

LC11: Chimie verte

Biblio: - TI R1200

- Methods and reagents for

EI: économie d'atomes

green chemistry, Tundo

- Chimie verte: concepts et appli, Augé

Niveau: L3

- cultmescience; wikipédia

Pré-requis: - Chimie organique: Friedel-Craft, Diels-Alder, substitution, Wittig, élimination, réarrangement, oxydo-réduction (L1 à L3)

- Catalyse: procédé catalytique, catalytique (L2) "hydrogénation

- Chimie industrielle: introduction, enjeux (L3)

Intro péda:

Leçon de niveau L3 dans une séquence sur la chimie industrielle

Après un cours d'introduction à la chimie industrielle.

Cette leçon permettra de faire prendre conscience aux étudiants de l'importance de l'impact sur l'environnement des procédés et leur montrer qu'il y a des solutions. | Choix péda -> ici plutôt introduction à X

-> intro pré-requis.

-> solution pour remplacer solvant orga dans réaction com et intro en TP.

- Oly: -> Comprendre les enjeux liés à la chimie verte et connaître les 12 principes
- > Savoir utiliser des outils pour voir si un procédé est compatible avec le concept de chimie verte.

Difficulté: -> Comprendre que ~~ce~~ qu'il est difficile d'avoir des outils permettant de dire si le procédé est bien "vert" ou non -> toujours avoir du recul.

-> Comprendre la différence d'importance de la chimie verte au labo et en industrie.

TP: -> Wittig dans l'eau (cinnamaldéhyde + Cl de benzyltriphenylphosphonium).
-> Baeyer-Villiger sans solvant (

Intro:

L'industrie chimique s'est beaucoup développée au XX^{em} siècle. Mais comme vous le savez certainement, l'impact de la chimie s'est dégradée et aujourd'hui n'est pas très bonne.

Ceci s'explique par la découverte, dans les années 60, que le DDT (insecticide longtemps utilisé contre le paludisme) était un polluant organique persistant.

De plus les accidents des usines chimiques, telles que Seveso (1976), Bhopal (1984) ou AZF (2001) marquent beaucoup les esprits et ont des conséquences ravageuses sur l'environnement et pour les humains.

→ On doit développer chimie ind^{le} → l'imp de développer en // une chimie respectueuse de l'environnement → une chimie verte.

I) Première approche de la chimie verte

A) Les 12 principes de la chimie verte

Années 70-80: prise de conscience de l'impact de l'activité humaine sur l'environnement → développement durable = dével^t répondant aux besoins des générations présentes sans compromettre la capacité des générat^o futures à répondre aux leurs.

Années 90 → concept de X durable / verte

But: concevoir des produits et procédés X_g permettant de réduire ou d'éliminer l'utilisation et la synthèse de substances dangereuses.

↳ s'appliq pour recherche de nouveaux p^ots à synth / procédés ind^l et pour trouver alternatives / amélioration aux procédés déjà existants.

→ 1998: Paul Anastas et John Warner → 12 principes de la X verte

1 → ex acylation.

2 → économie d'at. et d'étapes → on le reverse après.

3 → procédé fluide

4 ; 5 → ex acylation / ex synth dans l'eau (Wittig dans l'eau?) ou sans solvant → TP. ↳ économie d'at. et séparat.

6 ; 7 → utilisation biomasse ; 8 ; 9 → ex acylation

10 ; 11 ; 12

B) Quelques outils

* L'écologie d'atomes → notion introduite par Trost au début des années 90.

→ but: maximiser nombre d'atomes de réactifs se retrouvant dans le produit.

