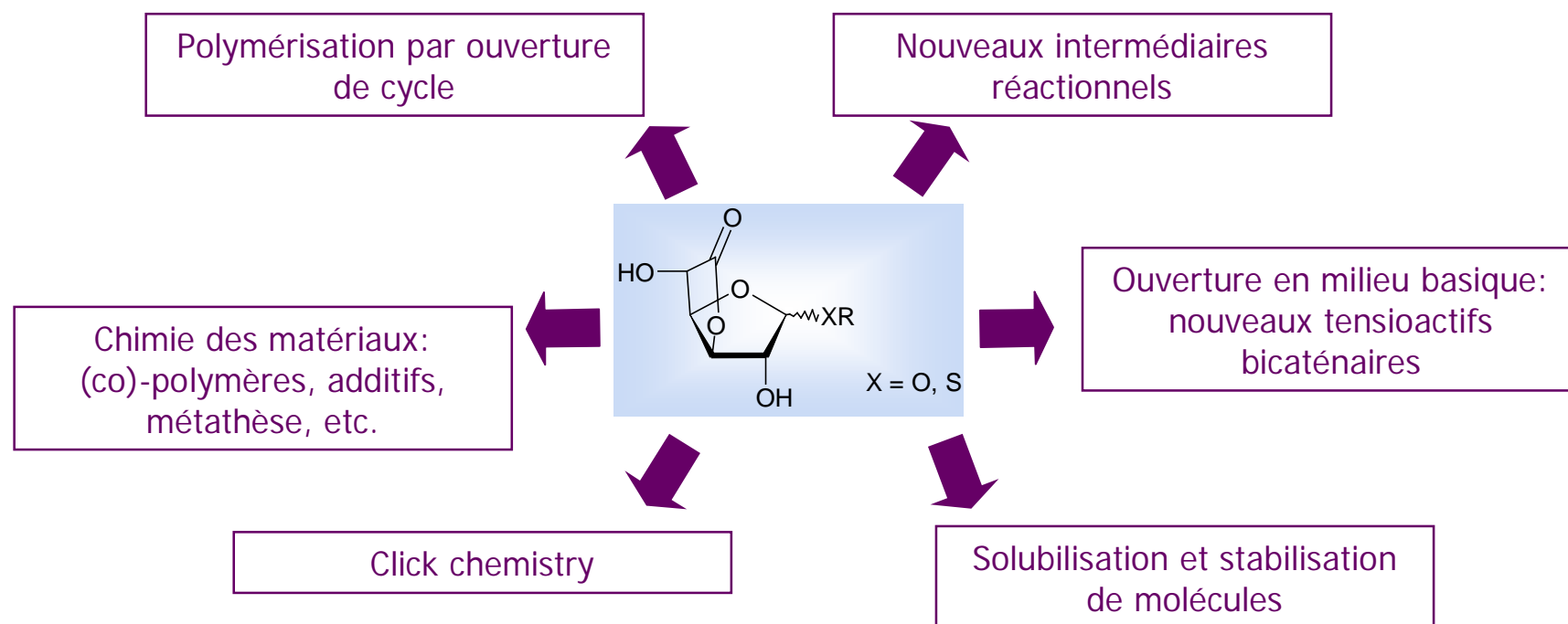
Brevet:

Procédé de fabrication de monosaccharides et de lactones monosubstitués

Date de dépôt: 10/2009

Nouvelles molécules issues du Programme d'Excellence TECHNOSE: savoir-faire et applications

Lactones dérivées de l'acide D-glucuronique: champs d'applications



Nouvelles molécules issues du Programme d'Excellence TECHNOSE: savoir-faire et applications

Conclusions

TECHNOSE = expertise en:

- Synthèses chimiques
- Synthèses enzymatiques
- Micro-ondes, etc.
- **Caractérisation des structures osidiques**
(chromatographies, RMN 600 MHz)



