

Chimie durable

Niveau : Lycée

Pré-requis :

- groupes caractéristiques
- formule topologique

Bibliographie :

- « 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-cest
- 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/lumia-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>
- -Livres Tle S (Bordas, Belin, Hachette)

Introduction :

- Historique de la chimie verte :

Les chimistes, contrairement à une idée reçue, sont les premiers à entrevoir les conséquences du développement industriel pour l'environnement :

1860 : Liebig pointe le problème de la pollution des sols par l'abus d'engrais chimique

1896 : Arrhenius met en évidence le réchauffement climatique consécutif à l'effet de serre lié à l'activité industrielle.

Fin du 20^{ème} siècle que la prise de conscience se fait au niveau institutionnel (prise de conscience en 1972 à Stockholm :conférence mondiale sur l'environnement, création du GIEC (groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat) en 1988 ; conférence de Kyoto en 1997).

(Développement durable : 3E : équitable, écologiquement durable, économiquement viable) outils : chimie verte ⇒ concepts du développement durable. Il est utilisé pour la première fois en 1998 par Paul Anastas et John Warner dans le livre « Green chemistry theory and practice »

Suite à cette prise de confiance, on observe une évolution des techniques : au début des années 90 : en pharmacie : passage progressif du médicament racémique au médicament optiquement pur.

- Expliquer les choix (pédagogique de la leçon):

La chimie verte se résume à travers 12 principes que je vais vous énoncer en première partie puis dans une seconde partie je vous exposerai plus en détail les ressources durables ainsi que les aspects

énergétiques avant de terminer sur les synthèses et les solvants.

I. Principes de la chimie verte

1) Définition chimie durable

Définition de la chimie durable : « La chimie durable a pour but de concevoir des produits et des procédés chimiques permettant de réduire ou d'éliminer l'utilisation et la synthèse de substances dangereuses (au sens large du terme). » (1991 par Paul Anastas)

Exemples des domaines d'applications :

- domaine pharmaceutique,
- domaine électronique,
- domaine cosmétique,
- domaine agro-alimentaire,
- domaine automobile etc...

2) Les 12 principes de la chimie durable

Enoncé des douze principes de la chimie verte avec explication rapide pour chaque

- Eviter 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 (on revient plus tard dessus).

- 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

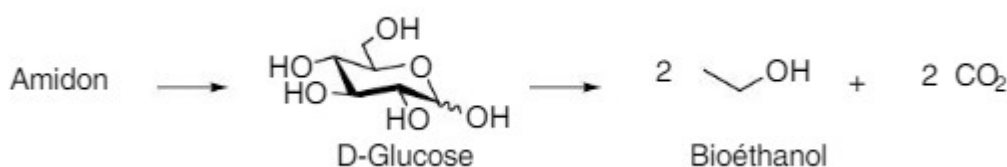
1) Utilisation des ressources renouvelable

Diminution des ressources fossiles + difficultés d'extraction \Rightarrow privilégier la biomasse

Biomasse : masse de matière végétale (\approx 300 milliard de tonnes) : renouvelable, biodégradable, et disponible partout dans le monde : se séparent en 2 grandes parties: plantes et bois. Ce dernier peut servir à la conso énergétique, la pâte à papier, la construction ... Mais la biomasse peut aussi permettre de fabriquer des biocarburants :

Biocarburant :

- première génér (i.e. issu de biomasse végétal dédiée à l'alimentation) : principalement éthanol (ou bioéthanol) extrait de la biomasse et non du pétrole. L'éthanol est formé à partir de la fermentation du D-glucose lui même obtenu par hydrolyse de la cellulose (principal constituant des parois végétales) et de l'amidon (molécules(glucide) de réserve pour les végétaux) :



- deuxième génération (i.e. issu de la biomasse végétale non comestible), c'est-à-dire celle issue du bois (taillis courte rotation de peuplier ou très courte rotation de saule), des résidus forestiers et agricoles (rafles de maïs, bagasses de cannes à sucre, pulpes de betteraves, son et pailles de blé...) et des plantes dédiées (miscanthus, switchgrass...). Trois voies sont envisagées pour les produire : la voie enzymatique(cf bioéthanol), la voie thermochimique (gazéification à haute température) et la voie chimique (transestérification (ester + alcool = ester) par le méthane=méthanolyse)

- troisième génération (i.e issu de micro organisme par exemple microalgue)

Voilà donc pour les matières premières utilisées. Indicateurs pour savoir quelle réaction chimique est durable ou non ?