→ calcul: % d'utilisation d'at. = % d'économie d'at. =
$$\frac{\sum_{i=1}^n \text{M.T.}(\text{réactifs})}{\sum_{i=1}^n \text{M.T.}(\text{produits formés})} \times 100$$
 ↳ cons^o de la mol^e

→ ⊕ proche de 100%. mieux c'est

→ Il veut mieux réactions type réarrangement / additif (ex: D-A) → 10 at. déchets = 3 de poll.
que substitués / éliminés → perte d'at.

ex: oxydation alcool en cétone

→ ac oxyde de chrome: % VA = $\frac{3 \times 120}{3 \times 120 + 392 + 6 \times 18} \times 100 = 42\%$

→ ac O₂ et catalyseur → % VA = $\frac{120}{120 + 18} \times 100 = 87\%$

→ on voit que niveau économie d'at. la 2^{ème} est mieux mais on voit aussi qu'elle n'est qu'à 87% alors que le produit formé n'est que de l'eau → ne tient pas compte de l'impact env^{al} ni de la nature des réactions

→ Facteur E = facteur environnemental de Sheldon:

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

→ = tout ce qui n'est pas recyclé dans le proces
= réactifs en excès, solvants, catalyseurs, support chromés...

→ ⊕ E → → mieux c'est.

→ dirigo tableau 1.1 p 5 Augé → Δ eau non prise en compte.

→ Produit Q × E permet de rendre compte de l'impact environnemental des déchets.

Q = quotient environnemental ∈ [1; 1000] en fct toxicité des déchets

Ex: pour sels type NaCl → Q ≈ 1 ; sels de Hg → très toxiques Q = 1000

→ revenir au oxydation.

T4: On a vu se sur quoi reposait la Xverte comment est ce que l'on peut l'appliquer à des procédés industriels.

II) Etude de laⁿ - synthèse de l'ibuprofène

Ibuprofène = analgésique et anti-inflammatoire (c'aspirine)
→ 15 000 t/an (1 comprimé = 400 mg → $3,75 \times 10^{10}$ comprimés/an)
→ 37,5 milliards

Molécule découverte dans les années 60 par la société Boots → synth brevetée.

A) Première synthèse industrielle : le procédé Boots

→ Synthèse en 6 étapes chacune faisant intervenir réactions stœchiométriques

→ 1 = F-C.

→ détailler étape 2 au tableau → substitution

→ étape 3 → élimination

→ étape 4 → "Substitution"

→ étape 5 → déshydratation → élimination

→ étape 6 → hydrolyse.

→ calcul économie d'atome :

$$YUA = \frac{n(\text{ibuprofène})}{\sum_i \nu_i \cdot n(\text{réactif}_i)} \times 100 = 40\%$$

→ Pour 15 000 tonnes d'ibuprofène produit

→ 25 000 tonnes de déchets produits

devent être réchauffés ; déchets → coût env^{at}

Et on n'a pas pris en compte les solvants.

R diapo

ibup = 206 g/mol

isobut = 134, g/mol

acét. = 102,1 g/mol

éthanol de Ha = 68,05

Alcoolate d'EtH = 122,6 g/mol

H₂O⁺ = 18 g/mol

hydroxyamine = 33 g/mol

H₂O = 18 g.mol⁻¹

B) Une synthèse industrielle plus verte: le procédé BMC

BMC = Boots Hoechst Celanese

Plus au point dans les années 90 → procédé ⊕ "vert" → ⊕ respectueuse de l'envt.

→ Procédé en 3 étapes avec réactions catalysées et faisable en milieu biphasique → séparation ⊕ simple

1) Acylation de F-C → peut être catalysée et sous-produit = acide éthanique → séparé du mélange et purifié → unité production ibuprofène couplée à unité production acide éthanique

2) Hydrogénation catalytique sur Ni de Rayleigh. → pas de sous-produit

3) Carbonylation catalysée sur Pd soluble en milieu aqueux (avec ligands tpts = triphénylphosphinitrisulfonate)

→ calcul économie d'atome:

di'oper □.

%. VA = 77,4 %.

et sous-produit recyclé.

→ ⊖ de déchets ; ⊖ d'étapes → ⊖ de séparat/purifiat^o et ⊖ de tps
→ ⊕ efficace.

Cd:

Ouv. Schwank en chimie verte.