

LC 3 - Chimie Durable

Niveau : Lycée

Prérequis :

- Groupes caractéristiques
- Formule topologique

Biblio :

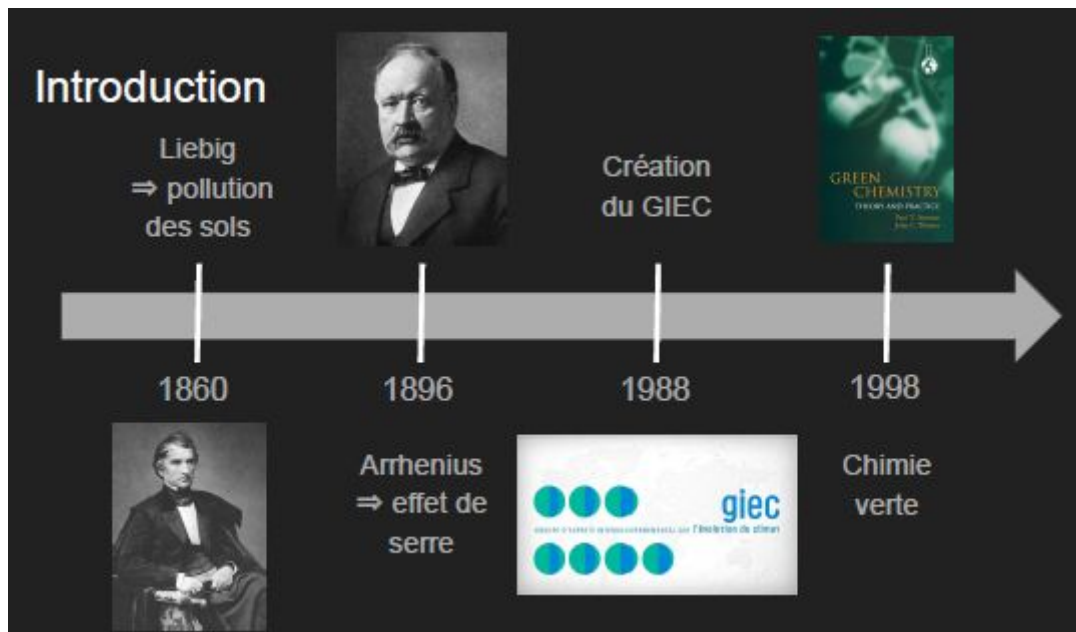
- « Chimie verte : concepts et appl. » de J. Augé
- 12 principes :
https://www.superprof.fr/ressources/scolaire/physique-chimie/terminale-s/themes-generaux/chimie-durable.html#chapitre_concretement-la-chimie-durable-quest-ce-que-ce-st
- 12 principes
<http://www.unesco.org/new/fr/natural-sciences/science-technology/basic-sciences/chemistry/green-chemistry-for-life/twelve-principles-of-green-chemistry/>
- CO2 supercritique :
<http://www.cea.fr/multimedia/Pages/videos/culture-scientifique/climat-environnement/imedia-co2-supercritique.aspx>
- Synthèse de Biginelli :
http://www.eleves.ens.fr:8080/home/hroussil/Exp%C3%A9riences/Articles%20chimie/Biginelli/chimie_verte_Biginelli.pdf
- Synthèse ibuprofène :
<http://culturesciences.chimie.ens.fr/content/un-exemple-de-chimie-verte-la-synthese-industrielle-de-libuprofene-787>

Plan :

- I. Principes de la chimie durable
 - A. Définition chimie durable
 - B. Les 12 principes de la chimie durable
- II. Matière première et énergie
 - A. Utilisation des ressources renouvelables
 - B. Facteur environnemental
 - C. Économie d'atome
 - D. Exemple avec une réaction
- III. Synthèse et solvants
 - A. Synthèse
 - B. Catalyse
 - C. Solvants

NOTES

Introduction



Arrhenius : met en évidence le réchauffement climatique dû à l'effet de serre

Prise de conscience ; lors de la conférence mondial sur l'environnement

EEE : développement équitable, écologiquement durable et économiquement viable

Début des années 90 : apparition des médicaments ? optiquement pur ?

