

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LILLE 1 SCIENCES ET TECHNOLOGIES

N° d'ordre : 42054

NOM/PRENOM DU CANDIDAT : EL ACHI / NASSIM

Ecole doctorale : Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement (SMRE)

Laboratoire : Miniaturisation pour la Synthèse, l'Analyse et la Protéomique (MSAP)

Discipline : Molécules et Matière Condensée (MMC)

Si cotutelle, établissement partenaire :

JURY :

- Directeur(s) de thèse : Dr. Christian ROLANDO, Dr. Maël PENHOAT
- Rapporteurs : Dr. Éric CLOUTET, Dr. Timothy NOËL
- Examineurs : Pr. Samir ZARD, Pr. Youssef Bakkour, Dr. Laëticia CHAUSSET-BOISSARIE

SOUTENANCE : (16-06-2016, 14:30, AMPHI du CERLA)

TITRE DE LA THESE :

RÉACTIONS PHOTOCHEMIE EN RÉACTEURS MICROFLUIDIQUES : APPLICATIONS AUX CYCLOADDITIONS, À LA POLYMERISATIONS CONTRÔLÉE ET LA CHIMIE RADICALE

RESUME :

Ce travail consiste à étudier différentes réactions photochimiques en dispositifs microfluidiques en utilisant la lumière UV/visible, par le biais de catalyseurs recyclables métalliques et non-métalliques, pour la synthèse organique aux applications pharmaceutiques et industrielles. En outre, l'utilisation des systèmes microfluidiques dans des chemins optiques miniaturisés de 500 μm résultant en une amélioration d'illumination. Les mesures d'actinométrie chimique confirment que $\approx 98\%$ de la lumière émise atteint le mélange de réaction dans un réacteur fluide Mikroglas® Dwell Device largement utilisé dans la littérature.

Différentes réactions de cycloaddition [2 + 2] utilisées en synthèse totale ont été testées en utilisant un sensibilisateur sous UV. La réaction est quantitative après 2 h contre 47% après 10 h en batch.

La polymérisation radicalaire contrôlée (ATRP) a été étudiée en utilisant le catalyseur photorédox éosine Y sous illumination à base de LED vertes. Six heures d'irradiations se sont suffisantes pour fournir des polymères mono dispersés aux applications variables (plastiques, latex ...). Ces catalyseurs non-métalliques sont d'une importance capitale car ils sont plus respectueux de l'environnement.

Former de nouvelles liaisons C-C et C-O est le cœur de la synthèse organique. L'utilisation de sources LEDs UV et d'un catalyseur photorédox nous a permis de former des produits d'addition (> 99%), à partir d'une part de sels de trifluoroborates et de TEMPO ou d'accepteurs de Michael, d'autre part, après 2,5 min d'irradiation contre 8-24 h en batch.

Ce travail montre clairement l'apport des systèmes microfluidiques pour l'accélération de réactions photochimiques.

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LILLE 1 SCIENCES ET TECHNOLOGIES

N° order: 42054

NAME/SURNAME OF THE CANDIDATE: EL ACHI/ NASSIM

Doctoral School: Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement (SMRE)

Laboratory: Miniaturization for Synthesis, Analysis and Proteomics (MSAP)

Discipline: Molécules et Matière Condensée (MMC)

In case of co-tutorial thesis, provide the partner institution:

THESIS COMMITTEE:

- Thesis supervisor(s): Dr. Christian ROLANDO, Dr. Maël PENHOAT
- Referees: Dr. Éric CLOUTET, Dr. Timothy NOËL
- Examiners: Pr. Samir ZARD, Pr. Youssef Bakkour, Dr. Laëticia CHAUSSET-BOISSARIE

DEFENSE: (16-06-2016, 14:30, AMPHI du CERLA)

TITLE OF THE THESIS:

PHOTOCHEMICAL AND PHOTOREDOX REACTIONS IN CONTINUOUS MICROREACTORS: APPLICATION TO CYCLOADDITION, CONTROLLED POLYMERIZATION AND RADICAL CHEMISTRY

ABSTRACT:

In order to mimic nature's highly energy efficient photosynthesis reaction, this work focuses on photochemical reactions using UV/visible light, metal based recyclable catalysts and metal free catalysts in flow to synthesize organic material that have pharmaceutical and industrial applications. The utilized microfluidic systems have small path lengths (500 μm) resulting in improved illumination. Using chemical actinometry, it was shown that $\approx 98\%$ of the light supplied reached the reaction mixture inside the widely used Mikroglas® Dwell device.

[2+2] cycloaddition, used in total synthesis, was tested in flow using a sensitizer under UV. The optimized reaction was quantitative after 2 h vs. 47% after 10 h in literature's batch system.

Metal free ATRP was assessed using the commercial Eosin Y in flow with green LEDs. Only 6 h of irradiation were enough to give narrow dispersed polymers that have wide applications (plastics, latex...). Metal free catalysts are of critical importance as they are more ecofriendly.

Forming new C-C and C-O bonds is the heart of organic synthesis. Using UV LEDs and a photoredox catalyst, adducts of trifluoroborate salts with TEMPO and with Michaël acceptors were obtained (> 99%) after only 2.5 min of irradiation in flow compared to 8-24 h in batch.

Our results highlight the impact of miniaturization on accelerating photochemical reactions. Less time and energy usage, improved yields and strictly linear kinetic graphs are main features of flow technology. In addition, miniaturization requires less safety precautions rendering it favorable for large scale industry. This work supports considering the microfluidic technology for greener industrial systems.