2) Facteur environnemental

Sheldon (1992) : le facteur E est la mesure de la quantité de déchets produits pour fabriquer un produit donné comparé à la quantité de ce même produit final (utilisable)

$E = \text{masse des déchets} / \text{masse du produit}$

Un bon facteur environnemental se rapproche donc au maximum de 0 et pour y parvenir on peut limiter les sous produits (ne pas avoir à traiter laver éliminer les déchets diminue le facteur environnemental et + économique)

Secteur	Production (tonnes)	Facteur E
Raffinage	10^6 - 10^8	environ 0,1
Chimie de spécialités	10^4 - 10^6	< 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 peut même aller jusqu'à 200 pour les produits pharmaceutique.

Rapport augmente avec complexité des produits synthétisés \Rightarrow Optimisation des procédés profitables à tous les domaines

3) Economie d'atomes

Un autre indicateur. Idée qui vient de Lavoisier = conservation de la masse

Sous-produits perdus \Rightarrow max des atomes des réactifs doivent se retrouver dans le produit souhaité

Introduit par Loost (1991)

Pour une réaction simple (Schéma 1.1) où les composés A et B donnent le produit P et le sous-produit Q, l'économie d'atomes (AE) est définie comme suit :

$$AE = \frac{v_p M_P}{v_a M_A + v_b M_B}$$

où v_a , v_b et v_p sont les coefficients stœchiométriques, M_A , M_B et M_P les masses molaires de A, B et P. Dans le cadre de la chimie verte, une réaction chimique est conçue pour avoir une économie d'atomes AE le plus proche possible de 1 (voir chapitre 2).

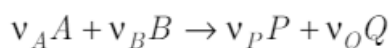
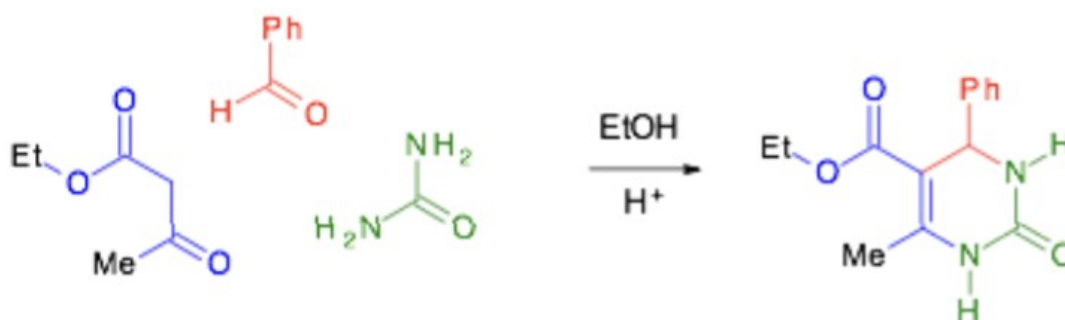


SCHÉMA 1.1 : Équation-bilan d'une réaction chimique

Il existe de multiples réactions à économie d'atome, nous les verrons plus en détails dans la partie suivante, nous allons juste prendre un exemple.

4) Exemple avec une réaction : synthèse de biginelli



acétoacétate d'éthyle + urée + benzaldéhyde = dihydropyrimidinone (DHPM))

Pour faire économie d'atome, il nous faut les différentes masses molaires des réactifs et produits. Pour le produit, on a 14 C, 3 O, 2 N et 16 H, on obtient $M(C_{13}O_3N_2H_{16}) = 260 \text{ g.mol}^{-1}$. Pour les réactifs, on trouve $M(C_6O_3H_{10}) = 130 \text{ g.mol}^{-1}$, $M(C_7O_2H_6) = 106$, $M(CON_2H_4) = 60 \text{ g.mol}^{-1}$, donc le total donne 296 g.mol^{-1} . Tous les coefficients stœchiométriques sont de 1, on a juste à faire le rapport des deux, on trouve une économie d'atome $AE = 0,88$. C'est proche de 1 : réaction plutôt à bonne économie d'atome !

