

LC.12 Chimie verte solvant

Léo

Biblio :

- Housecroft
- Augé
- Chimie³
- Bernard
- Maddaluno
- <https://chimieanalytique.com/les-methodes-extraction/>
- <https://stenutz.eu/chem>

Plan proposé

1	Solvants classiques	1
2	Des nouveaux solvants	2
1	L'eau	3
2	Fluides supercritiques	5
3	Solvant biosourcés	7
4	Liquides ioniques	8
5	Solvants fluorés et associés	8
6	Polyéthylènes glycol	9
7	Compléments Housecroft p240	9
3	Choix de solvant	9
	Pleins de réactions type de chimie verte décrites dans Augé (comme la Biginelli p123)	

1 Solvants classiques

Bien que la première synthèse organique ait été faite dans l'eau (synthèse de l'urée en 1828), la majorité des synthèses a lieu en solvant organique.

Les solvants sont utilisés en chimie pour faciliter les transports de masse et de chaleur lors des synthèses mais également lors des séparation et purification. Lors du choix d'un solvant, de nombreux paramètres doivent être pris en compte. La sélection d'un solvant se fait dans le but d'améliorer la réaction, en terme de durée, de sélectivité et

de rendement. On regarde donc les propriétés physico-chimiques des solvants.

Les solvants ont une influence considérable sur les réactions chimiques et les traitements associés (extraction, cristallisation). En synthèse : il solubilise des substrats et réactifs, stabilise les états de transition ou les IR, déplacer les équilibre, agir comme A/B. Les processus de solvatation dépendent des forces intermoléculaires (électrostatique, forces de polarisation, LH). il existe des paramètres pour comparer classer ou comparer les solvants (<https://stenutz.eu/chem>)

2 Des nouveaux solvants

Les solvants contribuent fortement à l'impact environnemental des procédés chimiques. Le 5ème des 12 principes de la chimie verte préconise l'utilisation de solvants plus sûrs. Des solvants alternatifs sont donc proposés. Remarque : utiliser un solvant éco-compatible n'est pas une condition suffisante pour une synthèse verte.

La méthode basée sur les critères EHS (environmental health and safety) classe les solvants en 9 critères (Risque de libération, incendie/explosion/ réaction/décomposition, toxicité aiguë, irritation, toxicité chronique, persistance, polluant atmosphérique, polluant de l'eau).

La méthode basée sur l'analyse du cycle de vie (LCA) consiste à évaluer l'impact environnemental en considérant toutes les étapes de la vie du produit :

- provenance du produit
- synthèse
- utilisation de substances auxiliaires
- transport
- utilisation
- devenir dans l'environnement (2 traitements majoritaires : incinération et distillation)

En discutant sur différents solvants, d'un point de vue de cycle de vie, le THF (en plus il s'oxyde à l'air et devient un peroxy explosif) , l'acétate de butyle, la cyclohexanone et le 1-propanol ne sont pas des bons solvants (principalement du à l'origine pétrolière de leur conception). En revanche toujours selon ces critères, l'éther diéthylique, l'hexane et l'heptane sont de bons solvants, alors que l'éther diéthylique est explosif (peroxy) et point éclair bas, et l'hexane fait fondre les graisses du cerveau.

[Tableau de comparatif des solvants alternatifs Augé p278]

Il n'existe pas de solvant idéal ! Il faut faire des choix selon des critères que l'on choisit. Par exemple Pfizer ont évalués 3 critères :

- sécurité des opérateurs (CMR, toxicité)
- Sécurité du processus (inflammabilité, peroxydes, odeurs...)
- considérations environnementales et réglementaires (écotoxicité, contamination des nappes souterraines, effet sur la couche d'ozone...)