I. Principes de la chimie durable

1) Définition chimie durable

Paul Anastas, 1991

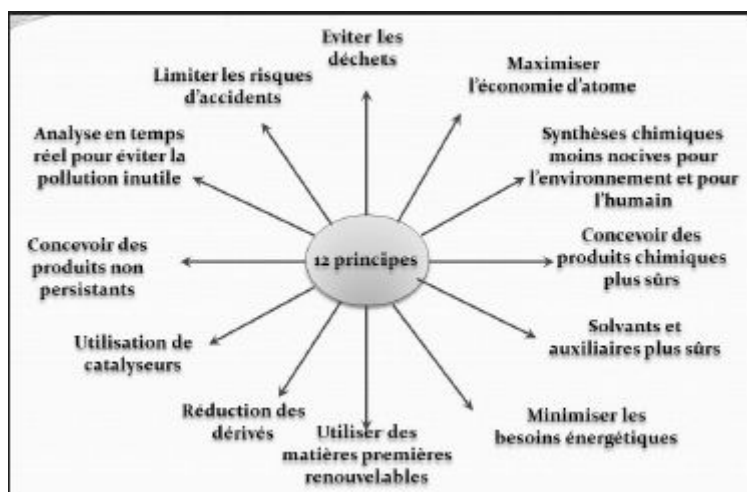
Chimie durable → citation

s'applique dans plusieurs domaines : pharmaceutiques, agroalimentaires, électroniques...

Exemples de domaines d'applications :



2) Les 12 principes de la chimie durable



- Éviter de traiter les déchets
- Améliorer le processus de synthèse
- Réactifs chimiques moins nocives pour l'humain et l'environnement
- produits plus sur : le moins toxique plus sur
- Agent de préparation, solvants, auxiliaires plus sûrs
- Ressources naturelles à utiliser en priorité qui se renouvelle
- Éviter les protections/déprotections (surplus d'agents auxiliaires)
- Concevoir des produits qui se décomposent (biodégradables)
- surveillance, contrôle en temps réel des opérations pour éviter la pollution.
- Minimiser les besoins énergétique → synthèses doivent être faite à T°C ambiante et pression atmos.
- Catalyseurs → petite quantité préférable aux quantités stoechio
- Limiter risques d'accidents → choix des réactifs pour les prévenir : incendie, explosion

On en développe que quelques uns.

Enoncé des douzes principes de la chimie vertes avec explication rapide pour chaque

- Éviter les déchets

Mieux vaut éviter de produire des déchets que d'avoir ensuite à les traiter ou s'en débarrasser.

- Maximiser l'économie d'atomes

Mise en œuvre de méthodes de synthèse qui incorporent dans le produit final tous les matériaux entrant dans le processus.

- Synthèses chimiques moins nocives pour l'environnement et pour l'humain

Dans la mesure du possible, les méthodes de synthèse doivent utiliser et produire des substances peu ou pas toxiques pour l'homme et l'environnement.

- Concevoir des produits chimiques plus sûrs

Mise au point de produits chimiques atteignant les propriétés recherchées tout en étant le moins toxiques possible.

- Solvants et auxiliaires plus sûrs

Renoncer à utiliser des auxiliaires de synthèse (solvants, agents de séparation, etc.) ou choisir des auxiliaires inoffensifs lorsqu'ils sont nécessaires.

- Minimiser les besoins énergétiques

La dépense énergétique nécessaire aux réactions chimiques doit être examinée sous l'angle de son incidence sur l'environnement et l'économie, et être réduite au minimum. Dans la mesure du possible, les opérations de synthèse doivent s'effectuer dans les conditions de température et de pression ambiantes.

- Utilisation des matières premières renouvelables

Utiliser une ressource naturelle ou une matière première renouvelable plutôt que des produits fossiles, dans la mesure où la technique et l'économie le permettent.

- Réduction des dérivés

Éviter, si possible, la multiplication inutile des dérivés en minimisant l'utilisation de radicaux bloquants (protecteurs/déprotecteurs ou de modification temporaire des processus physiques ou chimiques) car ils demandent un surplus d'agents réactifs et peuvent produire des déchets.

- Utilisation de catalyseur

L'utilisation d'agents catalytiques (aussi sélectifs que possible) est préférable à celle de procédés stœchiométriques.

- Concevoir des produits non persistants

Les produits chimiques doivent être conçus de telle sorte qu'en fin d'utilisation ils se décomposent en déchets inoffensifs biodégradables.