Si on veut calculer le facteur environnemental, il faudrait faire la réaction :

Synthèse classique par activation thermique :

Placer dans un ballon de 100 mL : 750 mg (12,5 mmol) d'urée ($CO(NH_2)_2$), 1,3 mL (13 mmol) de benzaldéhyde ($PhCHO$), 2,4 mL (19 mmol) d'acétoacétate d'éthyle, 5,0 mL d'éthanol et ajouter dix gouttes d'acide chlorhydrique concentré (37 % m/m). Homogénéiser puis mettre à **reflux** pendant 1 h 30. Pendant le chauffage, l'urée se dissout et la solution prend une coloration jaune/verte. Après 30 minutes, la solution change de couleur et devient jaune pâle. Refroidir la suspension avec un **bain de glace** à environ 0 °C. Il se forme un précipité blanc jaunâtre. Filtrer sur Büchner et laver le solide avec de l'éthanol froid. Peser la masse du produit (dihydropyrimidinone (DHPM)) brut obtenu.

Recristalliser dans l'éthanol ($\sim 20 \text{ mL.g}^{-1}$).

Une fois la réaction terminée, on pèse aussi les déchets, et on peut faire le rapport qui permet de calculer le facteur environnemental.

Cette réaction peut être catalysée par des acides de Brønsted ou par des acides de Lewis tels que le trifluorure de bore. Les dihydropyrimidinones, obtenues par la réaction de Biginelli, sont largement utilisées dans l'industrie pharmaceutique, notamment en tant qu'inhibiteurs calciques, agents anti-hypertension artérielle et antagoniste α -1. Plus d'info sur le mécanisme sur : https://fr.wikipedia.org/wiki/R%C3%A9action_de_Biginelli.

III. Synthèse et solvant

1) Synthèse

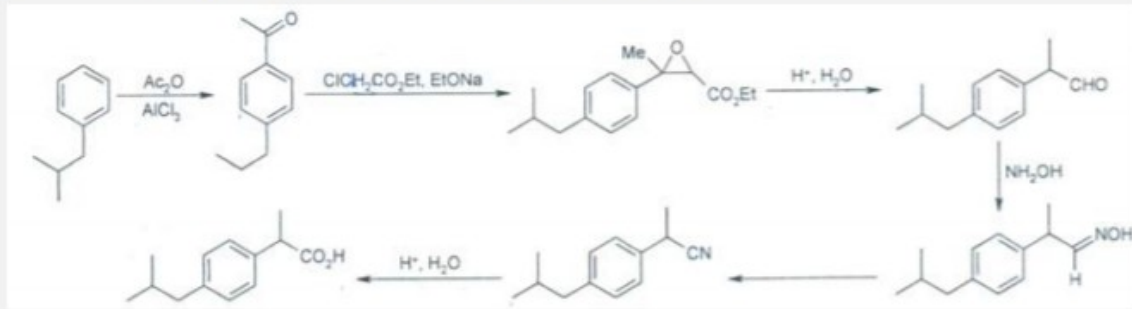
Un choix de synthèse est optimal si réaction à économie d'atome (proche de 0) et à bon facteur environnemental (proche de 0), comme on vient de le voir.

Réaction au top : addition de 2 réactifs qui donnent 1 produit (AE=100%) Hydrogénation, Oxydation, Redox,... Addition de O,N ou S sur double et triple liaisons, création de liaisons C-C via des transpositions prototropiques,...

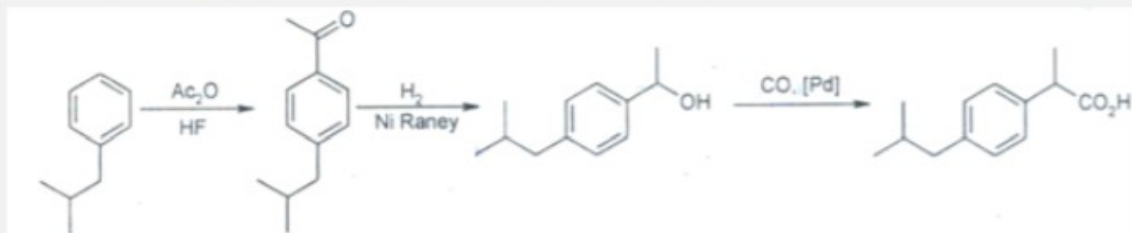
A contrario faible économie d'atome : réaction de Wittig (addition nucléophile pour synthétiser des alcènes).

