

Cours de chimie verte : Concepts et illustrations.

Prof. Bruno ANDRIOLETTI

bruno.andrioletti@univ-lyon1.fr

ICBMS-UMR 5246 Université Claude Bernard-Lyon 1
Equipe de CAlyse, SYnthèse et ENvironnement (CASYEN)
Domaine Scientifique de la Doua-Bât. Lederer
1, rue Victor Grignard
69622 Villeurbanne CEDEX

La chimie en bref

Secteur de l'habillement, de l'art et de la culture:



Secteur de l'art et de la culture :

Secteur du bâtiment et matériaux :



Secteurs des transports :



Secteur Agro-alimentaire :



.... Mais également.....

TOXICITE...



...MERCURE

L'incident de Minamata

En **1907**, Chisso, usine pétrochimique s'installe à Minamata, au sud-ouest du Japon.

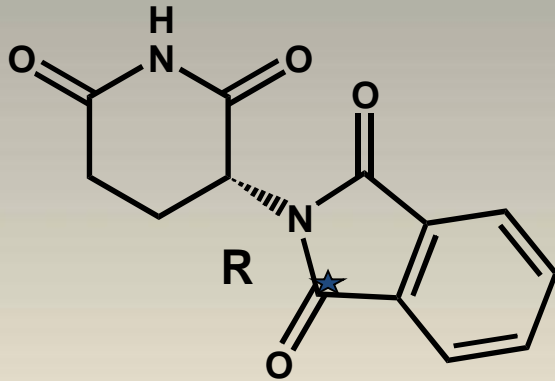
À partir de **1932**, cette usine rejette de nombreux résidus de métaux lourds dans la mer dont du mercure.

L'oxyde de mercure : utilisé comme catalyseur pour la synthèse de l'acétaldéhyde CH_3CHO (fabrication acide acétique, agent de sapidité margarine,...).

Dès **1949**, suite notamment à la consommation de poissons, apparition d'hydrargisme (maladie neurologique due au mercure).

Entre **1949 et 1965**, on comptera près de 900 décès

La tragédie Thalidomide (Contergan[®] 1956)



SEDATIF

(agit contre la douleur, nausées etc...)

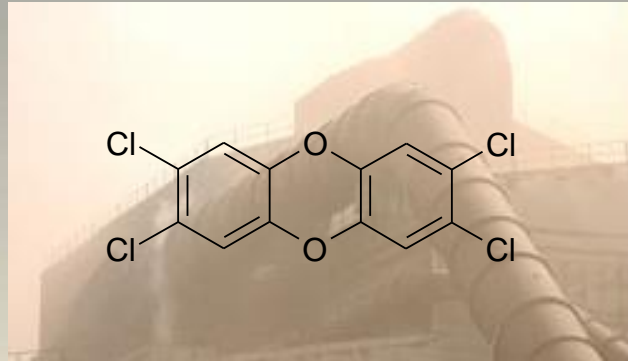


TERATOGENE

(produit des malformations chez l'embryon)

Synthétisée en Allemagne de l'Ouest en 1953, il est mis sur le marché par la firme Chemie Grünenthal (Stolberg-lès-Aachen) le 1^o octobre 1957, principalement en Allemagne, en Grande-Bretagne et dans environ 50 pays, mais pas aux États-Unis, sous au moins 40 noms différents (Softénon, Talimol, Kevadon, Nibrol, Sedimide, Quietoplex, Contergan, Neurosedyn, etc.). Retiré du marché en 1961.

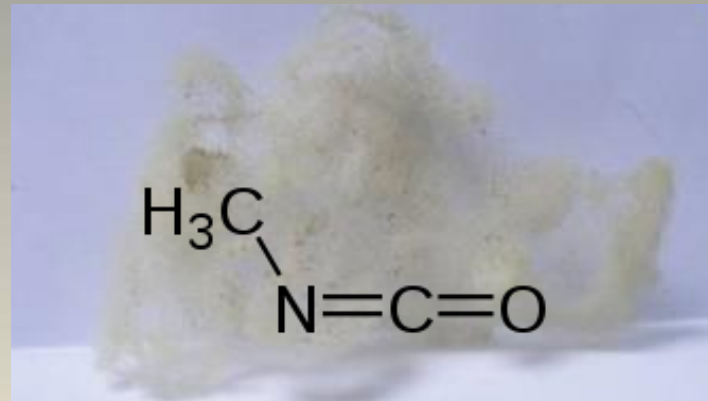
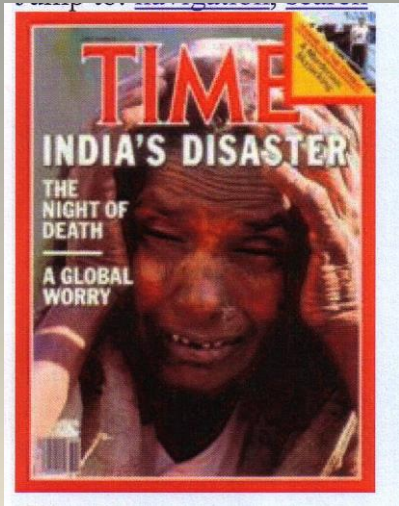
L'accident de Seveso en 1976....



C'était le 10 juillet 1976, un accident chimique catastrophique survient à Icmesa, usine chimique italienne produisant des herbicides, et touche quatre communes dont Seveso, située au nord de l'Italie en Lombardie.

Il s'en suit la libération d'un nuage rougeâtre toxique dans l'atmosphère contenant 2,5 kg de TCDD (2,3,7,8-tetrachlorodibenzodioxine) – considérée comme la plus toxique de toutes les dioxines – soit 500 000 doses mortelles pour l'homme. Il contaminera 2 000 hectares de terres situées autour de l'usine.

L'accident de Bhopal en 1984....



C'était le 1^{er} décembre 1984, à Bhopal en Inde. Un accident industriel sans précédent. Vers minuit, un nuage de gaz toxiques (isocyanate de méthyl) s'est échappé de l'usine de pesticide de Union Carbide, tuant sur le moment 3 800 habitants et plus de 25000 sur le long terme.

Isocyanate de méthyl : à la base de la fabrication de pesticides (aldicarbe[®]), de produits pharmaceutiques et de polymères

Explosion de l'usine AZote Fertilisant AZF



Figure 2 - Vue du cratère formé consécutivement à l'explosion



21/09/01 explosion de 40 à 80 tonnes de nitrate d'ammonium (NH_4NO_3)
faisant 30 tués dont 22 dans l'usine, 2500 blessés

Explosion à l'Ecole nationale Supérieure de chimie de Mulhouse ENSCMu

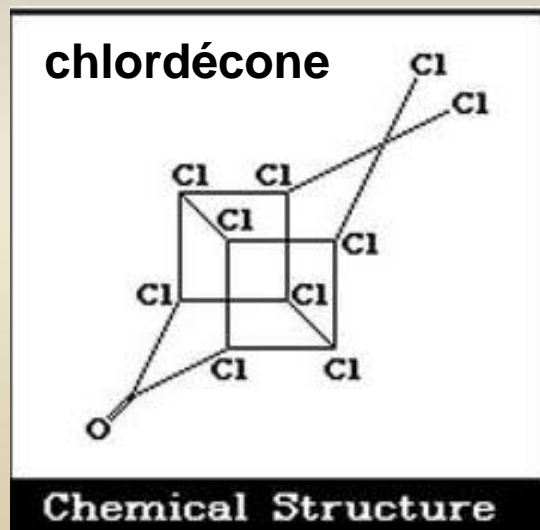


26/03/07 explosion causée par de l'éthylène au laboratoire «génie des procédés - risques chimiques» entendue dans toute la ville et à 10km aux alentours. 20 personnes ont été vues par le centre hospitalier sans être hospitalisées, 2 victimes ont été gardées en observation, 1 étudiante est gravement blessée et un professeur est décédé

Pollution aux pesticides en Martinique / Guadeloupe, le Sénat auditionne le gouvernement 30/09/2007 11:58 (Par Pierre MELQUIOT)



Des études récentes dénoncent l'utilisation massive de pesticides fortement toxiques, comme le chlordécone, pour protéger les plantations de bananes aux Antilles françaises, en Martinique et en Guadeloupe. Cette utilisation massive de pesticides serait à l'origine d'une pollution importante des sols et des eaux et porteuse de conséquences graves pour la santé humaine.



Peur de la chimie ???

Développement durable

En 1987, la Commission mondiale sur l'environnement et le développement des Nations Unies (WCED), publie le **Rapport Brundtland** (titre : **Notre Avenir à Tous**)



Couverture du rapport
De Brundtland



Gro Harlem Brundtland
Présidente de la commission
internationale d'experts, politiciens, ...



- définit la **politique nécessaire** pour parvenir à un « **développement durable** »
- alerte le monde de l'**urgence d'un développement économique** qui pourrait être soutenu **sans épuiser les ressources naturelles ou nuire à l'environnement**
- fournit une **déclaration clé** sur le développement durable

Développement durable

« mode de développement qui répond aux besoins du présent sans compromettre la capacité des générations futures de répondre aux leurs »

« *Sustainable development is development that meets the needs of the present without compromising the ability of future generations to meet their own needs.* »

→ Deux concepts inhérents à cette notion :

- concept de « **besoins** », et plus particulièrement des besoins essentiels des plus démunis, à qui il convient d'accorder la plus grande priorité

- idée des **limitations** que l'état de nos techniques et de notre organisation sociale impose sur la capacité de l'environnement à répondre aux besoins actuels et à venir

« *Our Common Future* »



Développement durable

3-14 juin 1992 Sommet de la terre (Earth Summit) à Rio de Janeiro, conférence des Nations unies sur l'environnement et le développement :

- dans le **prolongement** du premier **sommet de la Terre de 1972 à Stockholm**
- a réuni
 - **110** chefs d'Etats et de gouvernements
 - **178** pays
 - **2400** représentants d'organisations non gouvernementales (ONG)
 - Adoption d'un texte fondateur de **27 principes**, intitulé « **Déclaration de Rio sur l'environnement et le développement** » qui précise la notion de développement durable
- a été l'occasion d'adopter un **programme d'action** pour le XXI^e siècle, appelé **Action 21** (Agenda 21), qui énumère quelques 2 500 recommandations concernant la mise en œuvre concrète des principes de la déclaration

Développement durable

1992 Rio de Janeiro « *Earth Summit* »

Principe 1 - «Les êtres humains sont au centre des préoccupations relatives au développement durable. Ils ont droit à une vie saine et productive en harmonie avec la nature.»,

Principe 4 - «Pour parvenir à un développement durable, la protection de l'environnement doit faire partie intégrante du processus de développement et ne peut être considéré isolément.»

Principe 12 - «Les Etats devraient coopérer pour promouvoir un système économique international ouvert et favorable, propre à engendrer une croissance économique et un développement durable dans tous les pays, qui permettrait de mieux lutter contre les problèmes de dégradation de l'environnement..... »



Développement durable

1990 - EPA, U.S. Environmental Protection Agency, adopte dans le cadre de « **Pollution Prevention Act** » une nouvelle réglementation visant à **prévenir ou réduire la pollution grâce à des changements rentables dans la production, l'exploitation et l'utilisation des matières premières**

Principe

Réduction de la pollution à la source préférable à :

- gestion de déchets
- contrôle de la pollution

Comment ?

Réduction de la pollution à la source s'appuie sur des pratiques qui :

- imposent que des substances dangereuses ne soient pas rejetées dans l'environnement avant leur recyclage, leur traitement ou leur élimination

Développement durable

1991 – le bureau de la prévention de la pollution et des substances toxiques (OPPT) de l'EPA lance le premier programme d'appel à projet de recherche en chimie durable dite verte « **Voies de synthèse alternatives pour la prévention de la pollution.** »

Naissance du concept « Green Chemistry »

- des produits et des procédés chimiques permettant de réduire ou d'éliminer l'u
- Concevoir l'utilisation et la synthèse de substances dangereuses
- Réduire et prévenir la pollution à la source, minimiser les risques et optimiser l'efficacité des choix au niveau chimique

S'applique à

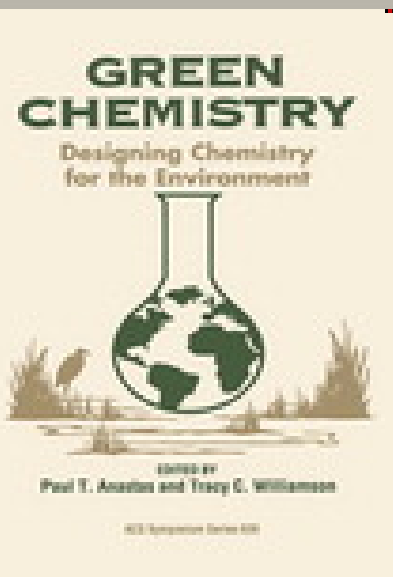
- La préparation de nouveaux produits ou procédés plus écologiques
- La recherche de solutions alternatives
- L'amélioration d'approches déjà existantes

1993 – programme élargi pour inclure d'autres sujets tels que **Solvants plus "verts" et produits chimiques plus sûrs** et a été renommé **"Chimie Verte."**

Développement durable

1996 - Paul Anastas - Tracy Williamson

« *Green Chemistry: An Overview* »



Green Chemistry: An Overview

Paul T. Anastas and Tracy C. Williamson

Office of Pollution Prevention and Toxics, U.S. Environmental Protection Agency, Mail Code 7406, 401 M Street, S.W., Washington, DC 20460

Green Chemistry is an approach to the synthesis, processing and use of chemicals that reduces risks to humans and the environment. Many innovative chemistries have been developed over the past several years that are effective, efficient and more environmentally benign. These approaches include new syntheses and processes as well as new tools for instructing aspiring chemists how to do chemistry in a more environmentally benign manner. The benefits to industry as well as the environment are all a part of the positive impact that Green Chemistry is having in the chemistry community and in society in general.

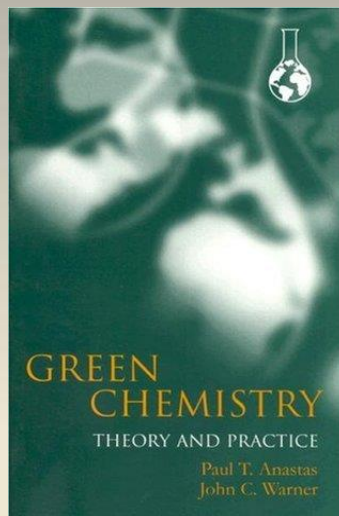
Anastas, P. T.; Williamson, T. C. *Green Chemistry: An overview*. In: *Green Chemistry*, ACS Symp. Series 626, ACS: Washington, 1996, pp 1–17.

« La chimie du XXI^e siècle devra être verte, c'est-à-dire respectueuse de notre environnement »

Développement durable

1998 - Paul Anastas – John Warner - Definition de la chimie verte

Proposent une définition classique de la chimie verte englobant clairement le génie chimique



Anastas, P.T.; Warner, J. C.
Green Chemistry : Theory and Practice; Oxford University Press: Oxford, 1998, pp 11–54.