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)

Figure 1 – Solvants de remplacement chez Pfizer Augé

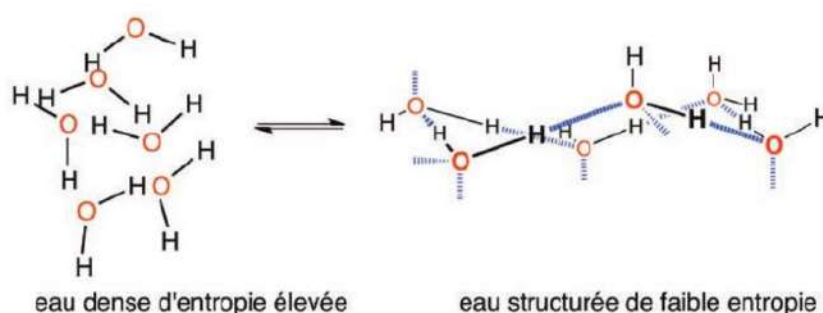


FIG. 4.1 : Équilibre entre une eau dense et une eau structurée

Figure 2 – Equilibre entre une eau dense et structurée (Augé)

1 L'eau

L'eau est un solvant peu cher, disponible et non toxique et non inflammable. Alternative intéressante d'un point de vue économique et environnemental. Première synthèse en 1828, mais oublié car faible solubilité de nombreux produits. Mais cette faible solubilité n'est pas forcément un inconvénient.

Il existerait donc 2 modèles pour l'eau liquide, qui sont en équilibre (influencé par la pression, la température, les solutés) (Augé) :

- une eau structurée de basse entropie (structure similaire à celle de l'eau), elles peuvent comporter jusqu'à 280 molécules d'eau
- une eau dense, non structurée, d'entropie élevée dont chaque molécule possède plus de 4 voisins

[h !] Cet arrangement est responsable des propriétés physico-chimiques uniques de l'eau liquide telles que (Augé) :

- densité d'énergie de cohésion très élevée

- Une très grand capacité calorifique 4.18 J/g/K (divisée par 2 à l'état vapeur et gazeux)
- une grande tension de surface ($72 \times 10^{-3} \text{N/m}$)
- une faible compressibilité
- diminution de la viscosité avec la pression

Fonction thermodynamique d'excès	Soluté hydrophobe	Soluté hydrophile
G^E	> 0	< 0
H^E	< 0	< 0
S^E	$< 0, T S^E > > H^E $	$< 0, H^E > T S^E $
C_p^E	> 0	~ 0
V^E	< 0	~ 0

TAB. 4.5 : Signes des grandeurs thermodynamiques d'excès pour les solutés hydrophiles et hydrophobes

Figure 3 – Variations de la grandeur d'excès lors de la solvatation (Augé)

Le volume d'excès de solvatation de molécule hydrophobe est négatif (les molécules se glissent dans des cavités existantes comme pour le mélange eau-éthanol). Certains composés ont tendance à déstructurer l'eau (urée) ou des solutés structurants (comme LiCl ou le glucose).

Le bilan thermodynamique ($\Delta H > 0 \& \Delta S > 0$) n'est pas favorable pour la solvatation de molécules hydrophobes. Les structures formées mettent l'eau plus ordonnée autour des structures que pour l'eau en masse, ce qui diminue l'entropie, qui est la contribution dominante dans l'énergie libre d'hydratation, qui explique la faible solubilité des molécules hydrophobes (tableau de valeurs Gershel p256).

Une autre conséquence de cette réorganisation est l'augmentation de la capacité calorifique. Celle-ci est importante car chaque molécule de soluté est entourée d'un grand nombre de molécule d'eau (plus de 10) et que chacune d'entre elle participe à ce mécanisme de stockage énergétique. Attention, si l'hydratation hydrophobe entraîne une augmentation de C_p , celle de composés hydrophiles s'accompagnent d'une diminution de celle ci. Pour les gaz nobles, il y a une relation entre ΔC_p et la surface hydrophobe $\Delta C_p = -89.5 + 200SH$ (Augé).

La température a aussi une influence. Quand la température augmente, le réseau de LH est progressivement rompu. En passant de 25°C à 300°C, la densité de l'eau décroît de 0.997 à 0.713, la constante diélectrique décroît, la pression de cohésion décroît, et son pKa dcroit de 14 à 11.3 (il peut alors agir en catalyseur A/B, permettant des applications écologiques pour le recyclage).