Nous n'allons pas toutes les voir en détails mais je vais prendre un exemple : la synthèse de l'ibuprofène : lorsqu'on a le choix entre 2 processus on choisit celui qui respecte au mieux les 12 pps de la chimie durable :

DOCUMENT 1 : Synthèse de l'ibuprofène – procédé Boots



DOCUMENT 2 : Synthèse de l'ibuprofène – procédé BHC



Les 4 principes qui favorisent la chimie durable que l'on va regarder:

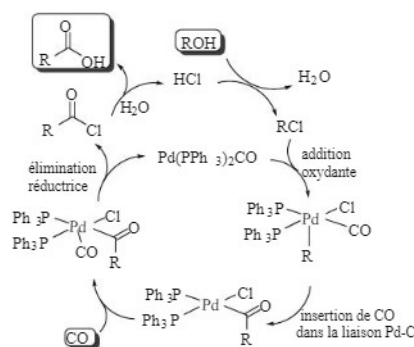
- Éviter la formation de déchets (la 1^{er} a 6 étapes donc on suppose moins bien)
- Économie d'atome : calcul : <http://culturesciences.chimie.ens.fr/content/un-exemple-de-chimie-verte-la-synthese-industrielle-de-libuprofene-787>

On trouve 40 % pour le premier et 77 % pour le second ?

- Réduction de nombre de dérivées, même chose
- Catalyse : seul le 2ème présente un procédé catalytique (au Palladium), donc encore mieux !

On a vu comment choisir un procédé, On va maintenant s'intéresser plus précisément à la catalyse.

2) Catalyse



1.96 : Mécanisme général de la carbonylation des alcools par le palladium

C'est le mécanisme pour la synthèse que l'on a vu juste avant. La catalyse possède plusieurs avantages : augmenter vitesses de réaction, permet des réactions à conditions ambiantes (réaction quasi impossible sans chauffer / augmenter pression et sans catalyseur), permet parfois d'activer un composé \Rightarrow bcp plus intéressant d'introduire en qté catalytique qu'en qté stoechiométrique, pour la

gestion des déchets.

La catalyse est en soit un principe de la chimie verte comme on l'a vu, mais elle agit dans de nombreux domaines de la chimie verte : limitation des déchets en ré utilisant les catalyseurs, l'économie d'atome, synthèse alternative (sans solvant par exemple) et l'utilisation de la biomasse (biocatalyse) quand les catalyseurs en sont issus (biocatalyseurs). On passe ensuite aux solvants

3) Solvants

Nuancer les propos : l'utilisation de solvants alternatifs n'en fait pas forcément un procédé vert : les autres principes doivent aussi être respectés.

But solvants : favoriser les réactions (durée, sélectivité, rendement)

Quels peuvent être les critères d'un solvant vert ? 3 critères :

- Sécurité des utilisateurs (toxicité, cancérigène, corrosif...)
- Sécurité processus (inflammable, électricité statique, odeurs...)
- Environnement (écotoxicité, effets sur la couche d'ozone, contamination des nappes phréatiques ...)

Avec ces critères on peut classer les solvants de façon plus précise dans les catégories suivantes :

- les déchets générés (recyclage, incinération...)
- les impacts environnementaux (devenir et effets des solvants sur l'environnement)
- la santé (effets aigus et chroniques sur la santé humaine, risques d'exposition)
- l'inflammabilité et le risque d'explosion (stockage et manipulation)
- la réactivité et la stabilité
- le cycle de vie (comprenant les étapes de production du solvant)
- les indicateurs réglementaires
- les températures de fusion et d'ébullition.

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 t-butyl éther	Dichlorométhane
Acétate d'éthyle	Isooctane	Chloroforme
Acétate d'isopropyle	Acétonitrile	DMF
Méthanol	2-Méthyl THF	N-Méthylpyrrolidinone
Méthyl éthyl cétone	THF	Pyridine
1-Butanol	Xylènes	Diméthylacétamide
t-Butanol	DMSO	Dioxane
	Acide acétique	Diméthoxyéthane
	Éthylène glycol	Benzène