La conception, le développement et l'implantation de procédés et de produits chimiques dans le but de réduire ou d'éliminer les substances dangereuses à la santé humaine ou à l'environnement

2002 – Définition précisée et améliorée par M. Poliakoff, J. M. Fitzpatrick, T.R. Farren et P.T. Anastas

Développement durable et chimie verte



Paul Anatas et John Warner

12 principes of *Green Chemistry*

1. Prevention
 2. Atom economy
 3. Less hazardous chemical syntheses
 4. Designing safer chemicals
 5. Safer solvents and auxiliaries
 6. Design for energy efficiency
 7. Use of renewable feedstocks
 8. Reduce derivatives
 9. Catalysis
 10. Design for degradation
 11. Real-time analysis for pollution prevention
 12. Inherently safer chemistry for accident prevention
- John C. Warner

4 principes de base

1. utiliser au maximum les matières premières qui, transformées, doivent se retrouver le plus largement possible dans le produit final, limitant ainsi la production de sous-produits
3. utiliser des solvants propres, non toxiques et compatibles avec l'environnement
5. utiliser au mieux l'énergie, en termes de rendement, d'économie, de sources et de rejets
4. produire des quantités minimales de déchets dans des formes adaptées (solide, liquide ou gazeuse) qui limitent leur dissémination potentielle et facilitent le recyclage

Paul T. Anastas
John C. Warner

Développement durable et chimie verte



1. Prévention des déchets

Prévenir et limiter la production des déchets

2. Economie de matière

Concevoir les synthèses de manière à maximiser l'incorporation des matériaux utilisés au cours du procédé dans le produit final

3. Synthèses chimiques moins nocives

Réaliser des réactions chimiques avec des produits/réactifs peu ou pas toxiques

4. Conception de produits chimiques plus sûrs

Concevoir des produits et des composés chimiques peu ou pas de toxiques

5. Réduction des solvants et auxiliaires de synthèse

Minimiser l'utilisation de composés réactionnels intermédiaires

6. Amélioration du rendement énergétique

Rechercher l'efficacité énergétique de la réaction et: travailler à température et pression ambiante quand cela est possible

7. Utilisation de matières premières renouvelables

Préférer les matières premières renouvelables (biomasse...) à celles fossiles (hydrocarbures, charbon...)

GREEN
CHEMISTRY
THEORY AND PRACTICE

GREEN
CHEMISTRY
THEORY AND PRACTICE

Paul T. Anastas
Warner

Développement durable et chimie verte



8. Réduction de la quantité de produits dérivés

Modification du procédé physico-chimique

9. Catalyse sélective

Utiliser au maximum les catalyseurs dans les réactions chimiques afin de minimiser les quantités de réactifs utilisés et de déchets produits

10. Conception de substances non-persistantes

Concevoir des produits chimiques qui se décomposeront en composés inertes et qui ne s'accumuleront pas dans l'environnement

11. Analyse en temps réel de la lutte contre la pollution

Analyser en continu toutes les réactions de transformation pour détecter immédiatement la production de sous-produits afin de les minimiser, voire les éliminer

12. Chimie essentiellement sécuritaire afin de prévenir les accidents

Concevoir des produits chimiques dans des formes appropriées (liquide, solide ou gazeuse ...) afin de limiter les risques d'accident : explosions, incendies, dissémination dans l'environnement etc.

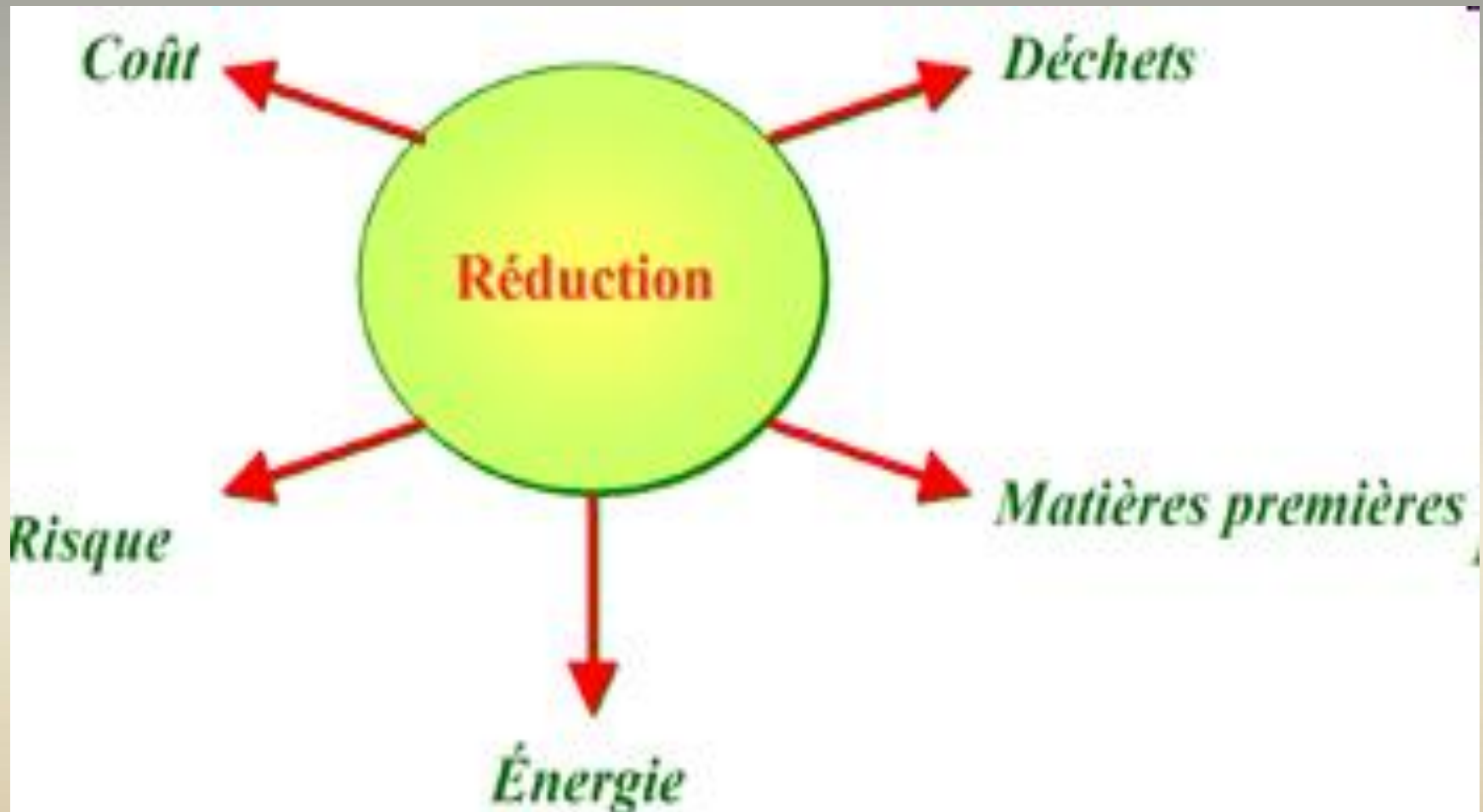
Développement durable et chimie verte

Forme mnémorique des 12 principes

- P**revent wastes
- R**enewable materials
- O**mit derivatization steps
- D**egradable chemical products
- U**se safe synthetic methods
- C**atalytic reagents
- T**emperature, pressure ambient
- I**n-process monitoring
- V**ery few auxiliary substances
- E**-factor, maximize feed in product
- L**ow toxicity of chemical products
- Y**es, it is safe



Résultats attendus pour l'industrie et la société



La chaîne de la chimie durable

- ✓ Choix des matières premières:
 - Matières premières fossiles
 - Matières premières renouvelables

- ✓ Choix des réactions:
 - Economie d'atomes
 - Solvants
 - Catalyseurs

- ✓ Choix des procédés:
 - Miniaturisation

- ✓ Produit final
 - Ecocompatible

Quelques outils utiles à la chimie verte



Le facteur E

Le facteur E a été introduit par Roger A. Sheldon en 1980.

Définition : 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).

facteur **E** = masse de déchets [kg] / masse de produit [kg]
si le rendement est de 100%

Roger A. Sheldon, Green Chem., 2007, 9, 1273

R. A. Sheldon, « Atom utilisation, E factors and the catalytic solution » C. R. Acad. Sci. Paris, Série IIc (2000) 541

En principe, ce facteur est facile à déterminer !

facteur **E** = (masse des entrées – masse des sorties) [kg] / masse de produit final [kg]

Le facteur E

$$\text{Facteur E} = \frac{\sum_i M(\text{déchet } i)}{M(\text{produit désiré})}$$

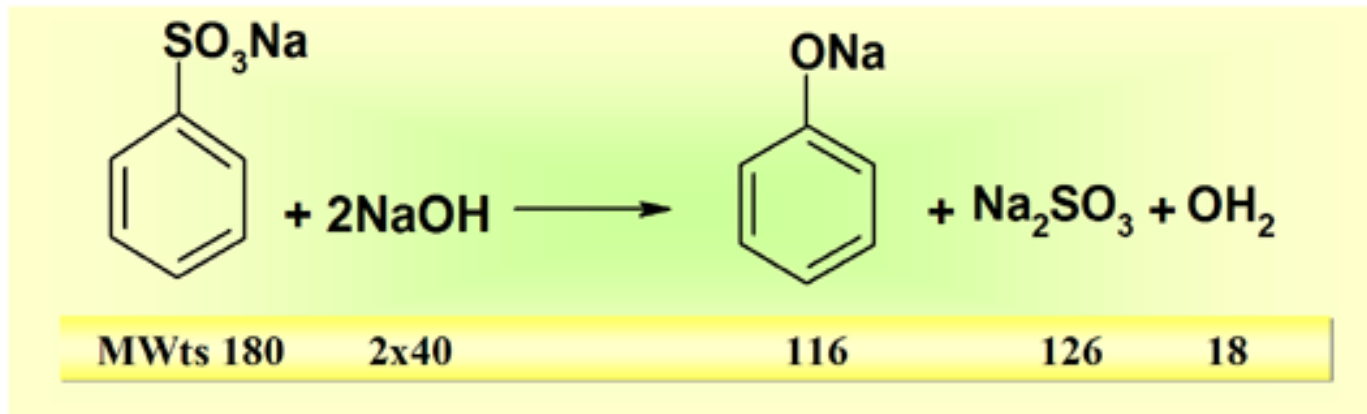
Secteur	Tonnage annuel	Facteur E
Chimie lourde	< 10 ⁴ -10 ⁶	< 1 - 5
Chimie fine	10 ² -10 ⁴	5 - 50
Industrie pharmaceutique	10-10 ³	> 25-100

Le but final serait E-facteur égal à zero!

Le facteur E: Exemple de la synthèse du phénol

Synthèse du phénol

Fusion alcaline d'un sulfonate



En considérant tous les sous-produits :

On a $E = 144/116 = 1,24$

En considérant l'eau comme rejet acceptable :

On a $E = 144 - 18/116 = 1,08$



Mais E ne tient compte ni de l'impact environnemental de la réaction, ni de sa nature

Le QE ou quotient environnemental

E doit être modulé par un coefficient d'environnement **Ce** lié à la dangerosité du rejet

Ce (Cl Na) = 1

$100 \leq \text{Ce (métaux lourds)} \leq 1000$ en fonction de leur toxicité

Ce qui conduit à un quotient environnemental \rightarrow **EQ = E x Ce**

Sur la base de ce EQ, un programme informatique a été développé (EATOS – Environmental Assessment Tool for Organic Synthesis) pour comparer et améliorer des réactions de chimie organique

L'économie d'atomes

EA :

C'est le rapport du poids moléculaire de la molécule cible à la somme totale des poids moléculaires de toutes les substances produites dans l'équation stœchiométrique pour la réaction mise en jeu

Prend en compte la quantité de réactifs incorporée dans le produit final

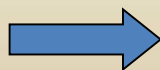
La chimie conventionnelle



Recherche du rendement maximum

$$\text{Rdt} = \frac{\text{Poids de produit obtenu}}{\text{Poids de produit théorique}} \times 100$$

La chimie durable



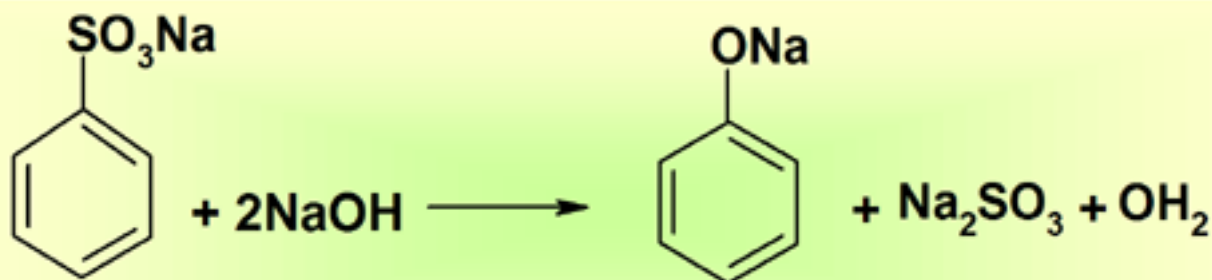
Concept d'économie d'atome

$$\% \text{ d'atome utilisé (d'économie d'atome)} = \frac{\Sigma \text{ des atomes dans le produit visé}}{\Sigma \text{ des atomes engagés}}$$

L'économie d'atomes

Synthèse du phénol

Fusion alcaline d'un sulfonate



MWts 180	2x40	116	126	18
----------	------	-----	-----	----

On met en jeu : 260

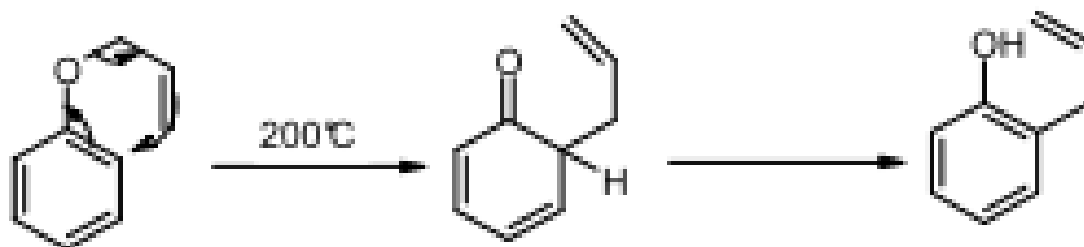
On recueille : 116

On perd : 144

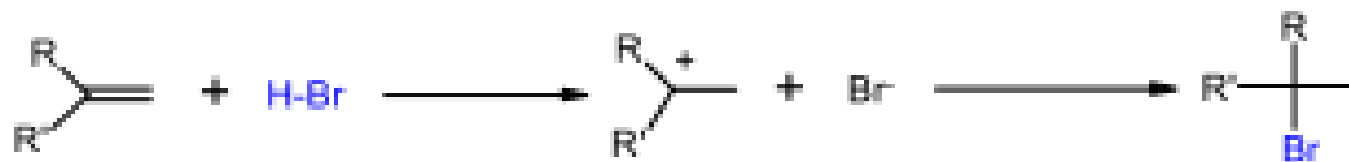
Pourcentage d'économie d'atome : $\frac{116}{260} \times 100 = 44,6 \%$

Réactions favorables en terme d'économie d'atomes

☺ *Réarrangement de Claisen:*



☺ *Addition électrophile:*



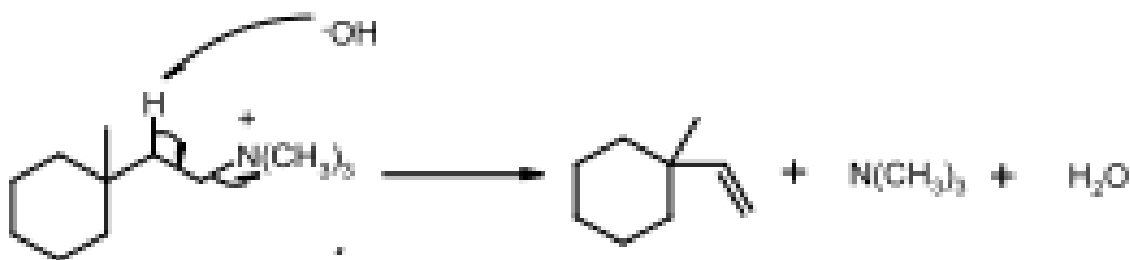
Réactions défavorables en terme d'économie d'atomes

⊕ *Réactions de substitution:*



⊕ *Réactions d'élimination:*

Elimination d'Hofmann:



Rendement de masse efficace et intensité de masse

Le rendement de masse effective (EMY)

Masse de produit désiré ramenée à la somme des masses des produits non bénins utilisés dans la synthèse

Ce paramètre introduit la question importante de l'(éco)toxicité

L'intensité de masse

Rapport de la masse totale de produits utilisée dans un procédé (ou étape) ramenée à la masse du produit final

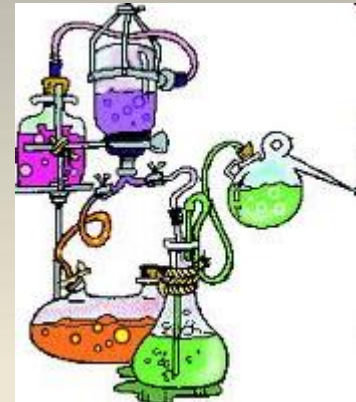
Prend en compte : le rendement, la stœchiométrie, le solvant et les réactifs utilisés dans la synthèse.