L'eau est un solvant de choix pour la transformation des solutés hydrophiles et en particulier les sucres non protégés. De nombreuses réactions peuvent se faire en milieu aqueux. Mais il est également possible de faire de la chimie dans l'eau avec des

solutés hydrophobes. L'interaction hydrophobe a un coût entropique d'association des molécules, par un arrangement où les molécules hydrophobes s'associent entre elles. Cet arrangement donne lieu à une accélération des réactions si l'état de transition est moins destabilisé que l'état initial. Ceci a lieu lorsque la surface hydrophobe (si la surface hydrophobe est plus faible pour l'état de transition que initial). Par exemple, Diels-Alder p293, avec un net accroissement de la constante de vitesse dans l'eau (énergie libre d'activation plus faible, en enthalpie et en entropie p293).

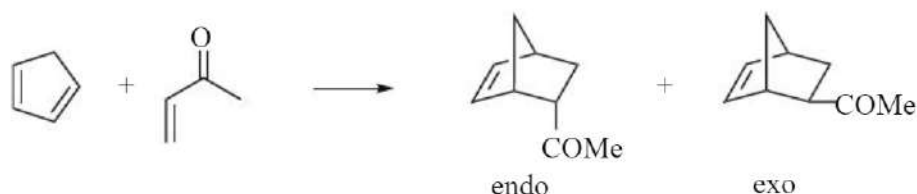


SCHÉMA 4.5 : Cycloaddition entre le cyclopentadiène et la méthyl vinyl cétone

Solvant	$10^5 k$ ($M^{-1} \cdot s^{-1}$)	endo/exo
Isooctane	5,94	
Méthanol	75,5	8,5
Formamide	318	8,9
Éthylène glycol	480	10,4
H ₂ O	4 400	25
H ₂ O (LiCl 4,86 M)	10 800	28
H ₂ O ((NH ₂) ₃ CCl 4,86 M)	4 300	22

TAB. 4.10 : Constantes de vitesse et sélectivité de la réaction de Diels-Alder entre le cyclopentadiène et la méthyl vinyl cétone

Figure 4 – Influence du solvant sur une Diels-Alder (Augé p293). Les sels diminuent l'hydratation hydrophobe

Des réactions peuvent également avoir lieu sur l'eau si la solubilité est trop faible ($<10^{-2}$). Il est possible d'accélérer les réactions malgré l'insolubilité (exemple Augé p297), avec possibilité de former des LH avec les états de transition.

2 Fluides supercritiques

Un fluide supercritique est un fluide porté au delà de son point critique. Les plus utilisés sont le CO₂ et l'eau car renouvelables et non inflammables. Certaines des propriétés sont intermédiaires entre celles des liquides et des gaz. Il est possible d'agir sur ces propriétés en modifiant la température et la pression. Une modification de la sensité (et donc du pouvoir solvatant) peut avoir une conséquence sur la réactivité et sur la

sélectivité, et de légères variations de pression/température permettent une séparation aisée du produit sans trace du solvant

Propriété	Gaz	FSC	Liquide
Densité (g·mL ⁻¹)	10 ⁻³	2·10 ⁻¹	1
Viscosité (Pa·s)	10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	10 ⁻³
Coefficient de diffusion (cm ² ·s ⁻¹)	10 ⁻¹	10 ⁻³	5·10 ⁻⁶

TAB. 4.14 : Valeurs moyennes des densités, viscosités et coefficients de diffusion pour différents états d'un corps pur

Figure 5 – Propriétés d'un FSC par rapport à gaz et liquide

scCO₂ L'utilisation de scCO₂ comme solvant a été étudiée depuis les années 1950 et s'est développé industriellement pour l'extraction du houblon, d'épices ou décaféination du café, et également pour la synthèse.