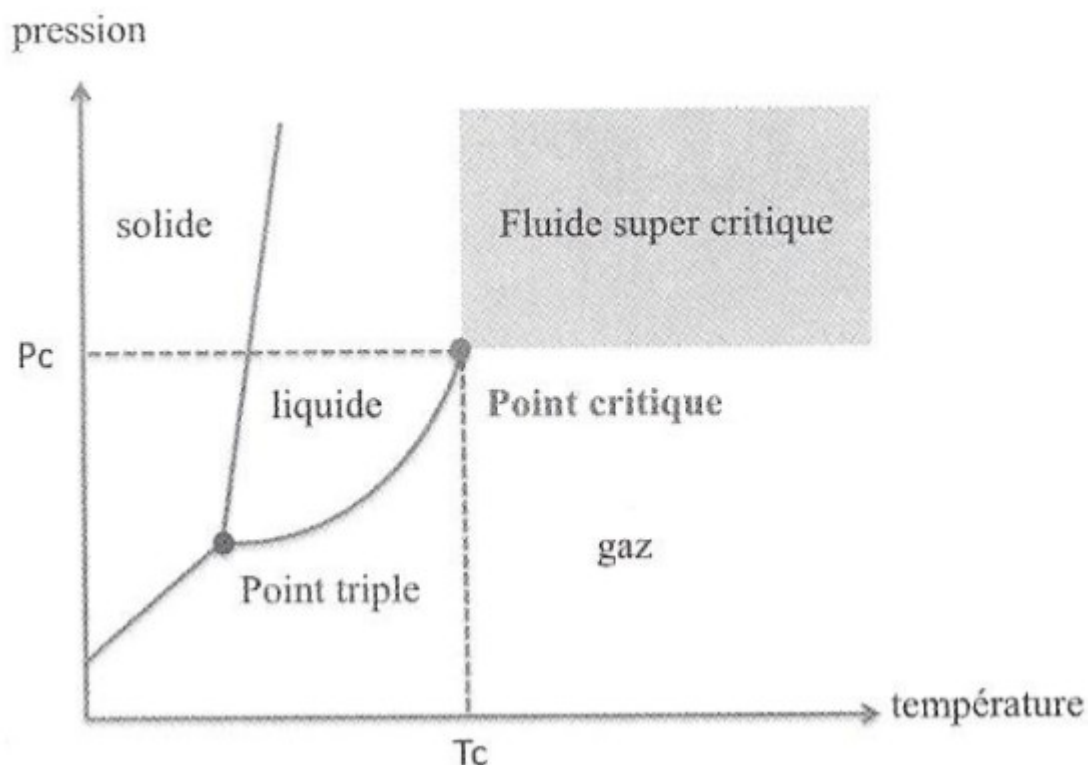
Di-isopropyl éther ou éther diéthylique, dioxane ou Diméthoxyéthane	2-Méthyl THF ou méthyl t-butyl éther
Chloroforme, tétrachlorure de carbone ou DMF	Dichlorométhane
Diméthylacétamide ou N-méthylpyrrolidinone	Acétonitrile
Pyridine	Et ₃ N (si pyridine utilisée comme base)
Dichlorométhane (extraction)	EtOAc, MTBE, toluène, 2-MeTHF
Dichlorométhane (chromatographie)	EtOAc/heptane
Benzène	Toluène

TAB. 4.4 : Solvants de remplacement (Pfizer)

((Solvants verts ? le fait que le solvant soit issu de la biomasse ne fait pas de lui un solvant valable (il peut être toxique)

Nuançons encore : Dans tous les cas un solvant n'est jamais idéal, par exemple l'eau qui est à utiliser au maximum comme solvant n'est pas totalement vert car la question du recyclage de l'eau se pose.))

S'il reste du temps : Pour terminer nous allons voir une application avec le CO₂ supercritique (solvant découvert dans les années 80)