La masse totale inclut les produits chimiques (sauf l'eau) utilisés dans des procédures telles que les lavages avec des acides, des bases des solutions salines, des solvants organiques mais aussi les extractions et/ou les cristallisations.

Le profil du procédé

Préconisé principalement comme un outil de gestion pour l'évaluation économique, il prend en compte tous les facteurs importants impliqués dans la production à grande échelle. Ce sont :

- Les paramètres du procédé,
- Le coût des matières premières
- Le rendement
- Le temps de passage
- Le volume de passage
- Le nombre d'étapes dans la séquence synthèse
- Les exigences en équipement spéciaux
- La reproductibilité
- La tolérance à l'abus
- La linéarité de la séquence
- La tolérance à l'abus vis-à-vis de l'environnement
- Le potentiel de risque professionnel pour la santé et la sécurité
- La disponibilité en matières premières
- La sensibilité aux changements de réglementation et de protection des brevets



L'analyse du cycle de vie

Dans le cadre d'un développement durable, la mise sur le marché de produits passe par une connaissance de plus en plus fine des impacts sur l'environnement et la santé humaine liés à la composition des produits, la fabrication, l'utilisation et la fin de vie des produits.

L'évaluation de ces impacts est appelée « **Analyse du Cycle de Vie** » ou **ACV** (**LCA** pour Life Cycle Analysis)

ACV peut concerner : un procédé, une filière, un service ou un système

ACV?.... vous dites ???....



→ outil normalisé et reconnu

→ méthode la plus aboutie en terme d'évaluation globale et multicritère

→ résulte de l'interprétation du bilan quantifié des flux matières et énergies liés à chaque étape du cycle de vie des produits, exprimée en impacts potentiels sur l'environnement.

L'analyse du cycle de vie

« Les consommateurs sont de plus en plus intéressés « au monde qui se cache » derrière les produits qu'ils achètent. En plus du prix et de la qualité du produit, ils veulent savoir où, comment et par qui il a été produit, Cette prise de conscience croissante des questions environnementales et sociales est un signe d'espoir. Les gouvernements et l'industrie doivent miser dessus. »

*Mr. Klaus Toepfer, Executive Director, 23 August 1999, **UNEP** News Release NR99-90*

« La pensée relative au cycle de vie implique que chacun dans le cycle de vie de la chaîne complète d'un produit, de bout en bout, a une responsabilité et un rôle à jouer, en prenant en considération tous les effets externes pertinents».

United Nations Environment Program

Division of Technology, Industry, and Economics

Sustainable Consumption & Production Branch “avec son approche intégrée de cycle de vie”



L'analyse du cycle de vie

Définition de l'approche cycle de vie

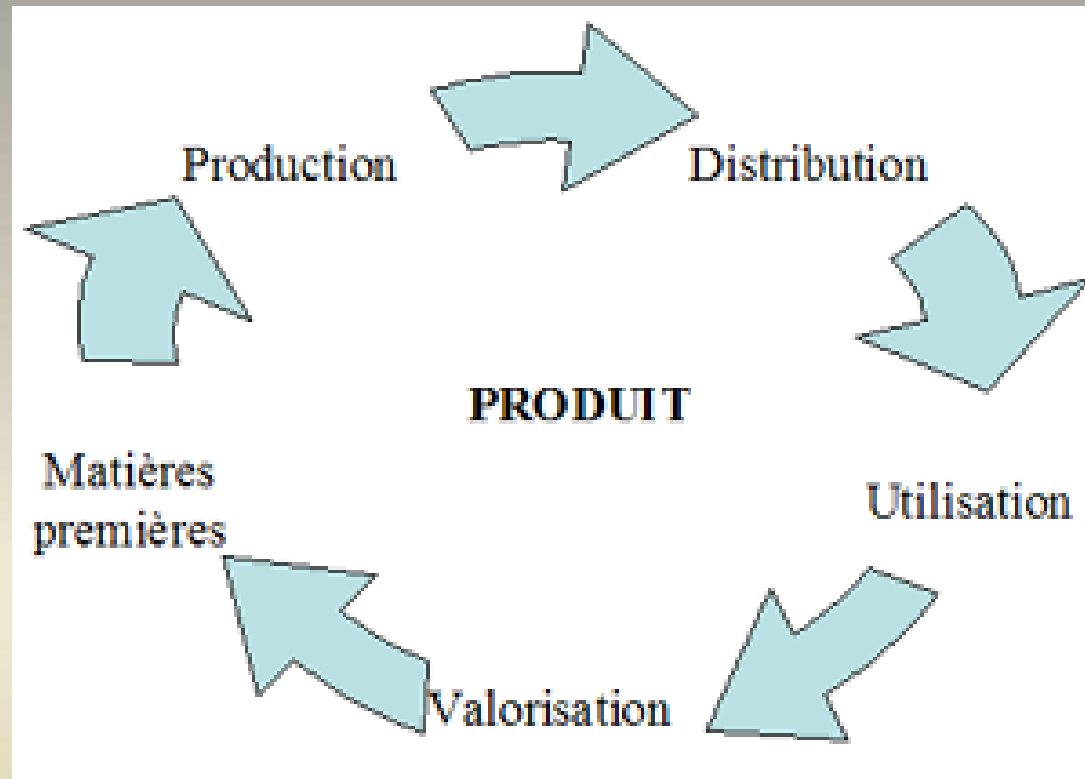
Ainsi il s'agit de répondre à des fonctions- telles que se nourrir, se loger et se déplacer- par des systèmes de consommation et de production optimisés qui n'excèdent pas la capacité de l'écosystème.»

Représentation du cycle de vie d'un produit

Le cycle de vie d'un produit peut être représenté par un arbre procédé constitué de flux entrant et sortant ayant des impacts environnementaux et économiques.

Impact	Environnemental	Économique
Flux entrant	Matières premières et énergie	Produits et semi produits issus de l'étape n-1 ou énergie
Flux sortant	Émissions dans l'air, l'eau, les sols, déchets	Produit et semi produit ou énergie

L'analyse du cycle de vie



Représentation schématique du cycle de vie d'un produit

L'analyse du cycle de vie

Avantages de l'approche « cycle de vie »

- Éviter de déplacer les problèmes d'une étape du cycle de vie à une autre ou d'un milieu à un autre (air, eau, sol, etc....),
- Assurer des bénéfices environnementaux globaux qui prennent également en compte les aspects sociaux et économiques,
- Créer une plate-forme de dialogue multi-acteurs et sensibiliser les acteurs tout au long du cycle de vie des produits et services,
- Favoriser l'adoption de modes de consommation et de production durables

L'analyse du cycle de vie

Notion d'Analyse de Cycle de Vie ou ACV

- L'Analyse du Cycle de Vie ou ACV est un **outil d'aide à la décision**.
- Elle recense et quantifie, tout au long du **cycle de vie des produits**, les flux physiques de matière et d'énergie associés aux activités humaines, en évalue les impacts potentiels puis interprète les résultats obtenus en fonction de ses objectifs initiaux.
- Le terme "**produit**" est à entendre au sens large : il désigne un produit au sens strict ou un service. Dans certains cas, l'analyse peut se limiter à un procédé ou à une filière de traitement particulière.

L'analyse du cycle de vie

Documents normatifs relatifs à l'ACV

L'ACV est un outil qui fait l'objet de normes internationales.

DOCUMENTS ACV	ANNEE	LIBELLE	COMMENTAIRES
NF EN ISO 14040	2006	Principes et cadre	
NF EN ISO 14044	2006	Exigences et lignes directrices	
ISO/TS 14047	2003	Évaluation de l'impact du cycle de vie	Fascicule de documentation: exemples d'application de l'ISO 14042
ISO/TS 14048	2002	Format de documentation de données	
FD/ISO/TR 14049	2000	Définition de l'objectif et du champ de l'étude et analyse de l'inventaire	Fascicule de documentation: exemples d'application de l'ISO 14041

L'analyse du cycle de vie

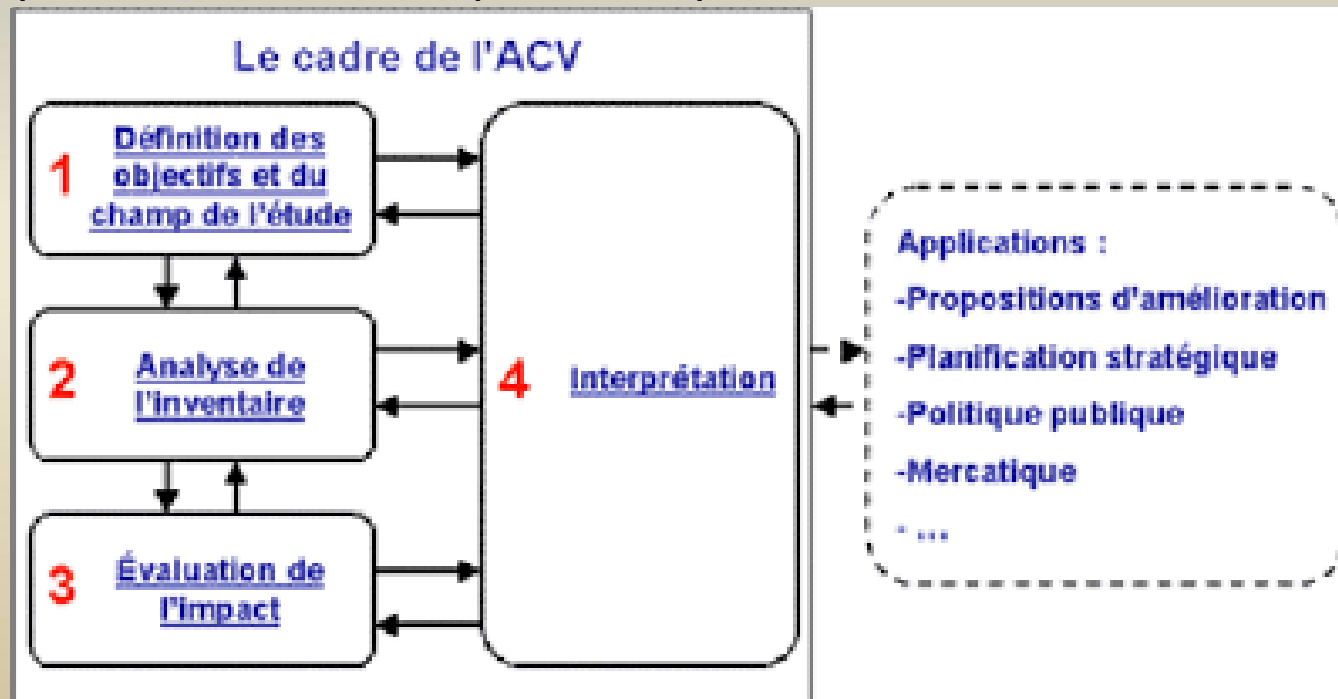
Objectifs de l'ACV

- **Hiérarchiser** les étapes du cycle de vie selon leur impact environnemental
- **Déterminer** les domaines où les impacts environnementaux sont les plus importants : santé humaine, changement climatique...
- **Identifier** les substances à l'origine des impacts environnementaux principaux
- **Éviter** les pollutions ou les transferts de pollution

L'analyse du cycle de vie

Méthodologie de l'ACV

- La méthodologie de l'ACV est articulée en quatre étapes bien distinctes mais interdépendantes car, tout au long de l'étude, de fréquents retours sont nécessaires, ce qui rend la démarche générale itérative
- Sa pratique est normalisée depuis 2006 par la série ISO 14040



Elimination des solvants organiques volatils

Qu'est-ce qu'un solvant vert?

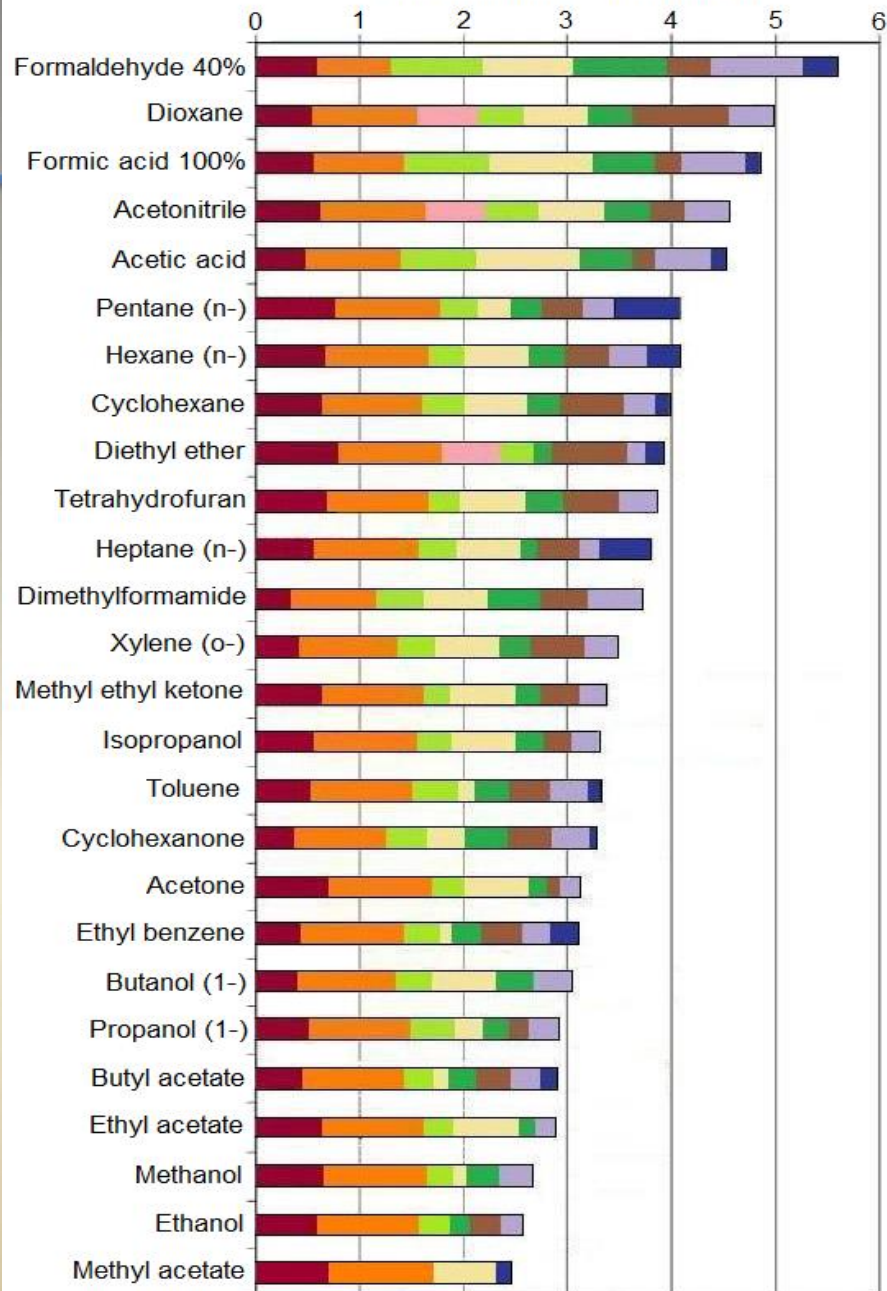
- Faible toxicité
- Facile à recycler → pas nécessaire de le stocker
- Facile à éliminer du produit final
- Faible réactivité

Quelles sont les solutions?