- Analyse en temps réel pour éviter la pollution inutile

Les méthodes d'observation doivent être perfectionnées afin de permettre la surveillance et le contrôle en temps réel des opérations en cours et leur suivi avant toute formation de substances dangereuses.

- Limiter les risques d'accidents

Les substances et leur état physique entrant dans un processus chimique doivent être choisis de façon à prévenir les accidents tels qu'émanations dangereuses, explosions et incendies.

II. Matière première et énergie

1) Utilisation des ressources renouvelables

Biomasse : Masse de matière végétal sous la terre estimée à 300 milliards de tonnes ; renouvelable, biodégradable et dispo partout dans le monde : déchets urbains, déchets des animaux, des plantes

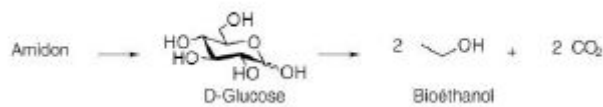


Bois → construction des immeubles, énergie...

Plantes → carburant

Biocarburants :

- 1er génération : Bioéthanol → pétrole



formé à partir de la décomposition du

D-glucose qui vient lui même de la fermentation de l'amidon

- 2nd génération : ici de la biomasse végétal \rightarrow forestier : bois

Méthode pour obtenir du biocarburants :

Voie enzymatique

thermique/ chimique et la voie chimique

Gazéification à haute température

Transestérification

- 3ème génération :

Issu de microorganisme/ microalgues

2) Facteur environnemental

1992, R.A Sheldon

$$E = \frac{\text{masse des déchets}}{\text{masse des produits}}$$

Secteur	Production (tonnes)	Facteur E
Raffinage	10 ⁶ -10 ⁷	environ 0,1
Chimie de spécialités	10 ⁴ -10 ⁵	< 1-5
Chimie fine	10 ² -10 ⁴	5-50
Produits pharmaceutiques	10-10 ³	25-100

TAB. 1.1 : Facteur E dans différents secteurs de l'industrie chimique¹

E augmente avec l'optimisation des procédés

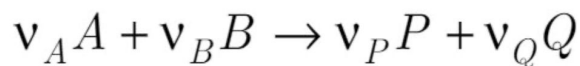
\rightarrow optimisations des déchets importants

3) Économie d'atome

1991, BM Trost

Idée plus ancienne \rightarrow conservation de la masse de Lavoisier

AE : Maximum des atomes des réactifs se retrouve dans le produit souhaité.



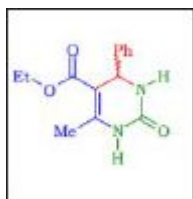
$$AE = \frac{v_P M_P}{v_A M_A + v_B M_B}$$

4) Exemple avec une réaction

Calcul avec la réaction de Biginelli :



- économie d'atome
- M(produit) ?



→ 14 C

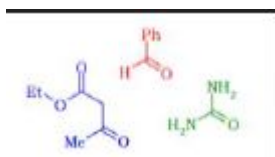
→ 3 O

→ 2N

→ 16 H

$M(C_{13}O_3N_2H_{16}) = 260 \text{ g.mol}^{-1}$

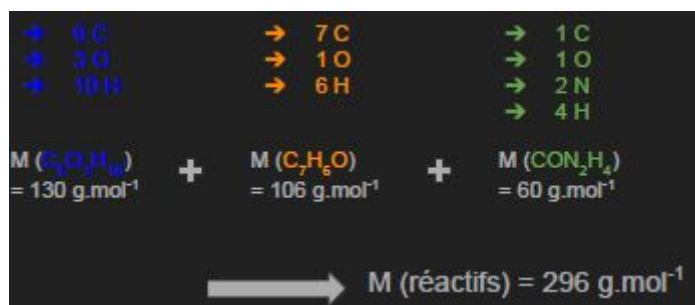
- M(réactifs) ?