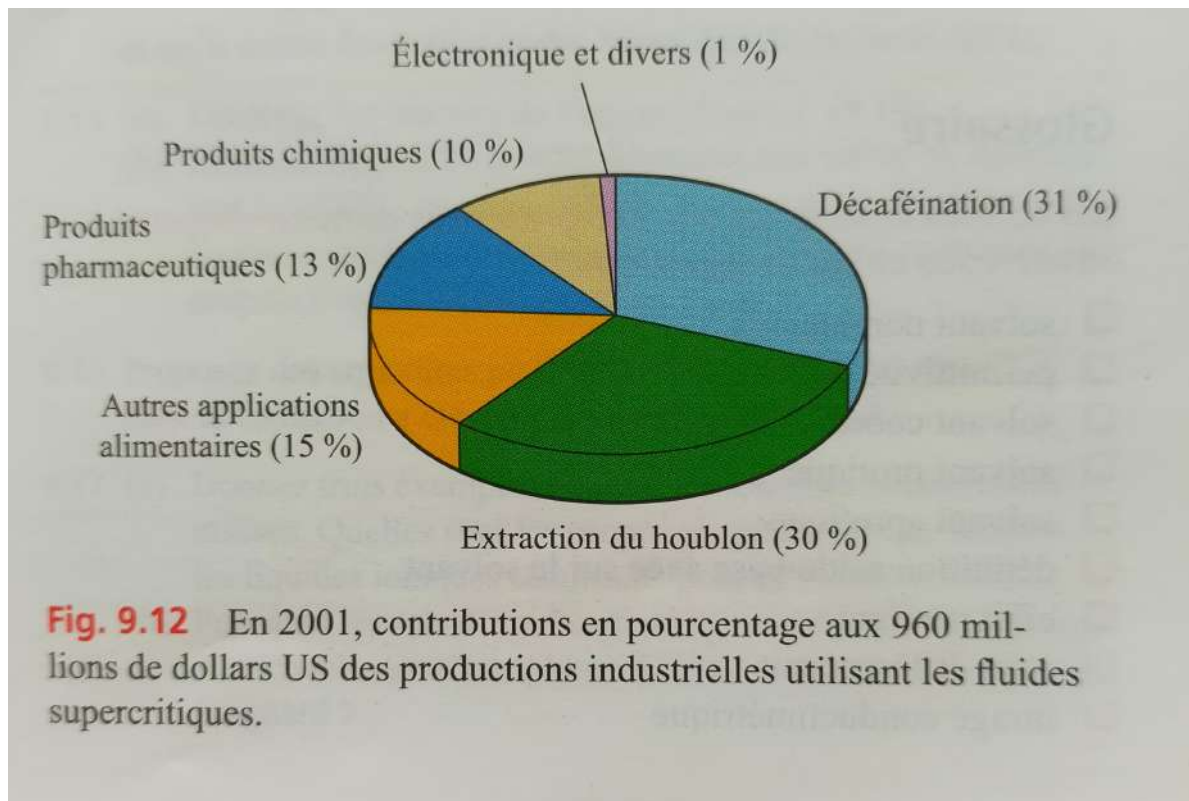


Figure 6 – Pourcentages de supercritique aux USA 2001 Housecroft

Plusieurs solutions peuvent être envisagées pour augmenter la solubilité dans le scCO₂ qui est une molécule apolaire : modification de la densité (par T ou P), ajout de co-solvants, modification des solutés ou catalyseurs pour les rendre plus soluble dans le CO₂

(fluorés ou silanes). De nombreuses réactions peuvent être menées dans le scCO_2 , en particulier celles avec des réactifs gazeux (H_2 , O_2 , CO) plus solubles qu'en milieu orga, ou encore des radicaux (CO_2 peu sensible aux radicaux).

La première réaction est celle décrite par Noyori en 1994 où le CO_2 est utilisé comme solvant et réactif (réduction du CO_2). Cette réaction est 18 fois plus rapide que dans le THF (augmentation du transfert de masse, et meilleure solubilité de H_2). Autres exemples dans le Augé p305

Les catalyseurs asymétriques sont également très efficaces dans ce milieu (exemple : réduction énantiosélectives d'imines), de même que les catalyseurs hétérogènes (réduction de l'isophorone). Certaines enzymes peuvent y survivre, mais c'est plus compliqué. En jouant sur la pression et la température, il est possible d'effectuer une isomérisation d'alcool allylique et de séparer le produit du réactif (Augé p308). Il est également possible de mélanger scCO_2 avec des liquides ioniques.

scH₂O Dans cet état, l'eau n'a plus les propriétés classiques : sa constante diélectrique chute de 78 à 6 (diminution des LH) car une augmentation de température de 25 à 300°C a pour conséquence de détruire 55 à 60% du réseau de LH. De plus, l'eau est moins polaire et se comporte comme un solvant organique. Il devient également une base plus forte et un acide plus fort. Une application intéressante de l'eau à l'état supercritique est la depolymérisation des plastiques : implication dans le recyclage

3 Solvant biosourcés

On appelle agrosolvants les solvants issus de la biomasse végétale (surtout bois, céréales et oléagineuses) : ce sont principalement des alcools, esters et terpènes. Dans l'industrie ils sont surtout utilisés dans la formulation de dégraissants, de nettoyeurs, de peintures... Certains sont biodégradables et/ou avec une faible toxicité, mais l'avantage majeur des agrosolvants provient du fait qu'ils peuvent remplacer les solvants d'origine pétrolière.