- L'eau comme solvant
- Procédés sans solvant
- méthodes alternatives d'activation
- Liquides ioniques
- Solvants fluorés biphasiques
- Fluides supercritiques



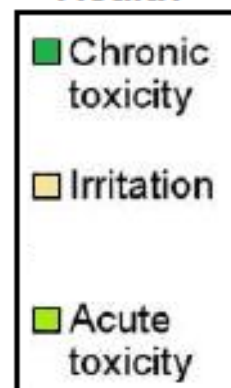
EHS indicator score [points]



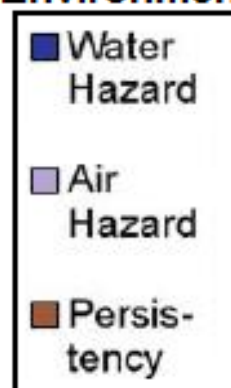
Safety



Health



Environment



C. Capello, *Green Chem.*, 2007, 927-234.

Elimination des solvants

L'eau.....

- solvant le moins cher
- solvant disponible le plus abondant
- Ininflammable et non toxique
- en système bi-phasique, purification par simple séparation de phases
- possède le Cp le plus élevé : **4,18 J/g/K** → contrôle aisé de réactions exothermiques
- Possède un réseau de liaisons hydrogènes qui peuvent intervenir sur la réactivité de substrats

Elimination des solvants

Polyvalence de l'eau....

- en système bi-phasique, purification par simple séparation de phases ou filtration
- influence sur la solubilité des substrats en solution par addition de sels ou de tensio-actifs
- le pH peut être contrôlé et modifié
- de nombreuses réactions biocatalytiques peuvent y être réalisées ouvrant la porte à des stratégies chimioenzymatiques

L'eau comme solvant

Mais.... Ce n'est pas un solvant de choix pour la chimie organique

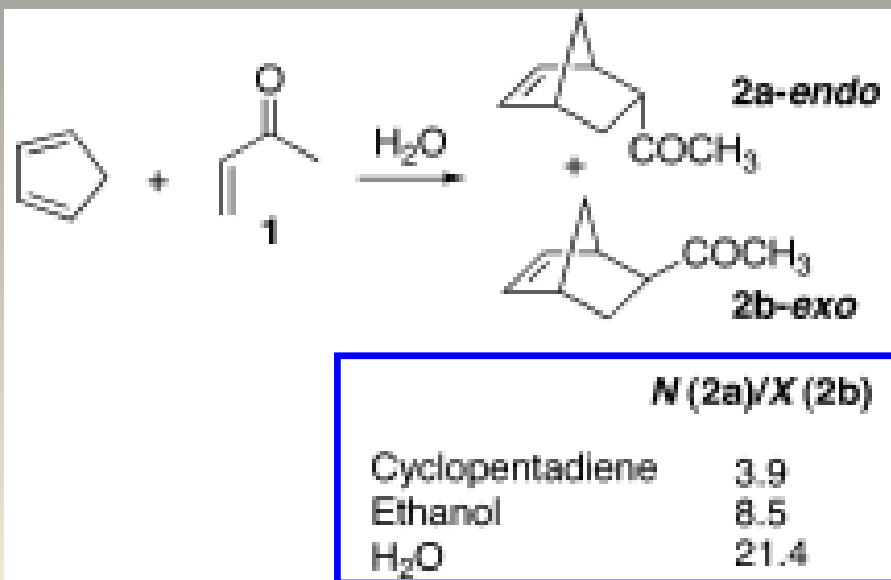
- les réactifs, catalyseurs ou intermédiaires des réactions organiques sont souvent sensibles à l'eau
- les molécules organiques apolaires y sont peu ou pas solubles

Néanmoins, ces 30 dernières années les bénéfices potentiels liés à l'utilisation de milieux aqueux a été reconnu....

- réactions péricycliques
- additions de Michaël
- réactions d'oxydation

Dans certains cas l'eau augmente les sélectivités et cinétiques des réactions

L'eau comme solvant: Réaction de Diels Alder



1- Accélération de la vitesse

- Liaisons hydrogène avec l'un des réactifs
- Effet hydrophobe favorise le contact des réactifs

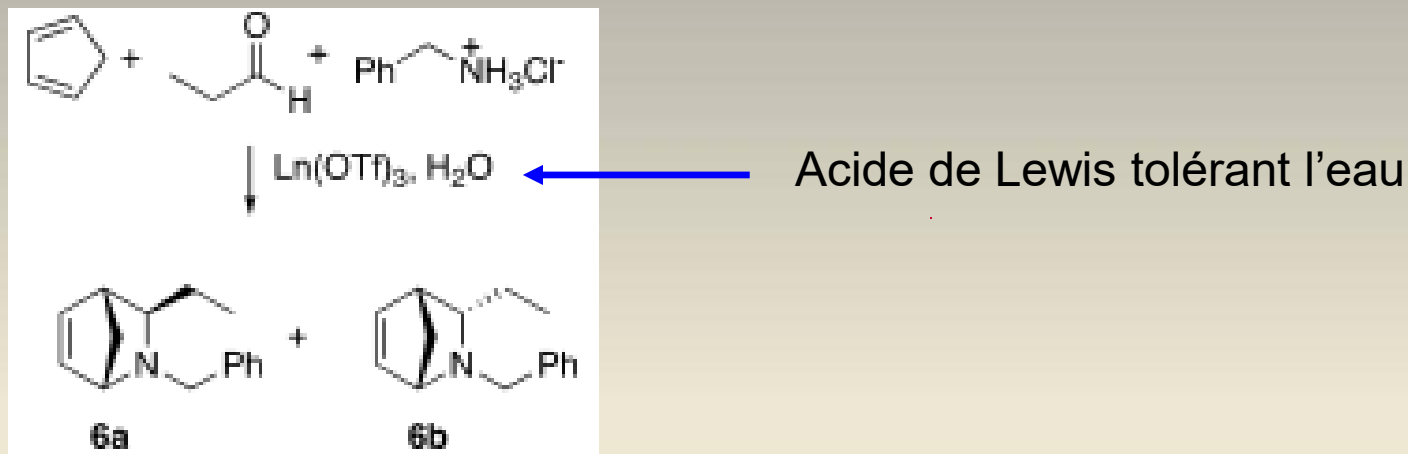
Rideout, D.; Breslow, R. J. Am. Chem. Soc. 1980, 102, 9817-7818

2- Augmentation du rapport Endo/Exo

- La réaction dans l'eau favorise le composé endo plus compact

Breslow R.; Maitra, U; Rideout, D Tetrahedron Lett. 1983, 24, 1901-1904

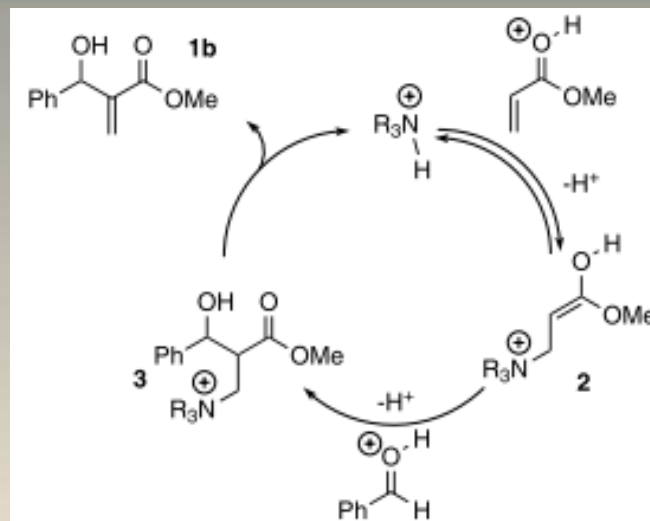
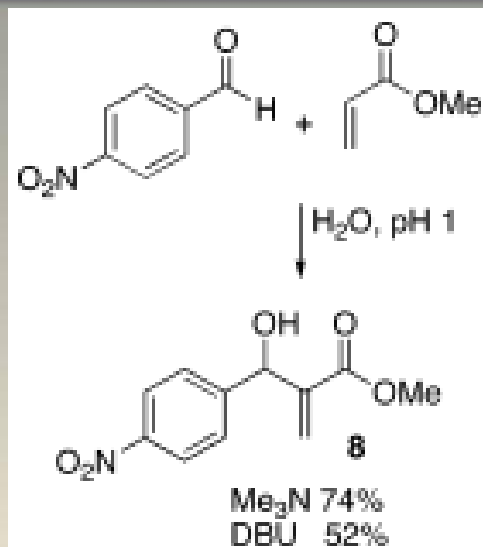
L'eau comme solvant: Réaction hétéro Diels Alder



1- Effet du catalyseur « acide de Lewis »

- sans catalyseur : rendement en **6a** + **6b** = 4%
- avec catalyseur : rendement en **6a** + **6b** = 64%

L'eau comme solvant: Réaction de Baylis-Hillman

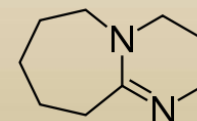


Entry	Aldehyde (R)	Alkene (EWG)	Conditions ^a	Amine	Isolated yield (%)
1	2-NO ₂ C ₆ H ₄	CO ₂ Me	pH 1, 0 °C	Me ₃ N	1a , 74
2	2-NO ₂ C ₆ H ₄	CO ₂ Me	pH 1, 0 °C	DBU	1a , 52
3	2-NO ₂ C ₆ H ₄	CO ₂ Me	pH 1, 0 °C	Et ₃ N	0

1- Classiquement effectuée dans solvants organiques anhydres en présence de base

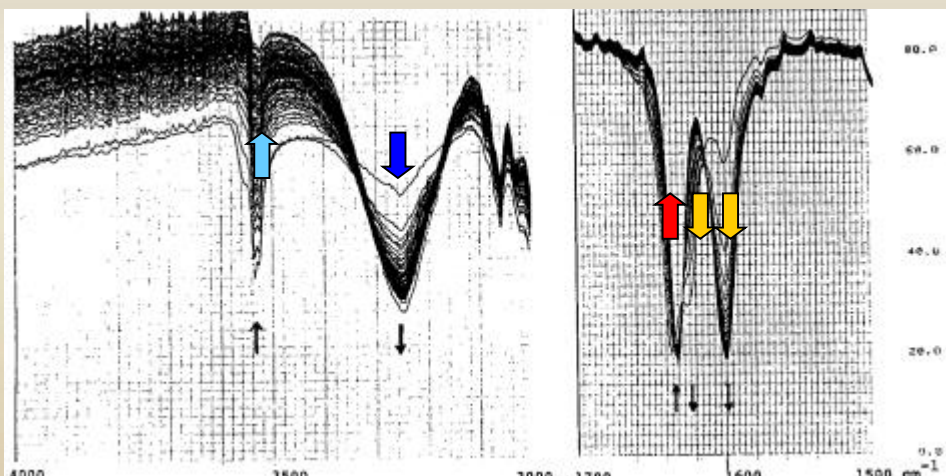
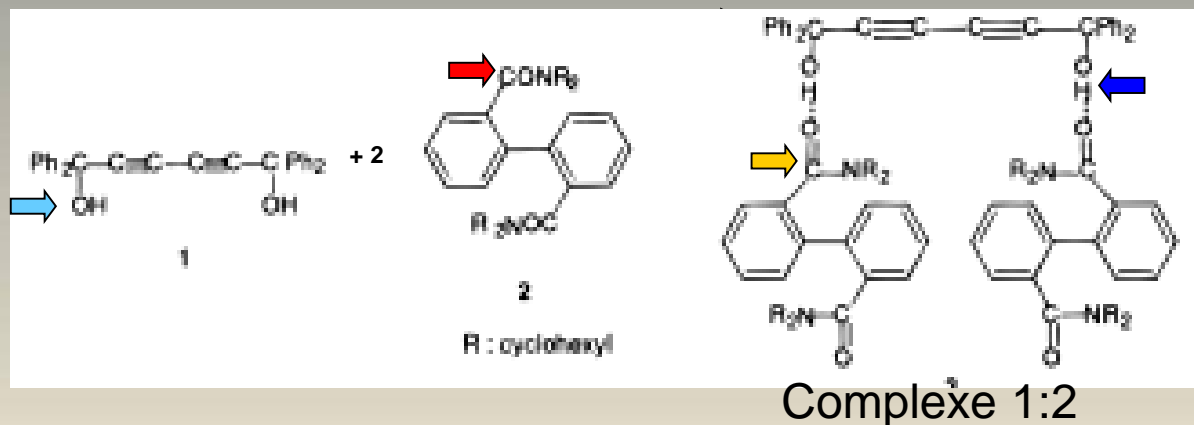
2- Réaction dans l'eau plus rapide

- en présence d'ylures de phosphores stabilisés
- présence de LiCl nécessaire



Chimie sans solvant: Réactions à l'état solide

Complexe d'inclusion se fait par simple mélange et le broyage des poudres des composés

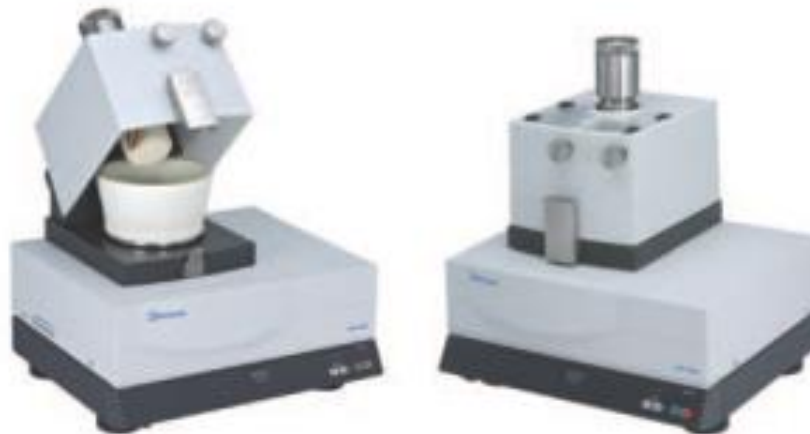


IR spectrum of a mixture of powdered (50 μm) **1** and **2** in the solid state (measured every 10 min for 17 h)

Chimie sans solvant: **Appareillages**



(a) exemple de mortier et pilon actionné manuellement



(b) mortier RM 200 de la firme Retsch®

(images reproduites avec la permission de la société RETSCH,
<http://www.retsch.com>)

Chimie sans solvant: **Appareillages**



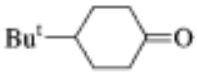
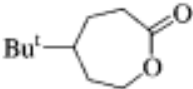
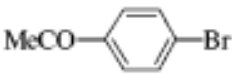
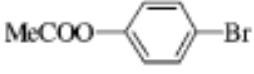
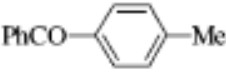
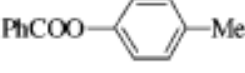
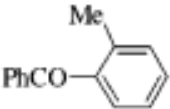
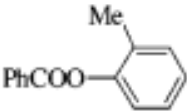
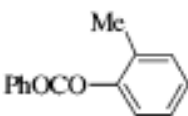
(a) vibrobroyeur Retsch MM 200 et schématisation de l'action des billes dans un réacteur



(b) broyeur planétaire PM 400

Chimie sans solvant: Réaction à l'état solide



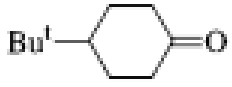
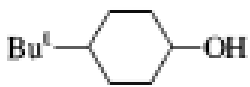
Réactions d'oxydation : Bayer Williger