Acétoacétate d'éthyle en bleu

benzaldéhyde en rouge

Urée en vert



- Économie d'atome :

$AE = 260/296 = 0,88$

→ Proche de 1 => réaction à bonne économie d'atome

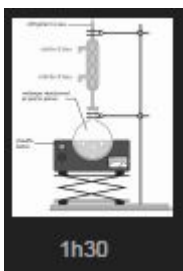
- Facteur environnemental :

Protocole :

- 750 mg d'urée
- 1,3 mL de benzaldéhyde
- 2,4 mL d'acétoacétate d'éthyle
- 5 mL d'éthanol
- 10 gouttes d'HCl concentré



- Chauffage à reflux



- Refroidir
- Filtrer le précipité
- Laver à l'éthanol froid
- Peser le produit obtenu
- On pèse les déchets

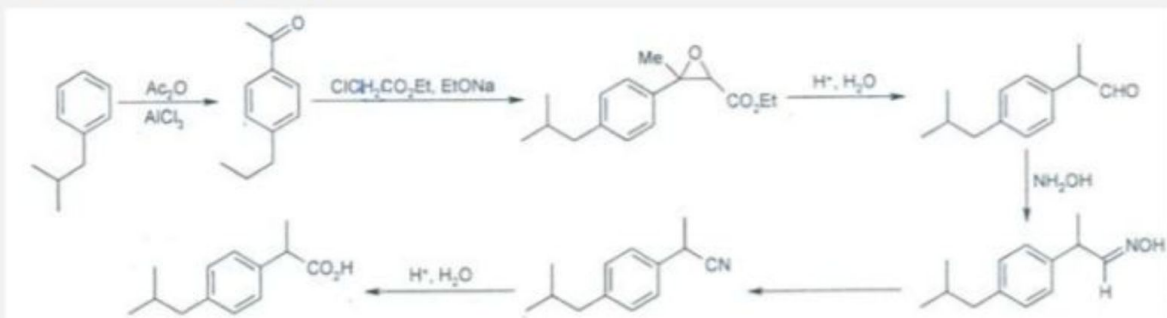
=> E

IV. Synthèse et solvants

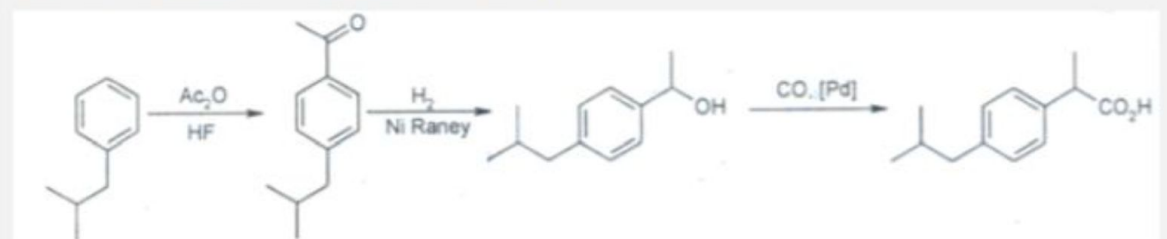
1) Synthèse

Une bonne synthèse : E proche de 1 et AE proche de 0. Réaction redox, synthèses,...

DOCUMENT 1 : Synthèse de l'ibuprofène – procédé Boots



DOCUMENT 2 : Synthèse de l'ibuprofène – procédé BHC



Les 4 principes qui favorisent la chimie durable :

- Eviter la formation de déchets

doc 1 : 6 étapes

doc 2 : 3 étapes

Donc on utilise moins de réactifs dans le procédé BHC

- Economie d'atomes

doc 1 : 40 %

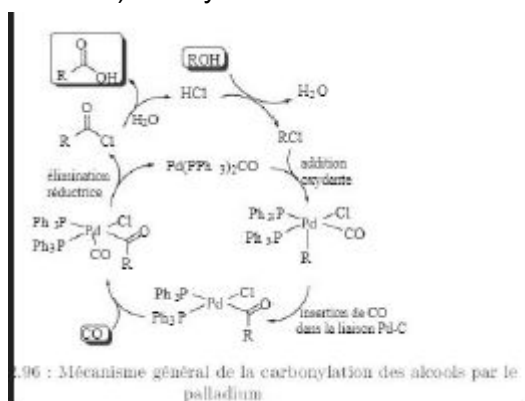
doc 2 : 77 %

<http://culturesciences.chimie.ens.fr/content/un-exemple-de-chimie-verte-la-synthese-industrielle-de-libuprofene-787>

- Réduire le nombre de dérivées
- Catalyses

Il y a du palladium dans le procédé BHC donc c'est un procédé catalytique.

2) Catalyse



C'est dur de travailler à T°C ambiante et Patmos ce que permet de faire la catalyse → on n'a pas besoin de chauffer.