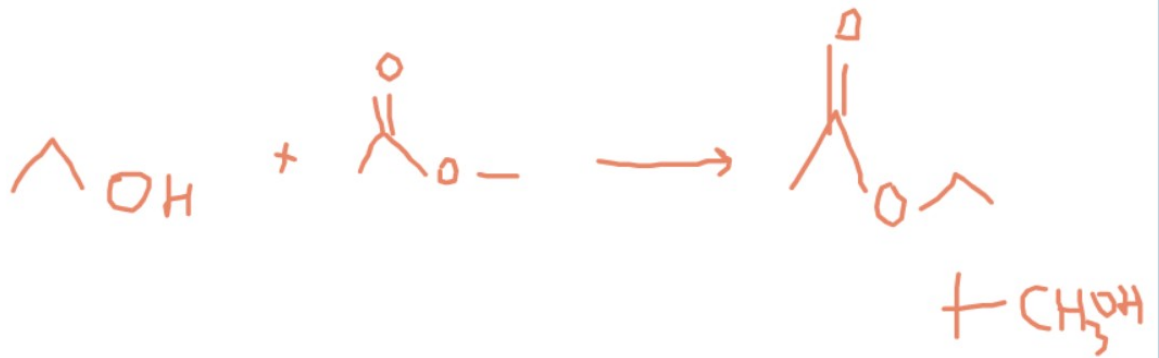


Changement d'état. Son état supercritique permet de l'utiliser pour des extraction à sec, tout pareil solvant organique, recyclable, respecte le substrat, inerte chimiquement, bulle de gaz dans les sodas. On le retrouve dans de nombreux procédés : décaféination du café (avant avec solvants organiques), goût amer de la bière (allemand), goût de bouchon dans le liège (France), développer le CO₂ pour remplacer les solvants organique dangereux dans les machines de mécanique du textile, nettoyage à sec, traitement matériel implantable dans le corps humain, car ne laisse pas de trace

Conclusion : Pour conclure, nous avons vu quelques-uns des principes de la chimie verte et comment les appliquer à travers des exemples concrets de synthèse. Plus précisément nous avons vu que l'utilisation de bioressources permettait de remplacer certains carburants. Puis nous avons vu que l'économie d'atome et le facteur environnemental étaient des bons indicateurs de respect des principes de la chimie verte car ils en impliquent plusieurs comme la réduction des déchets, des sous produits et nous avons vu comment le calculer par des exemples concrets de synthèse. Nous avons ainsi vu des procédés alternatif de synthèse ce qui nous a permis aussi d'aborder la question des solvants, les critères pour qu'ils respectent la chimie durable.

Question :

- Qu'est-ce qu'un catalyseur ? Un catalyseur est une espèce qui permet d'accélérer la réaction et qui n'apparaît pas dans le bilan de la réaction et qui se régénère à la fin de la réaction.
- Qu'est ce qu'une transesterification ? Pouvez vous m'écrire la réaction bilan ?



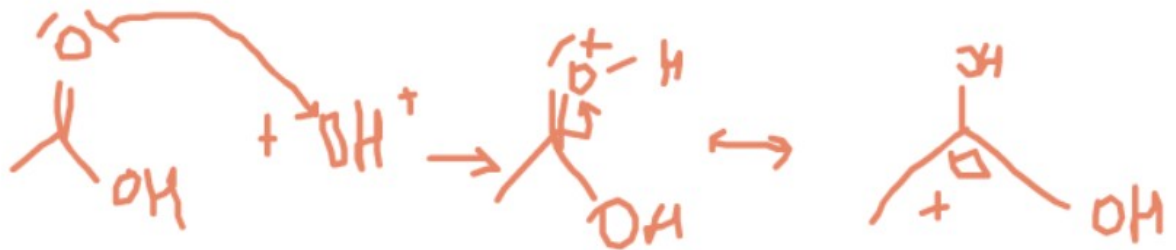
On peut ré-utiliser l'alcool pour le faire réagir avec un autre ester.

- Quel est le catalyseur de la réaction d'estérification ? Écrivez l'équation bilan.



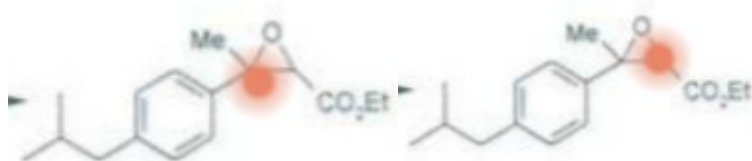
C'est une substitution.

- Est-ce une réaction lente ou rapide à température ambiante ? C'est une réaction lente car il faut chauffer.
- Il faut ajouter quelques gouttes d'acide sulfurique pour activer l'acide carboxylique pour que l'alcool puisse se fixer sur lui et former l'ester. L'acide sulfurique est donc le catalyseur.
- Mécanisme :



- Diapo sur le mécanisme de formation de l'ibuprofène : la molécule d'ibuprofène est-elle chirale ? Oui, car il y a la présence d'un carbone asymétrique
- Quel est la conséquence de cette chiralité sur un produit pharmaceutique ? Qu'est-ce que c'est l'ibuprofène ? Un anti-inflammatoire, un principe actif.
- Savez-vous si l'ibuprofène est commercialisé sous forme pure ou racémique ? Sous forme racémique
- D'après les 2 procédés que vous avez présentés, est-ce que c'est une synthèse qui conduit à un produit racémique ou un produit pur ? La synthèse conduit à un produit racémique car aucun réactif d'une configuration particulière n'est ajouté.
- Quel est le type de synthèse de la première étape du procédé Boots ? C'est une substitution aromatique