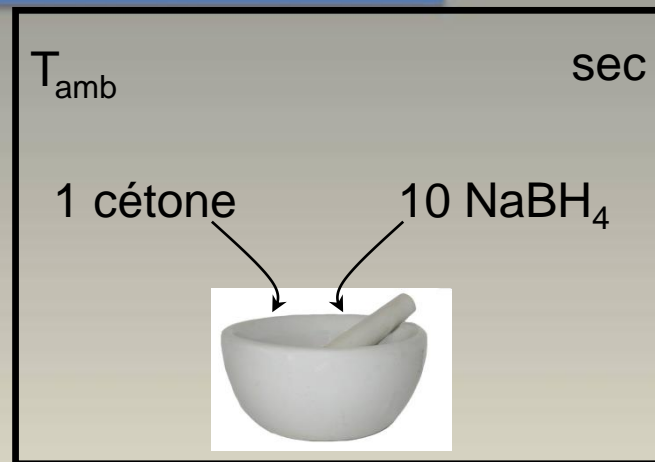
ketone	reaction time	product	yield (%)	
			solid state	CHCl ₃
	30 min		95	94
	5 days		64	50
PhCOCH ₂ Ph	24 h	PhCOOCH ₂ Ph	97	46
PhCOPh	24 h	PhCOOPh	85	13
	24 h		50	12
	4 days	 	1 : 1 39	6

Rendement supérieur en phase solide que dans CHCl₃

Chimie sans solvant: Réaction à l'état solide

Réduction de cétones avec NaBH_4

ketone	alcohol	yield (%)
Ph_2CO	$\text{Ph}_2\text{CH-OH}$	100
trans- PhCH=CHCOPh	trans- PhCH=CHCHPh	1:1
	$\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{CHPh}$	
	$\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{CHPh}$	
		53
PhCHCOPh	meso- PhCH(OH)-CHPh	62
PhCH_2COPh	PhCH_2CHPh	63
		92

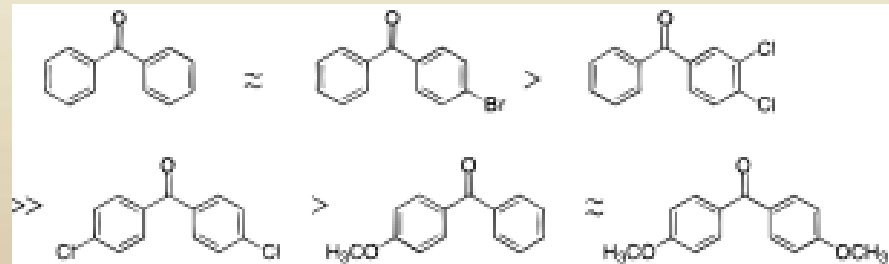


5 jours



R-OH

Ordre de réactivité



Absence totale d'humidité : pas de réaction

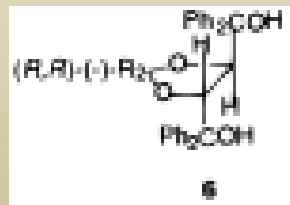
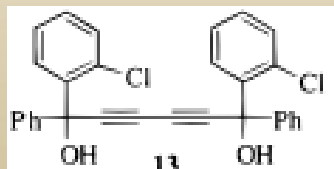
Chimie sans solvant: Réaction à l'état solide

Réduction énantiosélective de cétones avec $\text{NaBH}_3\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ et une copule chirale



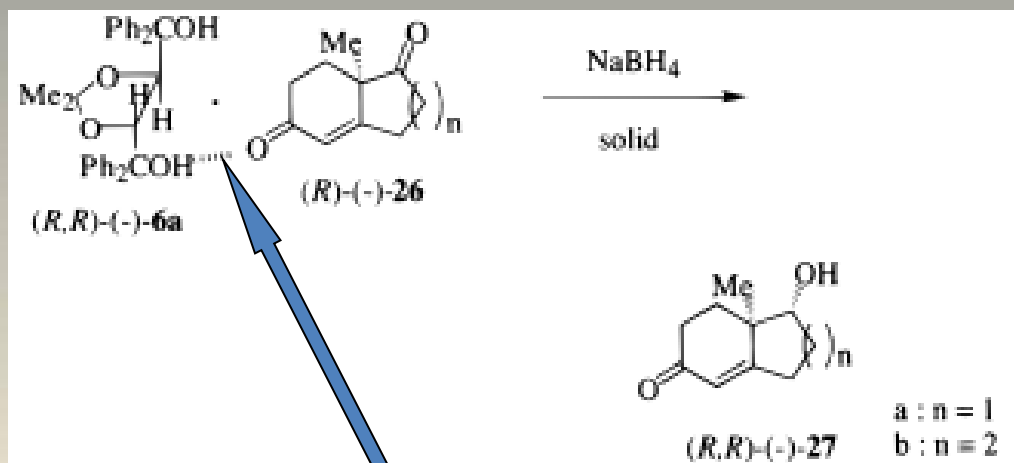
host	Ar	alcohol 25		
		yield (%)	% ee	absolute confign
(-)- 13	Ph	96	44	<i>R</i>
(-)- 13	<i>o</i> -tolyl	57	59	<i>R</i>
(-)- 13	1-naphthyl	20	22	<i>R</i>
(-)- 6a	1-naphthyl	32	22	<i>R</i>

Hôtes chiraux



Chimie sans solvant: Réaction à l'état solide

Réduction énantiosélective de cétones avec NaBH₄ et hôte chiral

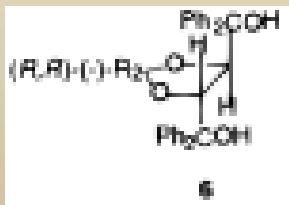


- 100% d'énantiosélectivité
- 57% de Rdt

Complexe d'inclusion :

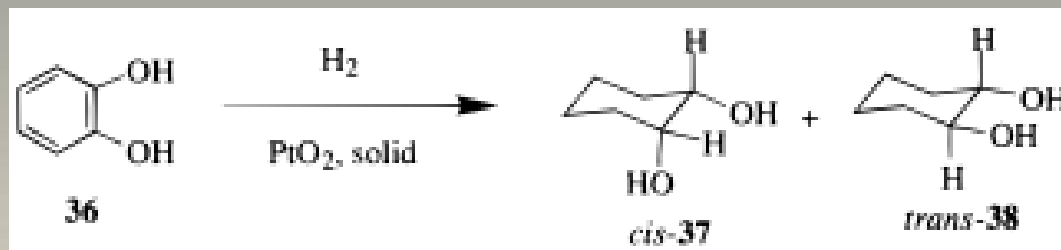
- formation liaison hydrogène masque fonction ène-one
- Seconde fonction cétone réduite

Hôte chiral



Chimie sans solvant: Réaction à l'état solide

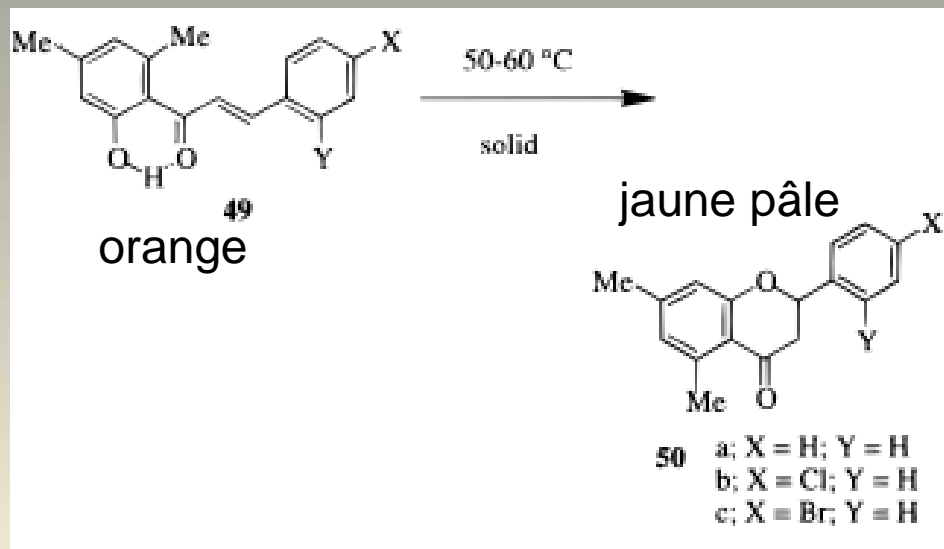
Hydrogénation à l'état solide du dihydroxybenzène



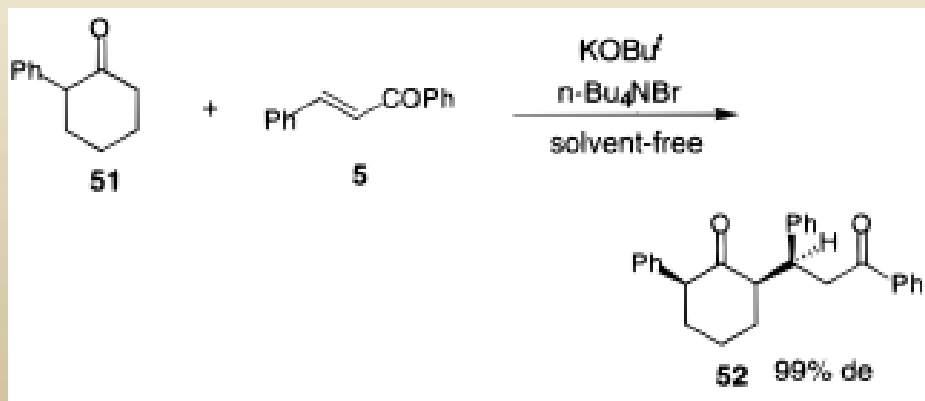
- A l'état solide, conditions plus douces qu'à l'état liquide ou gazeux
- $\text{PH}_2 = 1\text{b}$, $25^\circ\text{C} \rightarrow$ mélange 71:29 de *cis*-37 et *trans*-38 avec 68% Rdt
- **mais**, obtention de cyclohexanol parallèlement

Chimie sans solvant: Réaction à l'état solide

Réactions d'addition de Michael en phase solide

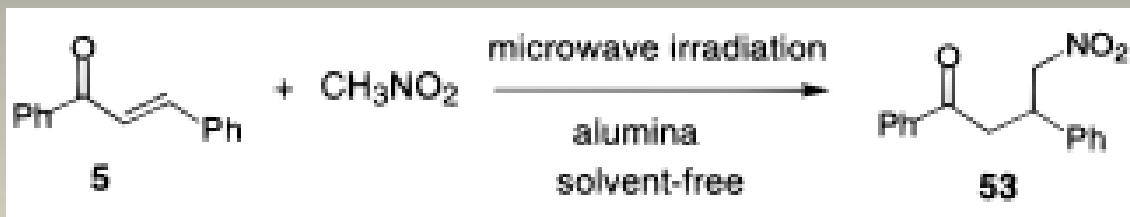


Réactions d'addition de Michael solide/liquide sans solvant en présence de CTP



Chimie sans solvant: Réaction à l'état solide

Réactions d'addition de Michael sans solvant sous irradiation micro-ondes

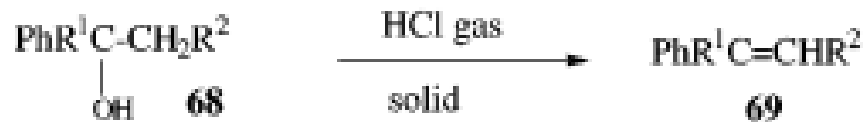


Mélange chalcone, nitrométhane et almine :

- Irradiation micro-ondes (2540 MHz, 18 min)
- Adduit de Michael **53** avec 43% de rendement

Chimie sans solvant: Réaction à l'état solide

Réactions d'élimination



Déshydratation à l'état solide :

- 1,1-diphénylpropan-1-ol solide dans un dessiccateur rempli avec HCl gazeux pendant 5,5 h
- 1,1-diphénylprop-1-ène (69) est obtenu avec 99% de Rdt

	R ¹	R ²	reaction time (h)	yield (%)
a	Ph	H	0.5	99
b	Ph	Me	5.5	99
c	Ph	Ph	8	100
d	<i>o</i> -ClC ₆ H ₄	Me	4	97

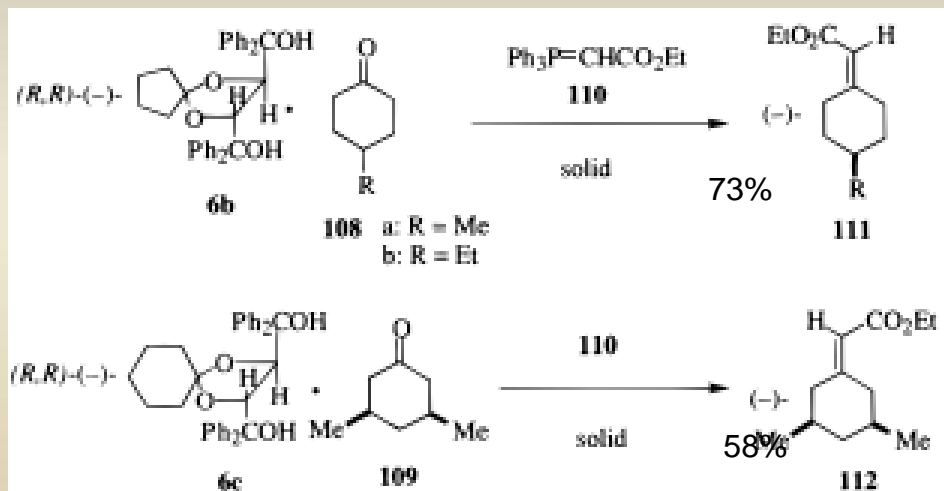
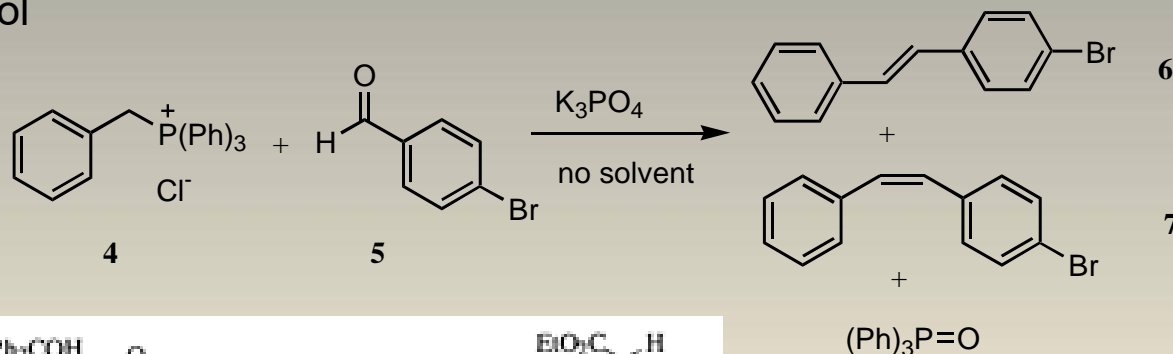
- Quels que soient les substituants → Rdt quasi quantitatifs

- Amélioration cinétique (5 min/5,5h) avec Cl₃CCO₂H comme catalyseur

Chimie sans solvant: Réaction à l'état solide

Réaction de Wittig

A l'état solide : les réactifs sont broyés 20 min dans un mortier et les alcènes sont re-cristallisés dans l'éthanol



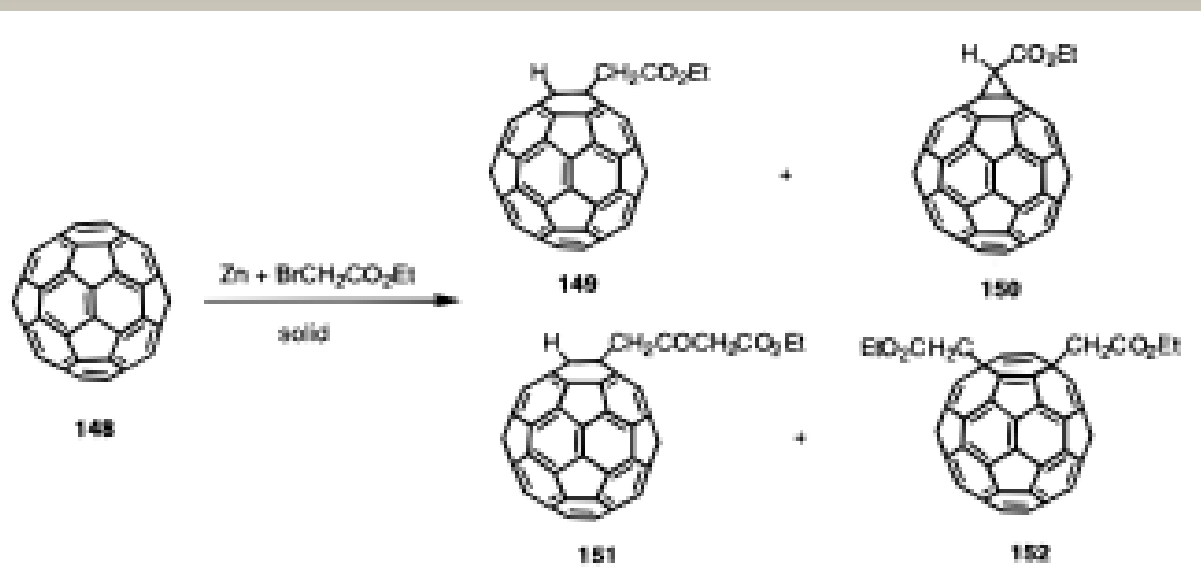
Complexes d'inclusion 6b+108 et 6c+109, 4h, 70°C \rightarrow 111 et 112 optiquement actifs
Précipitation de l'oxyde de phosphine dans l'éther de pétrole!!!!