Glycérol Coproduit de l'industrie oléagineuse (et notamment de production de biodiesel) est un liquide visqueux, incolore et inodore, non toxique, biodégradable et non inflammable. Le premier exemple d'utilisation du glycérol comme solvant à bas prix et disponible en grande quantité a eu lieu en 2006 (exemples dans le Augé p312)

2-Méthyltétrahydrofurane Préparé par réduction d'un composé issu du maïs, il est notamment utilisé pour remplacer le THF pour les réactions de Grignard, de réduction par hydrures ou encore de lithiation. Il est également utilisé pour remplacer le dichlorométhane (car non miscible avec l'eau)

4 Liquides ioniques

Les liquides ioniques sont des sels dont le point de fusion est inférieur à 100°C. Ils sont constitués de cations organiques et anions organiques ou inorganiques (exemples p315 Augé). Leurs principales propriétés sont :

- tension de vapeur très faible
- large plage de température dans laquelle ils existent à l'état liquide (souvent plus de 300°C)
- très bon pouvoir solvatant pour une large gamme de composés inorganiques, organiques, organométalliques et également pour les polymères
- possibilité de moduler leur hydrophobicité et hydrophilicité
- stabilité thermique jusqu'à 300°C
- non inflammabilité (sauf exceptions)
- recyclables
- bonne récupération des catalyseurs
- très modulables en fonction de l'association anion/cation

De manière générale, le cation est responsable des propriétés physiques (point de fusion, viscosité et densité) tandis que l'anion contrôle les propriétés chimiques et la réactivité. Si ils possèdent un groupement fonctionnel ("à tâche spécifique"), ils peuvent rajouter des propriétés, comme les liquides ioniques chiraux.

Ils sont considérés comme intéressants en chimie verte par leur faible tension de vapeur et leur non-inflammabilité. Mais ils sont quand même très toxiques et dangereux pour l'environnement, donc prudence. De plus, évaporer le solvant est impossible (on privilégie la décantation ou la filtration, et au pire la distillation ou extraction).

Tous les liquides ioniques sont structurés, par LH principalement, qui aura donc des similitudes avec l'eau.

Il y a des exemples de réactions avec des liquides ioniques Augé p319

5 Solvants fluorés et associés

Les solvants perfluorés sont des dérivés chimiquement inertes, non inflammables et présentant une faible toxicité. Ils peuvent donner lieu à des effets "fluorophobes" augmentant la vitesse des réactions. Ils permettent surtout une séparation aisée des produits ou catalyseurs en fin de réaction (éviter les chromatographies). Très bons solvants des composés gazeux mais mauvais solvants pour les composés organiques, leur faible miscibilité avec la plupart des solvants est exploitée en catalyse biphasique (miscibles à hautes T, mais pas après un refroidissement) et en séparation. Notamment, l'extraction solide-liquide avec des phases stationnaires fluorées (mélange réactionnel déposé sur du gel de silice fluoré, les composés organiques sont élués avec un solvant fluorophobes, puis les produits fluorés sont récupérés avec un solvant fluorophile.

En tant que milieu réactionnel, les solvants perfluorés ont été utilisés (première fois en 1993) pour des composés instables, car le solvant favorise un bon transfert de chaleur permettant le contrôle de la température. Dans le cas de transestérification de composés

instables tels que les esters acryliques, l'utilisation d'un solvant perfluoré permet d'augmenter la vitesse de réaction et d'améliorer le rendement et la pureté du produit.

La catalyse fluorée biphasique nécessite de rendre les catalyseurs solubles dans la phase fluorée. Ceci a été utilisé pour des catalyses de métaux de transition comme l'hydroboration, l'hydroformylation, l'époxydation, ou encore la réaction de Heck (Augé p328).