Activation d'un composé

Principe chimie durable, explique d'autres principes de la chimie verte comme par exemple la limitation des déchets, favorise l'économie d'atome, utilisation de la biomasse (catalyseur issue de la biomasse : biocatalyseur)

3) Solvants

Il faut que tous les principes soient réunis.

But solvants : Favoriser la réaction

3 critères solvants verts :



Le plus sûr pour l'homme.

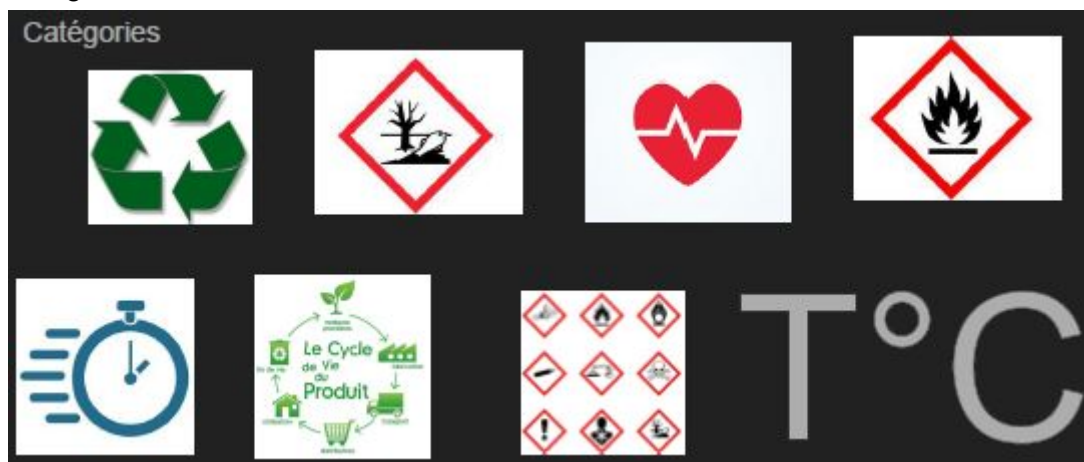


Sécurité du processus



Environnement

Catégories :



Premier : déchets

Deuxième : impact sur l'environnement

Troisième : Impact sur la santé (effet chronique)

Quatrième : inflammabilité au niveau du stockage, de la manipulation du solvant

Cinquième : réactivité

Sixième : cycle de vie

Septième : Réglementation

Huitième : Température ébullition et fusion

Récapitulatifs des solvants que l'on peut utiliser dans le cadre de la chimie verte :

Solvants à ne pas utiliser	À remplacer par :
Pentane	Heptane
Hexane(s)	Heptane
Di-isopropyl éther ou éther diéthylique, dioxane ou Diméthoxyéthane	2-MeTHF ou méthyl <i>t</i> -butyl éther
Chloroforme, tétrachlorure de carbone ou DMF	Dichlorométhane
Diméthylacétamide ou <i>N</i> -méthylpyrrolidinone	Acétonitrile
Pyridine	Et ₃ N (si pyridine utilisée comme base)
Dichlorométhane (extraction)	EtOAc, MTBE, toluène, 2-MeTHF
Dichlorométhane (chromatographie)	EtOAc/heptane
Benzène	Toluène

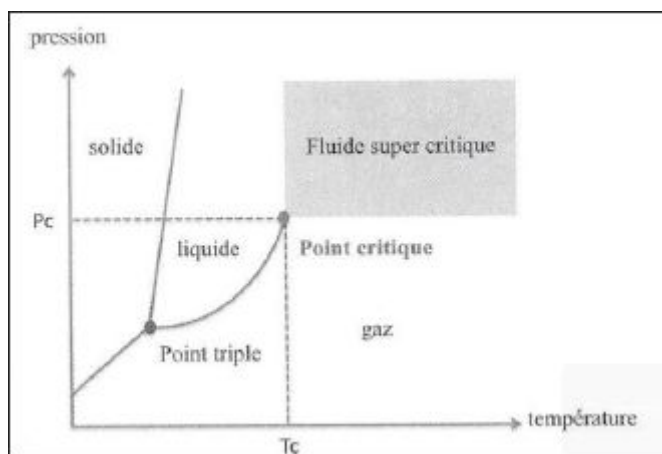
TAB. 4.4 : Solvants de remplacement (Pfizer)