Chimie sans solvant: Réaction à l'état solide

Réaction d'addition sur fullérène

Dans solvants organiques : les transformations chimiques de [60]fullérènes sont limitées à cause de leur faible solubilité

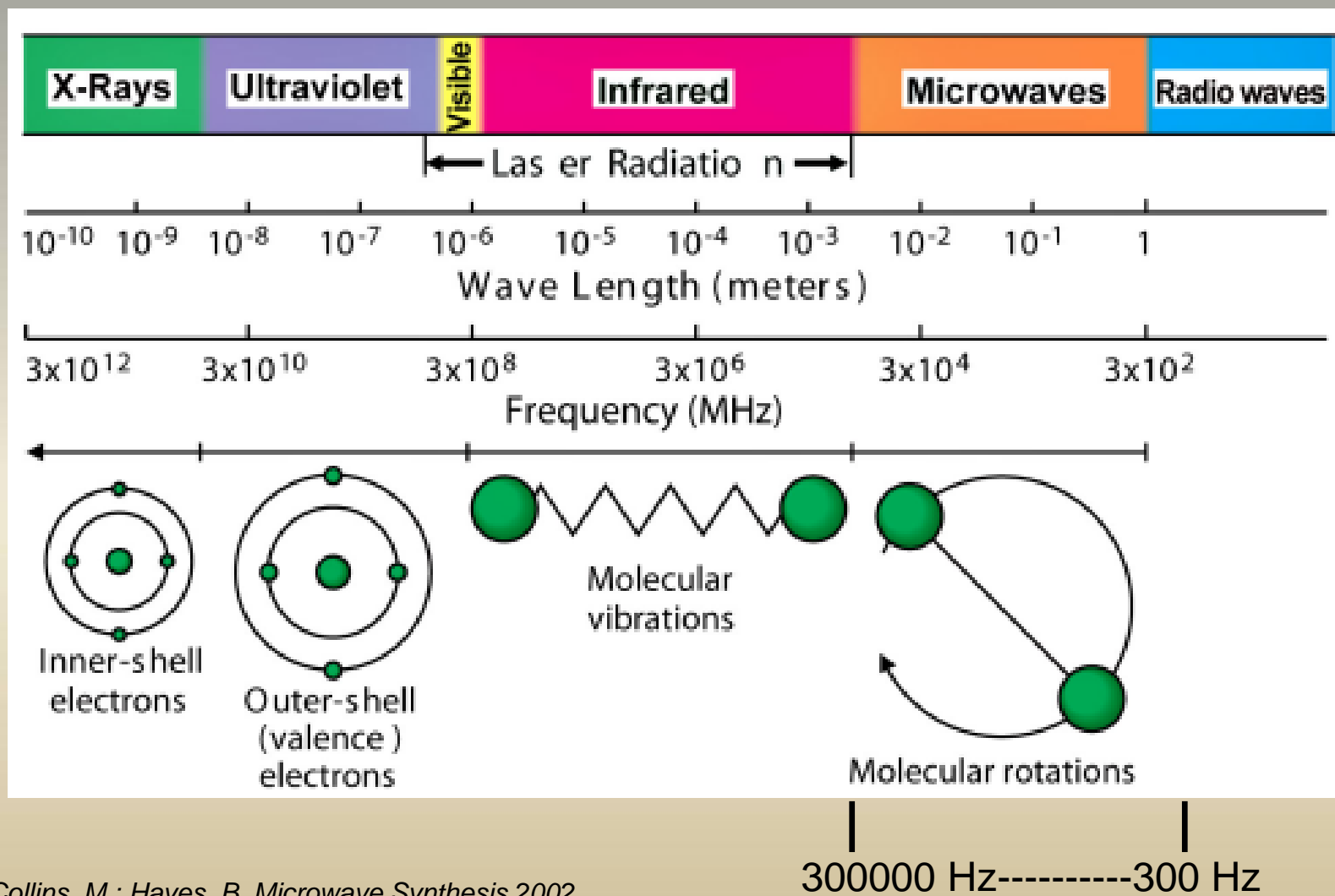
A l'état solide : réactions efficaces



Mélange de [60]fullérène, de bromoacétate d'éthyl et de poussière de Zn, broyé avec une bille d'acier 20 min à T ambiante \rightarrow 17,2% de **149**, **150**, **151** et **152**

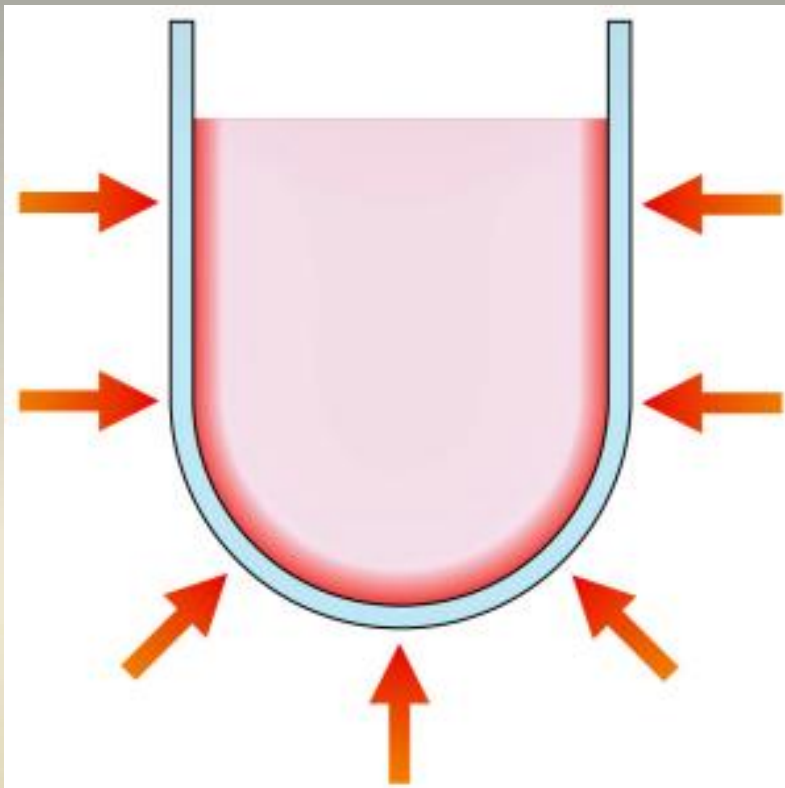
Méthodes alternatives d'activation: **micro-ondes**

Spéctre électromagnétique



Méthodes alternatives d'activation: **micro-ondes**

Comment les micro-ondes chauffent-elles une substance?

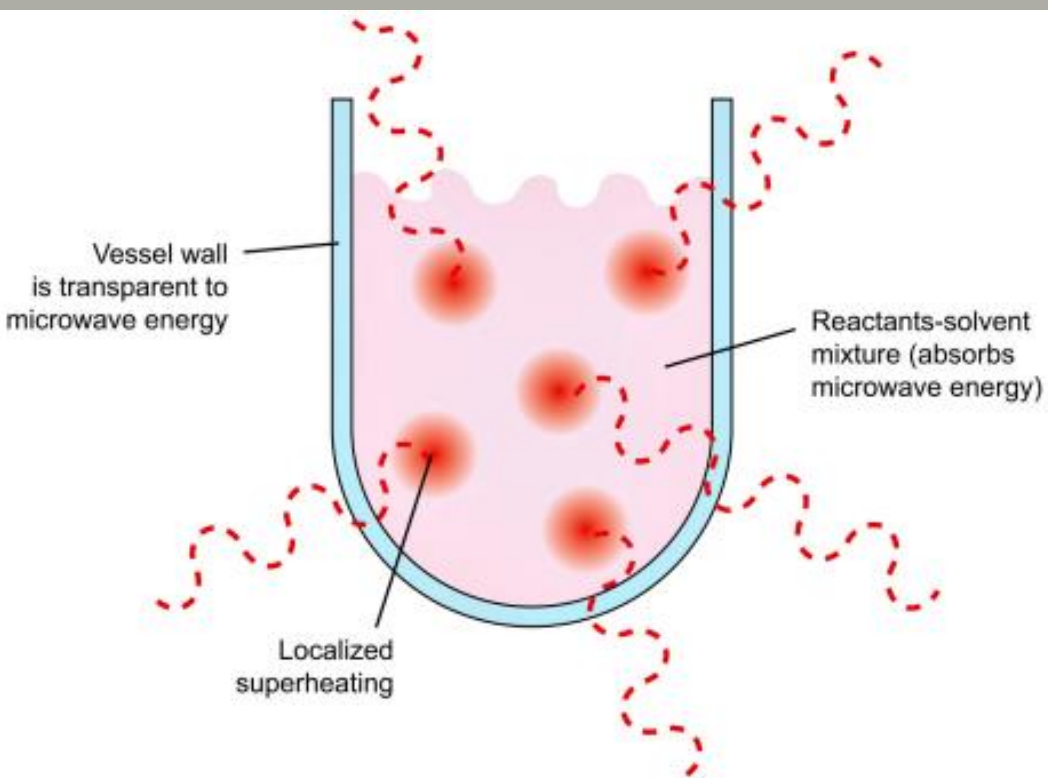


Chauffage par conduction thermique

La température sur la surface extérieure est supérieure à la température au cœur

Méthodes alternatives d'activation: **micro-ondes**

Comment les micro-ondes chauffent-elles une substance?



Chauffage par micro-ondes

Les micro-ondes agissent directement avec les molécules présentes dans le mélange :

- Augmentation rapide de la température
- Processus indépendant de la conductivité thermique du récipient :

→ surchauffe localisée immédiate de tout ce qui est sensible aux rotations de dipôles ou à la conduction ionique (mécanismes fondamentaux de transfert de l'énergie des micro-ondes à une substance chauffée)

- Contrôle de réaction aisé

→ Après arrêt des micro-ondes : énergie latente uniquement

Méthodes alternatives d'activation: **micro-ondes**

Les deux voies de transfert de l'énergie des micro-ondes

Rotation de dipôles

Interaction au cours de laquelle les molécules polaires tentent de s'aligner avec le changement rapide du champ électrique des micro-ondes.

Relié à :

- la polarité des molécules du milieu
- leur capacité à s'aligner avec le champ électrique

Conductivité ionique

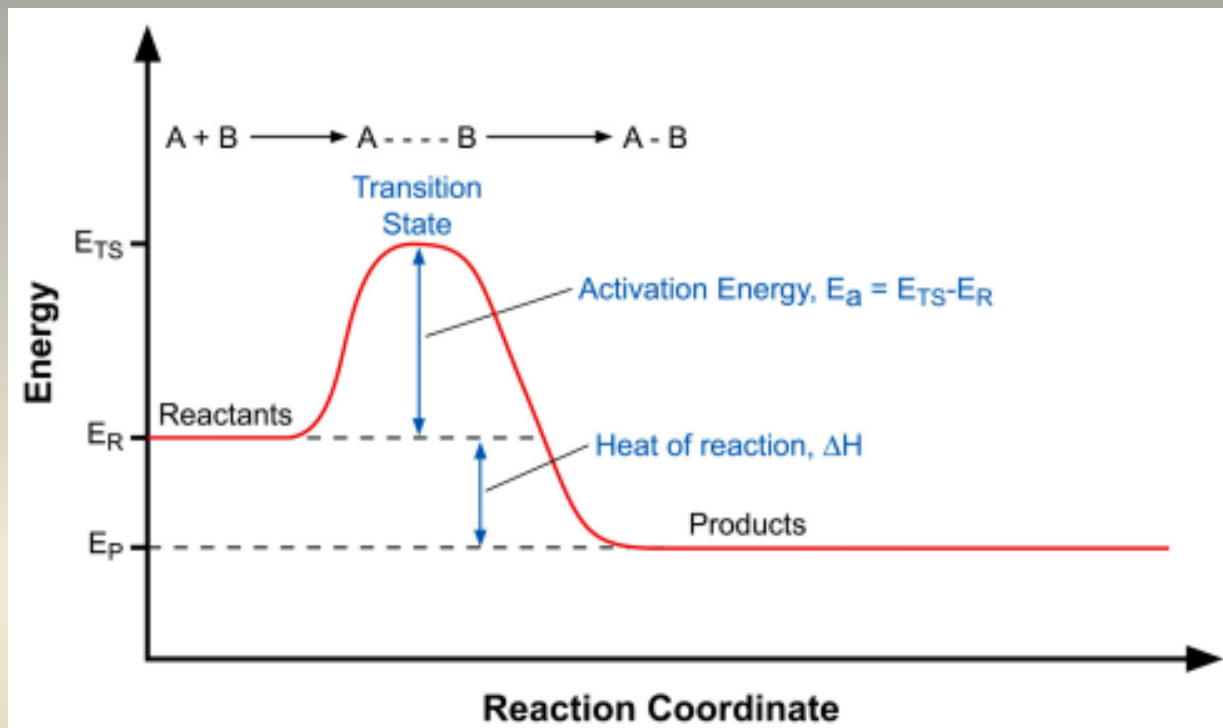
Existe lorsque des ions libres ou des espèces ioniques sont présentes dans la substance à chauffer.

Le champ électrique génère un mouvement ionique lorsque les molécules tentent de s'orienter par rapport au champ électrique changeant.

La température de la substance affecte la conduction ionique → lorsqu'elle ↑ le transfert d'énergie est plus efficace

Méthodes alternatives d'activation: **micro-ondes**

Comment les micro-ondes augmentent les rendements des réactions?



Energie d'activation : énergie que le système doit absorber de son environnement pour réagir
Les **micro-ondes** n'affectent pas cette énergie, mais **fournissent l'élan pour passer la barrière** et terminer la réaction plus rapidement qu'avec les méthodes de chauffage conventionnel.