- Électrophile ou nucléophile ? Qu'est ce qu'un nucléophile ? Un nucléophile est une espèce qui possède un doublet non liant.
- L'anhydride éthanoïque est-il nucléophile ou électrophile ?
Il y a des doublets non liants sur la molécule mais il a aussi AlCl_3 comme catalyseur sur la flèche du mécanisme. AlCl_3 possède une lacune électronique (c'est un acide de Lewis) donc l'ensemble est électrophile
- C'est une substitution électrophile aromatique.
- La deuxième réaction du procédé Boots, la deuxième molécule est-elle chirale ? Elle est achirale (pas de carbone asymétrique)
- La troisième ? Elle est chirale, il y a 2 carbones asymétriques



- Combien y a-t-il de stéréoisomères de cette molécule ? $2^2=4$ stéréoisomères.
- Y en a-t-il un qui est privilégié ? Est-ce que celui qui a écrit la réaction en a privilégié un ? Non car il n'y a pas de liaison devant et derrière. Quand on fait l'hydrolyse de l'époxyde qui donne l'aldéhyde, a-t-on utilisé des réactifs chiraux ? L'aldéhyde est-il chiral ? Non, les deux procédés donnent l'ibuprofène racémique car à aucun moment de la synthèse on a utilisé un réactif chiral. Si on veut faire la synthèse de manière énantiosélective, il faut insérer un réactif énantiomère pur. La synthèse énantiosélective est très importante car dans le cadre de la chimie durable les énantiomères non nécessaires sont considérés comme des déchets.
- Diapo 22 sur les solvants, pouvez-vous me parler de l'eau ? Quelles sont les qualités de l'eau comme solvant ? L'eau permet de faire des liaisons hydrogènes.
- Quels sont les propriétés de la molécule qui permette de faire des interactions de VdW ? L'eau est dipolaire \Rightarrow les interactions de type dipôle / dipôle sont favorisées.
- Quelles sont les interactions les plus fortes entre interactions ions/ dipôle et interaction dipôle / dipôle ? Les interactions ions/ dipôles sont plus fortes
- L'utilisation du CO_2 supercritique est inerte chimiquement, c'est la propriété des solvants qui ne doivent pas réagir avec le soluté. Pouvez-vous me citer des propriétés du CO_2 ? Est-ce que le CO_2 réagit avec l'eau ? Oui il donne du CO_3^{2-} : acide carbonique (base conjuguée : CO_2) : réaction acide base qui se fait naturellement. Il n'est pas totalement inerte.
- Est-ce que vous connaissez une espèce nucléophile de la chimie organique qui réagit avec le CO_2 ? L'organomagnésien
- Idée des pays qui dessalent l'eau de mer ? 177 pays 95 millions de mètres cubes par jour, dont presque la moitié est concentrée au Moyen-Orient et en Afrique du Nord, notamment en Arabie saoudite, aux Émirats arabes unies et au Koweït. Dans huit pays -Antigua-et-Barbuda, les Bahamas, Bahreïn, le Koweït, les Maldives, Malte, le Qatar et Singapour -, le dessalement permet même de répondre à l'ensemble des besoins nationaux en eau potable.

Plan Maëlys:

I - Principe de la chimie verte

1. Def
2. 12 principes

II - Evaluation d'un procédé de synthèse

1. Facteur environnemental
2. Économie d'atome
3. Synthèse ibuprofène
4. La catalyse
5. Choix du solvant

<http://culturesciences.chimie.ens.fr/content/solvants-et-chimie-verte-13-les-solvants-en-chimie-organique>

III - vers une chimie durable

1. Utilisation des ressources renouvelables

biomasse

<https://www.connaissancedesenergies.org/fiche-pedagogique/biomasse>

2. Valoriser CO₂

CO₂ supercritique

https://fr.wikipedia.org/wiki/Dioxyde_de_carbone_supercritique

Remarques: Synthèse Biginelli pour moi pas le temps, se concentrer sur celle de l'ibuprofène.