Solvants à privilégier	Solvants utilisables	Solvants à ne pas utiliser
Eau	Cyclohexane	Pentane
Acétone	Heptane	Hexane(s)
Éthanol	Toluène	Diisopropyl éther
2-Propanol	Méthylcyclohexane	Diéthyl éther
1-Propanol	Méthyl <i>t</i> -butyl éther	Dichlorométhane
Acétate d'éthyle	Isooctane	Chloroforme
Acétate d'isopropyle	Acétonitrile	DMF
Méthanol	2-Méthyl THF	<i>N</i> -Méthylpyrrolidinone
Méthyl éthyl cétone	THF	Pyridine
1-Butanol	Xylènes	Diméthylacétamide
<i>t</i> -Butanol	DMSO	Dioxane
	Acide acétique	Diméthoxyéthane
	Éthylène glycol	Benzène
		Tétrachlorure de carbone

TAB. 4.3 : Guide de sélection des solvants mis en place chez Pfizer pour la chimie médicinale

Un solvant n'est jamais idéal → problème du recyclage de l'eau

CO₂ supercritique :



Extraction à sec

Même comportement qu'un solvant organique

décaféination du café

Allemagne bière

en France : permet d'enlever le goût de bouchon dans le vin

oh on en apprend des choses

Conclusion :

Permet de remplacer le carburant

Économie d'atome: Indicateur expérimental : permet de savoir si on est dans le cadre de la chimie verte

procédé alternatif de synthèse

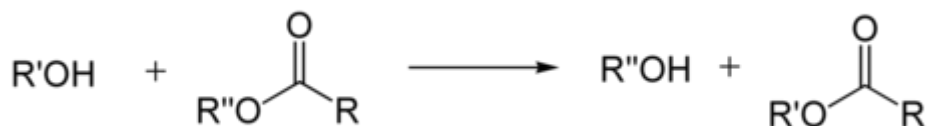
Questions ;

- Préciser ce qu'est un catalyseur, définition ?

Espèces qui va permettre d'accélérer la réaction, qui va parfois se substituer à la T.

N'apparaît pas dans le bilan de la réaction → se régénère

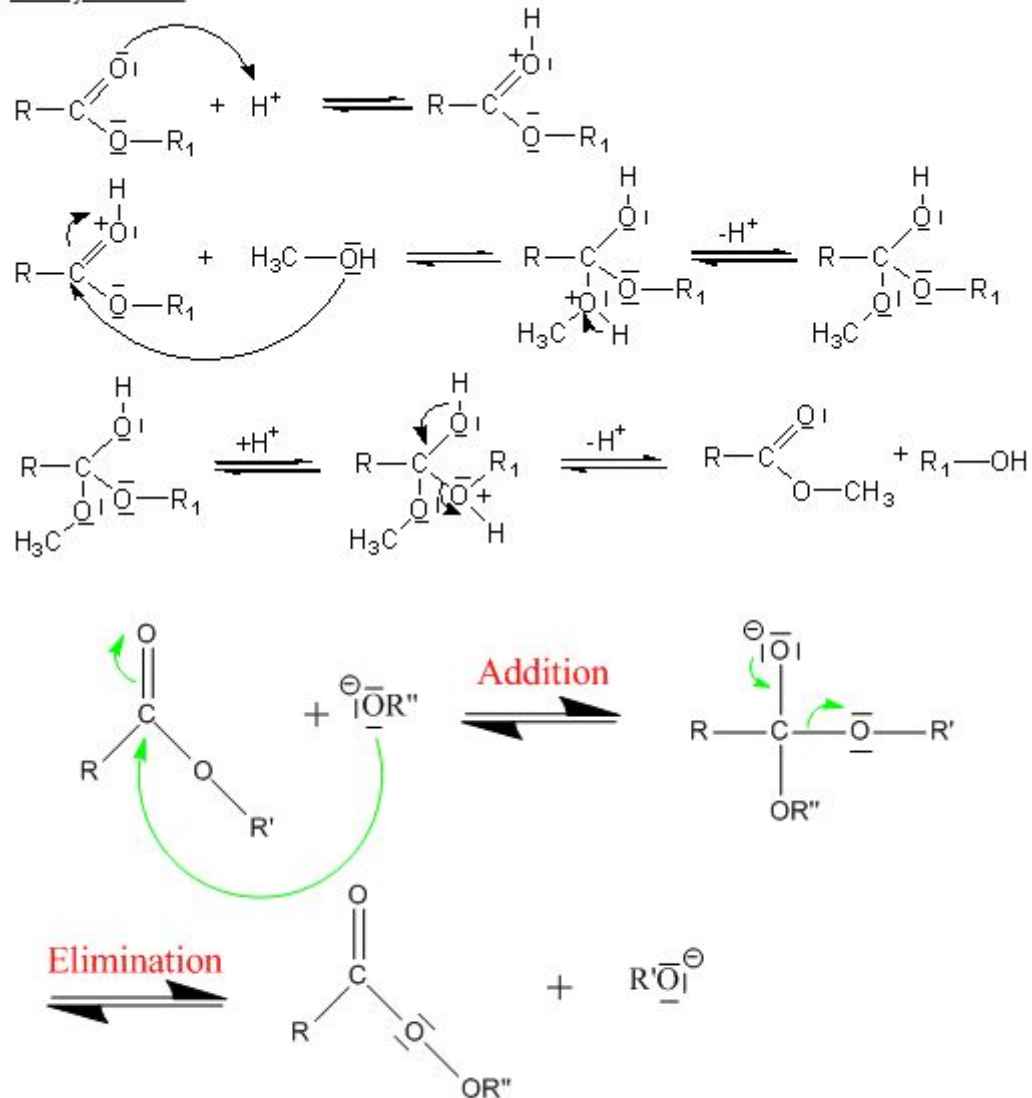
- Qu'est ce que la Transestérification, comment on la catalyse ?