6 Polyéthylènes glycol

Les polymères de faible poids moléculaire ou ayant des températures de transition vitreuse basse peuvent être utilisés comme solvants non volatils. En particulier les PEGs ont récemment été utilisés dans un large éventail d'application. Ils sont disponibles dans une grande gamme de masses molaires et leurs profils de toxicité sont connus (ils entrent dans la composition de produits de consommations courante approuvées par la Food and Drug Administration).

Les PEGs de bas poids moléculaires (<1000 g/mol) sont des liquides à température ambiante et les PEGs de masse molaire supérieure le sont à partir de 70°C. Ils sont considérés comme des solvants protiques possédant des sites atropiques constitués par les unités oxyde d'éthylène. Ils sont solubles dans l'eau et dans de nombreux solvants organiques (toluène, dichlorométhane, acétone) mais insolubles dans les hydrocarbures aliphatiques, éthers et éthylène glycol. Ces propriétés permettent de séparer aisément les produits de réactions, par

7 Compléments Housecroft p240

ammoniac liquide, Acide sulfurique, superacides, BF_3 , tétraoxyde de diazote, liquides ioniques (peu volatile), fluides supercritiques

3 Choix de solvant

ELL (Bernard), Cinétique en synthèse (SN Chimie³), en chimie verte (Augé)

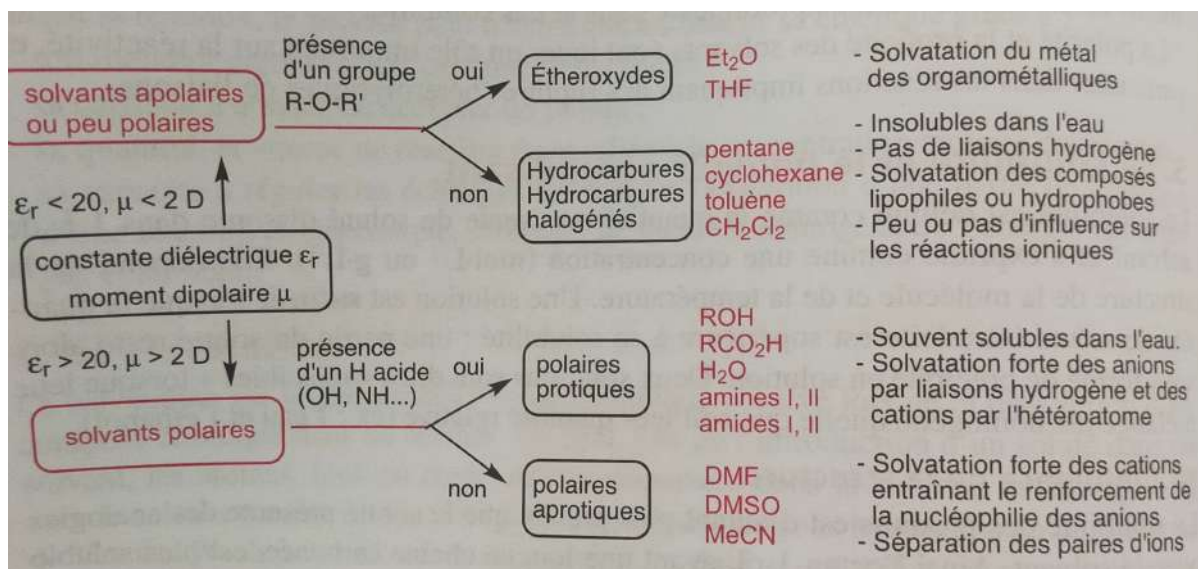


Figure 7 – Choix d'un solvant(Maddaluno)

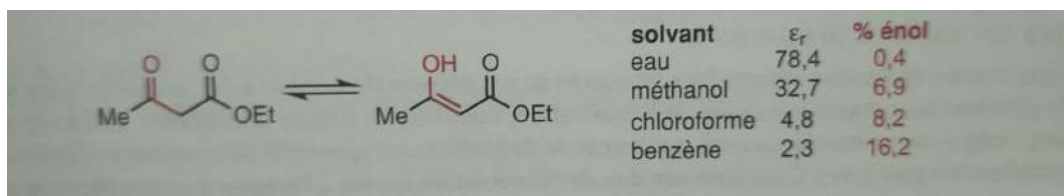


Figure 8 – Influence du solvant sur un équilibre céto-énolique (Maddaluno)