Méthodes alternatives d'activation: **micro-ondes**

Exemple

$$0.03 \text{ g} \times \frac{\text{mol}}{300 \text{ g}} \times \frac{50000 \text{ cal}}{\text{mol}} = 5 \text{ cal}$$

product molecular weight activation energy

$$300 \text{ W} = \frac{300 \text{ J}}{\text{sec}} \times \frac{0.239 \text{ cal}}{\text{J}} = 72 \text{ cal/sec}$$

microwave energy

conversion factor

Energie d'activation : 50 kcal/mol

Masse de chaque réactif : 30 mg d'un poids moléculaire d'en moyenne 300g/mole

Calcul montre qu'il faut 5 Cal. pour que la transformation soit totale

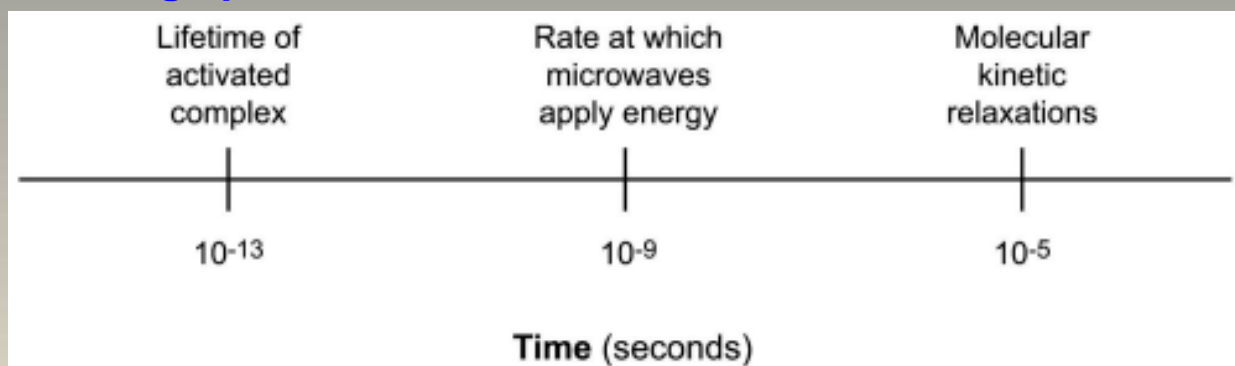
Appareils micro-ondes actuels délivrent typiquement **300 W de puissance, soient 72 cal/s**

→ **Efficacité de 100% du chauffage par micro-ondes**

→ **↑ Cinétique de la réaction et ↑ du rendement de la réaction**

Méthodes alternatives d'activation: **micro-ondes**

Vitesse de chauffage par les micro-ondes



Les micro-ondes transfèrent leur énergie à une vitesse de 10^{-9} s à chaque cycle électromagnétique. La cinétique de relaxation moléculaire de cette énergie est d'environ 10^{-5} s : l'énergie se transfère plus vite que les molécules ne se relaxent.

- Condition de non-équilibre
- Températures instantanées élevées qui affectent la cinétique du système
- ↑ rendement de la réaction et celle des produits de la réaction

Le temps de vie du complexe activé est d'environ 10^{-13} s : inférieur à la vitesse de transfert de l'énergie des micro-ondes. Mais il existe des **intermédiaires de résonances stabilisés** avec des temps de vie plus élevés et supérieurs à 10^{-9} s.

La plupart des intermédiaires sont des substances très polaires et ont souvent un caractère ionique.

- bons candidats pour les micro-ondes

Méthodes alternatives d'activation: **micro-ondes**

Les vitesses des réactions chimiques activées par les micro-ondes peuvent être supérieures à celles activées par **des méthodes de chauffage conventionnel** : **x 1000**

Pour une cinétique d'ordre 1, la loi d'Arrhénius a été utilisée pour calculer les températures instantanées nécessaire aux amélioration de réaction suivantes avec comme hypothèses :

Température du milieu de 150°C et énergie d'activation de 50kcal/mole pour la transformation.

Pour une augmentation de 10, une augmentation de T du milieu de 17°C serait nécessaire

Pour une augmentation de 100, une augmentation de T du milieu de 35°C serait nécessaire

Pour une augmentation de 1000, une augmentation de T du milieu de 56°C serait nécessaire

➔ Fournie instantanément par les micro-ondes

*Arrhenius reaction
rate equation*

$$(k = Ae^{-E_a/RT})$$

Vitesse de réaction k[A]

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

For $T_{bulk} = 150 \text{ }^\circ\text{C}$
and
 $E_a = 50 \text{ kcal/mol}$
($T_{instantaneous} > T_{bulk}$)

1000 x rate $T_{instantaneous} = 206 \text{ }^\circ\text{C}$

100 x rate $T_{instantaneous} = 185 \text{ }^\circ\text{C}$

10 x rate $T_{instantaneous} = 167 \text{ }^\circ\text{C}$

Méthodes alternatives d'activation: **micro-ondes**

Appareillage



(a) monomode
(BIOTAGE Initiator EXP 60)
pour la synthèse à l'échelle
du laboratoire
(image reproduite avec
la permission de la société
BIOTAGE,
<http://www.biotage.com>)



(b) multimode (CEM MARS) pour
la synthèse à large échelle
(image reproduite avec
la permission de la société
CEM, <http://www.cem.com>)

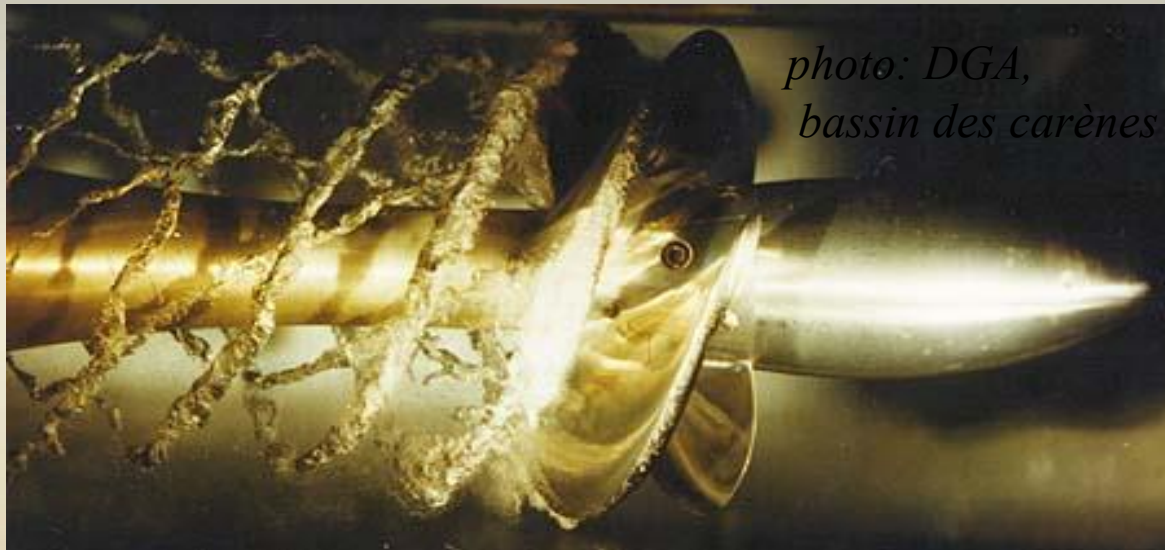
Cavitation: **Ultrasons**

Phenomenon described by J. Thornycroft and S. Barnaby in 1895:

« Abnormal vibrations of the helix of their submarine were due to large bubbles caused by the movement of the blades and that were imploding under water pressure. »

Cavitation behind the propeller of a ship

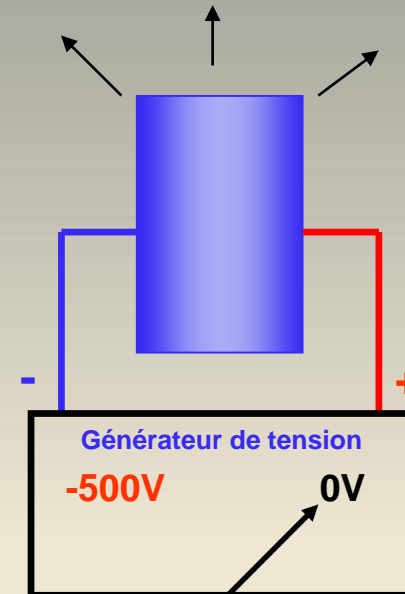
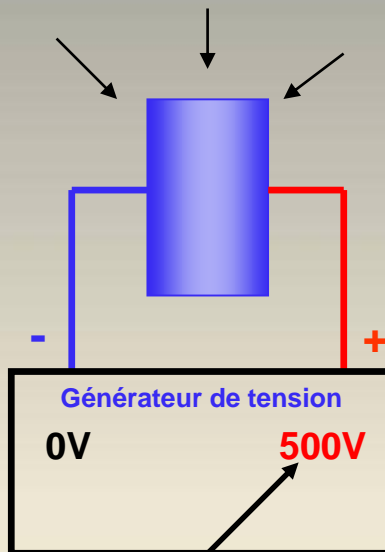
- A vortex behind each blade of the propeller
- Air microbubbles that grow as they fill with vapor pressure



*photo: DGA,
bassin des carènes*

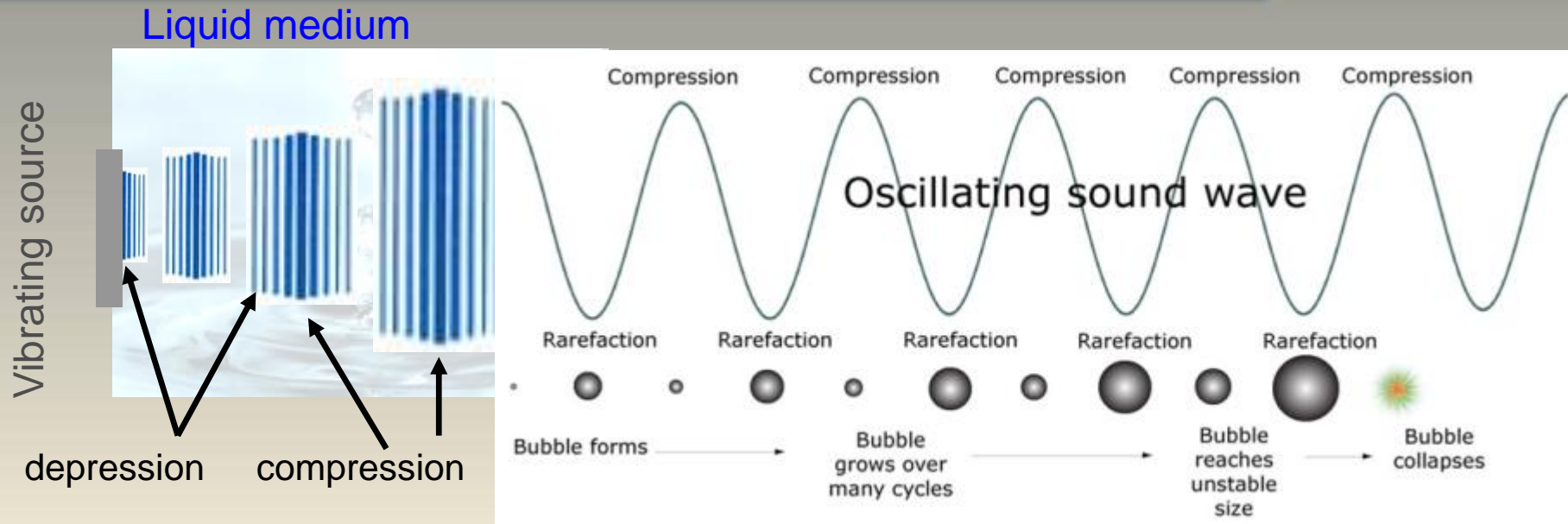
Méthodes alternatives d'activation: **Ultrasons**

Effet piézoélectrique



Quand on impose une différence de potentiel (ddp) entre 2 faces des disques d'un matériau (lamelle de quartz), il se dilate ou se contracte avec un effet inverse si la ddp entre les deux faces est inversée. Si on applique une ddp variable dans le temps, alors il y aura une succession de contractions-dilatations suivent les variations de ddp.

Acoustic cavitation



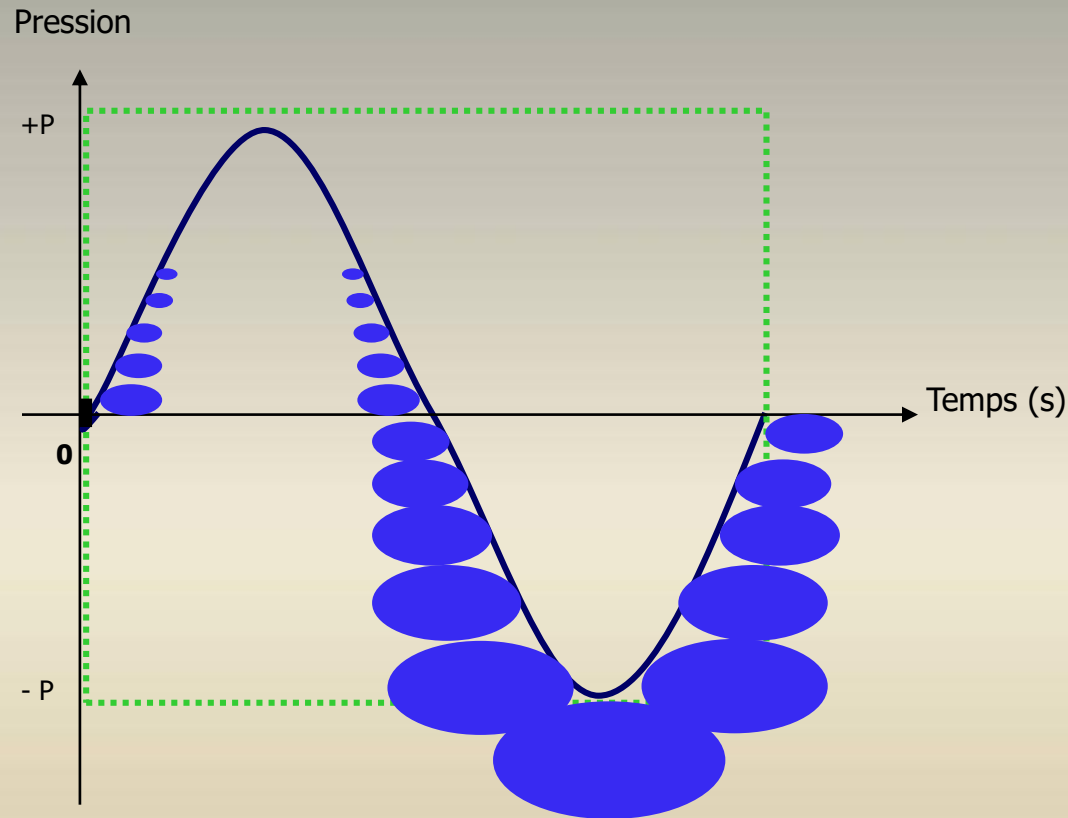
Acoustic cavitation is nucleation \Rightarrow growth \Rightarrow bubble collapse

- Describes the phenomenon of radiale oscillation of gas and/or vapor bubble in a liquid
- Formation of gas-filled cavities in a moving liquid when the pressure at a point thereof is lower that its saturation vapor pressure