L'alcool en excès c'est pour rendre la réaction totale → déplacement de l'équilibre vers la formation du produit.

Deux mécanismes possibles, en catalyse acide ou en catalyse basique :

Catalyse acide:



- Comment forme-t-on un ester ?

Alcool + Acide carboxylique pour faire un ester + eau

- ddk;d

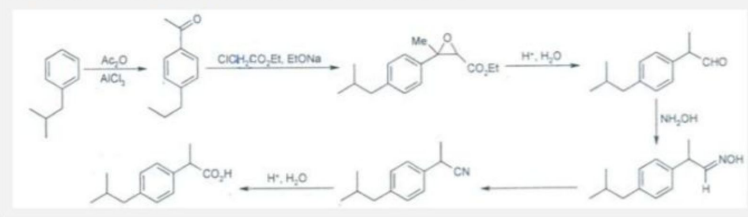
- Ibuprofène commercialisé sous forme d'un énantiomère ?

- 1ere étape du procédé Boots ?

on remplace H par COéthyle \rightarrow réaction de substitution

- Anhydride éthanoïque en présence de $AlCl_3$, espèce nucléophile ou électrophile ?

DOCUMENT 1 : Synthèse de l'ibuprofène – procédé Boots



anhydride éthanoïque \rightarrow Ac_2O avec AlCl_3 est électrophile.

Ibuprofène racémique

- Combien de C asymétrique y a-t-il sur la troisième molécule ?

synthèse asymétrique : synthèse à partir d'une molécule achirale \rightarrow énantiosélective on introduit

Ici, on est pas dans une synthèse asymétrique donc = conduit aussi au mélange racémique \Rightarrow ibuprofène racémique.

- Quelles sont les qualités de l'eau comme solvant ?

Peu cher.

- Pourquoi la synthèse organique avec l'eau est compliquée ?

eau est dipolaire alors que matière organique est apolaire \rightarrow mauvaise miscibilité

- Niveau réactionnel, quelle doit être la propriété du solvant ?

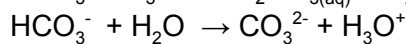
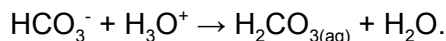
Solvant doit être inerte chimiquement

- propriété chimique de $\text{CO}_{2(g)}$?

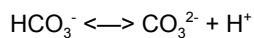
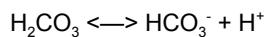
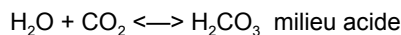
Réaction avec CO_2 : $\text{CO}_{2(g)} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_{3(aq)}$. Acide carbonique \rightarrow naturel.

Diacide

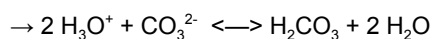
$\Rightarrow \text{CO}_2$ se dissout dans les océans, acidification des océans.