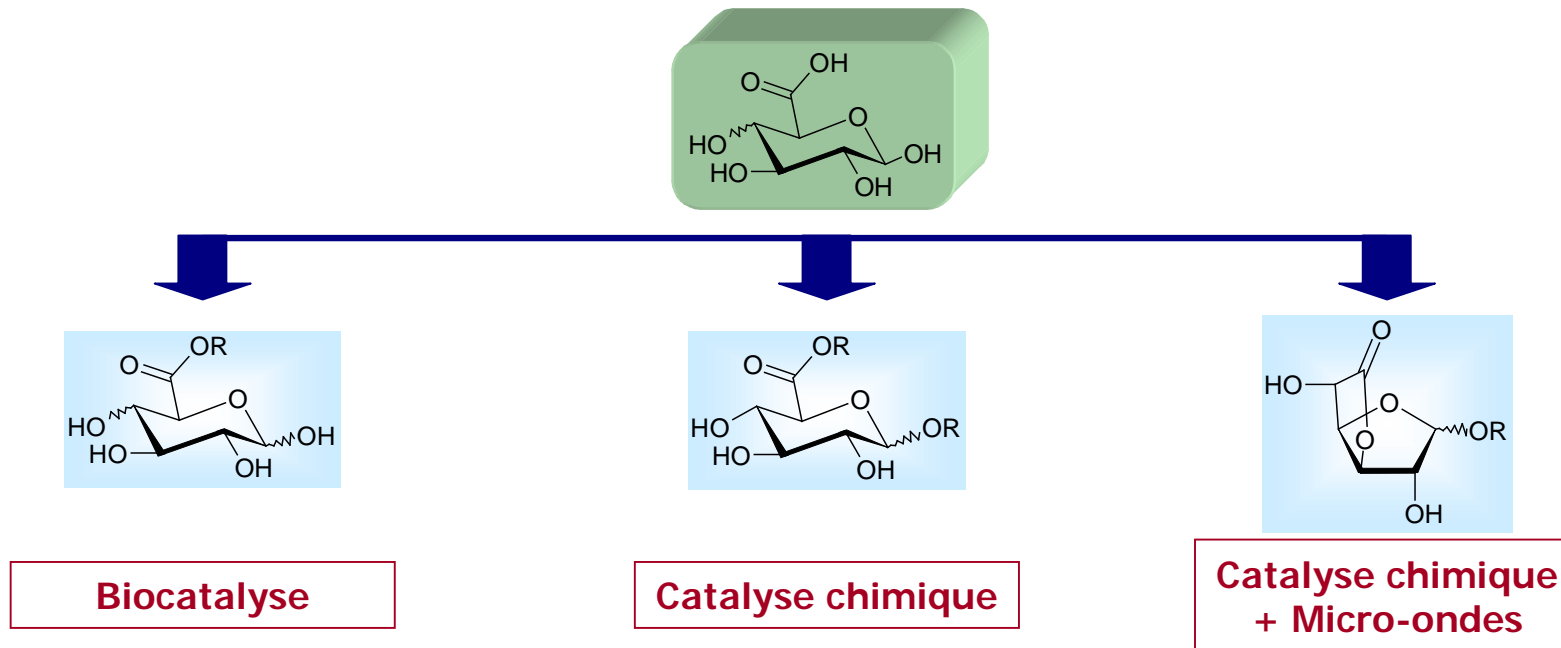
Exemple : pour les acides D-glucuronique et D-galacturonique

- Obtention d'une gamme de composés dérivés (scale-up)
- Pureté
- Faible impact économique, énergétique et environnemental
- Panel d'applications

Nouvelles molécules issues du Programme d'Excellence TECHNOSE: savoir-faire et applications

Conclusions

Exemple: pour les acides D-glucuronique et D-galacturonique



Faible impact économique, environnemental et énergétique

Région Wallonne (Division de la Recherche et de la
Coopération scientifique de la DGTRE)

Remerciements



<http://www.fsagx.ac.be/cb/>

— TECHNISE —
TECHNISE