Organomagnésien \rightarrow acide carboxylique



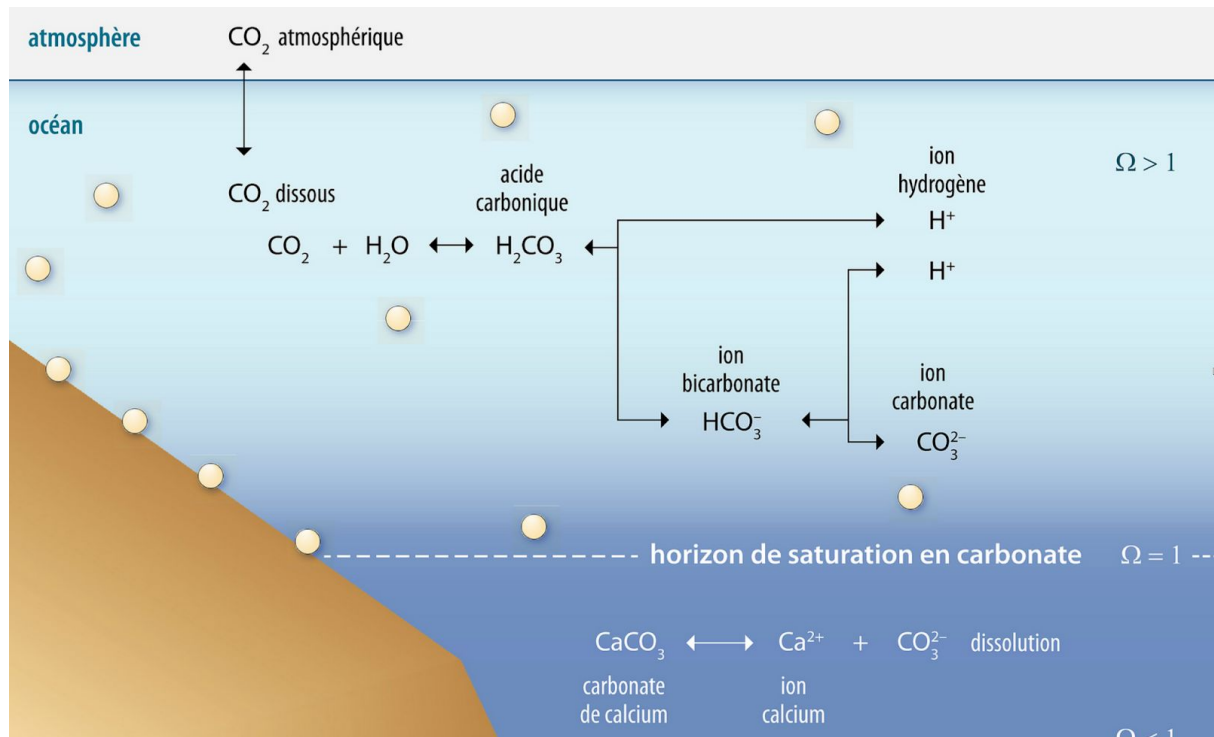
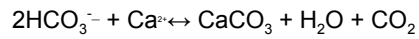
Si on est saturé en carbonate, les coraux vont se dissoudre



Acidification des océans ; effet du pH sur le calcaire des coraux; En milieu acide la solubilité de CaCO_3 va augmenter.

A la surface du corail, il doit y avoir l'équilibre entre $\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{CO}_3^{2-}_{(\text{aq})} \leftrightarrow \text{CaCO}_{3(\text{s})}$. Et comme c'est acide ben CO_3^{2-} devient HCO_3^- (FORME PRÉPONDÉRANTE) donc petit à petit ça doit ronger le corail en gros ça doit, d'une, empêcher la formation de corail parce que ça a pas le temps de réagir avec le calcium, et de deux, ça doit le ronger petit à petit.

IMPORTANT = Forme prédominante dans l'océan : bicarbonate HCO_3^- .



Réactions présentées :

- réaction de Biginelli

→ réaction multicomposant (très à la mode)

le produit peut être une plateforme (cyclique)

Peut être réaliser au lycée

Protocole de la revue de chimie : l'actualité chimique de Mai 2009

- Biodiesel

Attention bien connaître les réactions présentés !!