Operates in the liquid subjected to high-power acoustic excitation

Méthodes alternatives d'activation: **Ultrasons**

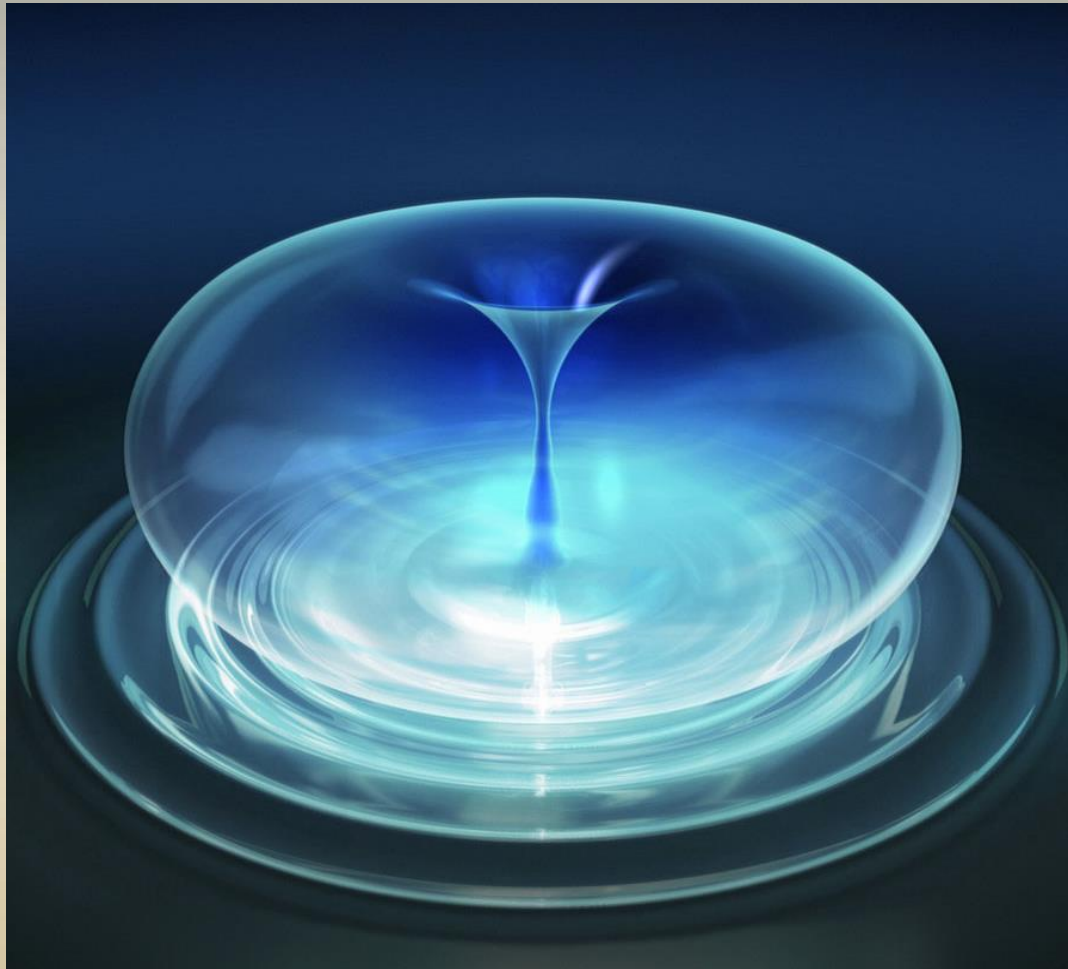
Influence des variations de pression sur la formation des bulles de cavitation



A 30 KHz → vagues de pression compriment et décompressent des micro-bulles 30000 fois/seconde

Bubble Collapsus

The bubble contracts at high speed on a small volume in a brutal collapsus leading to extreme conditions of temperature and pressure at the time of the collapse of the cavity



Méthodes alternatives d'activation: **Ultrasons**

Au moment de l'implosion qui a lieu en moins d'une micro-seconde :



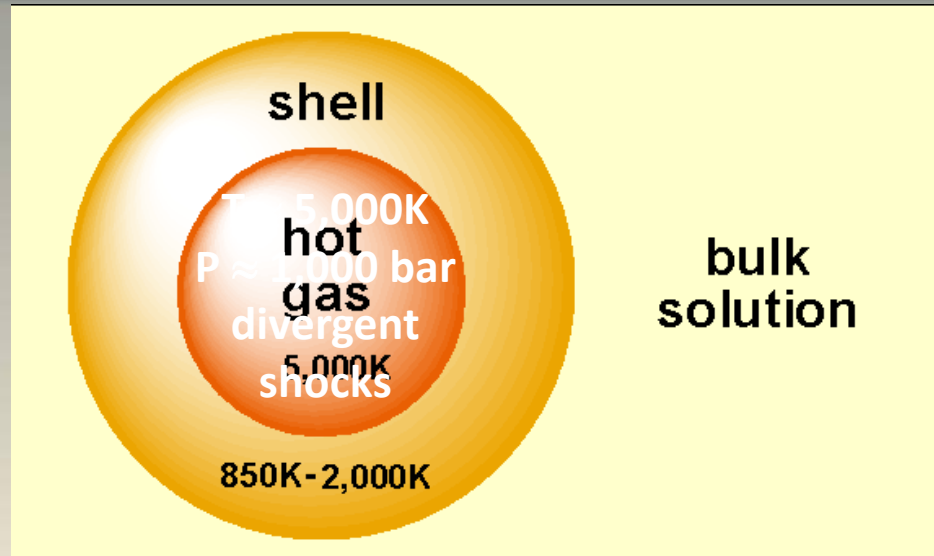
Au sein de la bulle :

- $T \approx 5000 \text{ K}$
- $P \approx 1000 \text{ bar}$
- Vitesses de réchauffement et refroidissement $\approx 10^{10} \text{ K.s}^{-1}$

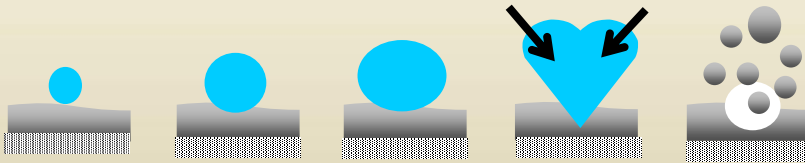
Au voisinage immédiat de la bulle :

- Chocs divergents
- Jets de liquide violents $\rightarrow 100 \text{ m.s}^{-1}$

Hot Spot Theory



➔ Mechanical Effects (Low Frequencies : 20 to 80 kHz)



Cavitation Bubble

➔ Chemical Effects (High Frequencies : 150 to 2000 kHz)

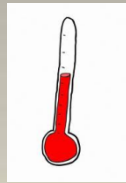


L. A. Crum et coll., *Ultrasound Med. Biol.* 1987, 13, 69
K. S. Suslick et coll., *J. Am. Chem. Soc.* 1986, 108, 5641

Méthodes alternatives d'activation: **Ultrasons**

La phase d'implosion est accompagnée d'effets locaux, mécaniques et chimiques, très intenses :

Élévation de température



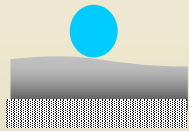
Effets chimiques



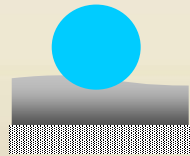
Formation de radicaux entraînant la modification chimique du milieu

Effets mécaniques

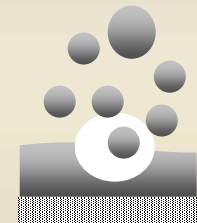
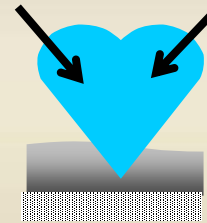
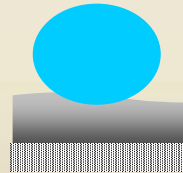
Surface



Création



Croissance



Implosion Décapage

Les ultrasons sont dits « de puissance » lorsqu'ils modifient le milieu dans lequel ils se propagent

Méthodes alternatives d'activation: **Ultrasons**

Effets des ultrasons :

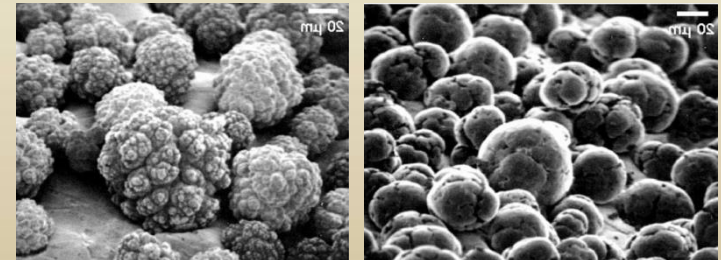
- effet thermique,
- forces de cisaillement,
- micro-courants
- production de radicaux.

→ deux grandes familles d'applications des ultrasons basées :

- soit sur les actions sonophysiques,
- soit sur les actions sonochimiques.

→ Conditions obtenues dans le milieu sont responsables d'un grand nombre d'effets physico-chimiques :

- réactions chimiques accélérées ou inusuelles
- émulsification, érosion, cristallisation,
- précipitation,
- désinfection, etc.



Poudre de Ni avant et après sonication

Méthodes alternatives d'activation: **Ultrasons**

Appareillage



micro-sonde conique 3 mm Ø



$f = 20 \text{ kHz}$

$P_{\text{elec.}} = 11 \text{ W}$

Réacteur 1,6 MHz
en fonctionnement



Série de transducteurs

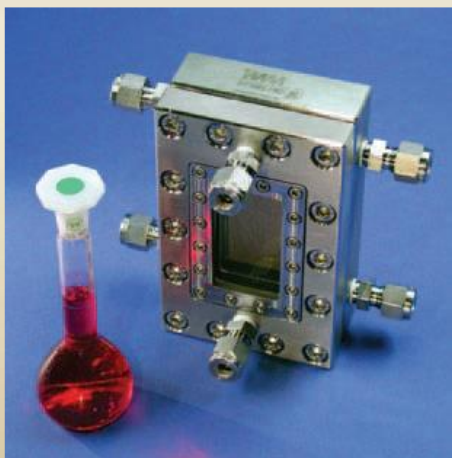
Méthodes alternatives d'activation: Photochimie

Le plus souvent utilisée pour la préparation de molécules tendues mono- ou polycycliques
Avant de réaliser une réaction photochimique, il est indispensable de connaître le spectre d'absorption électromagnétique des substances à irradier, afin de sélectionner la longueur d'onde d'irradiation!

Plusieurs type de lampes sont utilisées, de puissance variable émettant :

- dans l'UV $\rightarrow \lambda = 254 \text{ nm}$, à basse pression
- ou dans l'UV-visible $\rightarrow \lambda > 320 \text{ nm}$, à haute et moyenne pression
- leur durée de vie est comprise entre 1 000 et 8 000 h

Micro-réacteurs pour réactions photochimiques



gaz-liquide (copyright Institut für Microtechnik Mainz, <http://www.imm-mainz.de>)



liquide-liquide (copyright Institut für Microtechnik Mainz, <http://www.imm-mainz.de>)

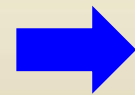
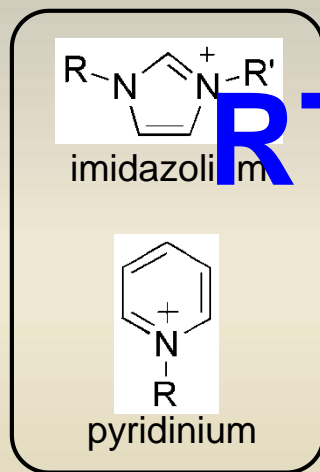
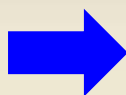
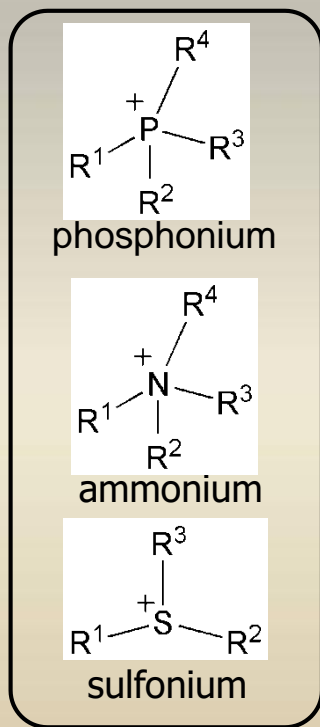


aérosol (copyright Southern New England Ultraviolet Company, <http://www.rayonet.org>)

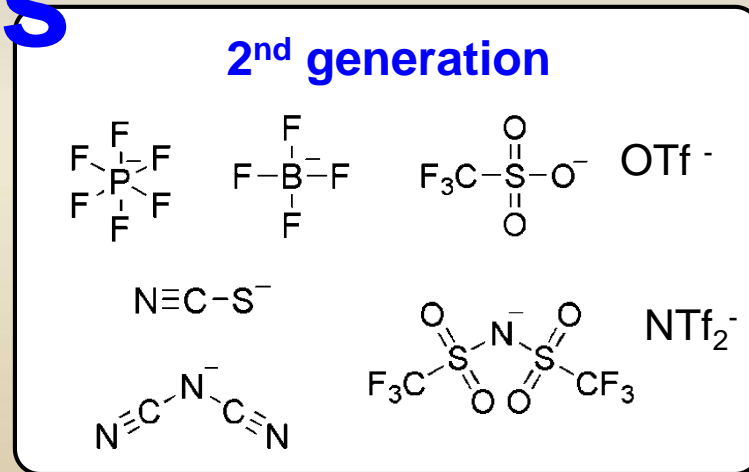
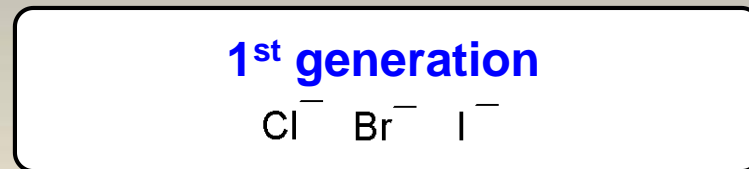
Les liquides ioniques

« Ionic liquids are defined as materials containing only ionic species without any neutral molecules and having a low melting point (usually less than 100 °C) »

Hagiwara, R.; Ito Y. *J. Fluor. Chem.* **2000**, 105, 221

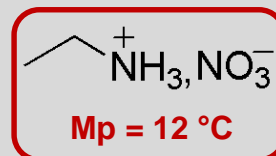
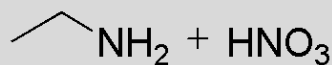


RTILS



Les liquides ioniques

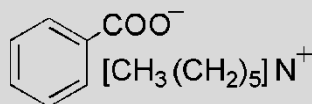
1914 Walden



**1st
ionic liquid ?**

Walden, P. *Bull. Acad. Imper. Sci. (St Petersburg)*, **1914**, 8, 1800

1967 Swain



electrochemistry

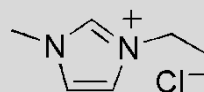
US Air Force



batteries

Swain, C. G. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 2648

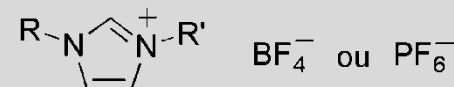
1980s Development of 1st generation ionic liquids



Friedel-Crafts reactions

Wilkes, J. S. et al. *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 480

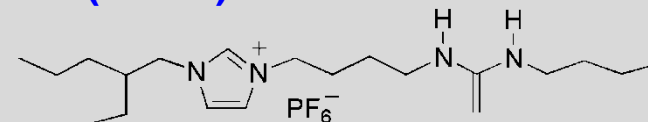
1990s Development of 2nd generation ionic liquids



Air and water stable ionic liquids

Wilkes, J. S.; Zaworotko, M. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 965

2000s Development of task specific ionic liquids (TSILs)



Rogers, R. D. et al. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, 36, 2523

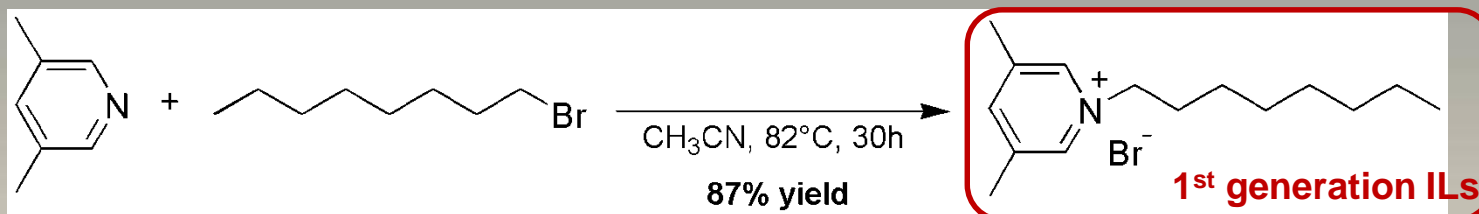
Les liquides ioniques



“Ionic liquids: designer solvents”

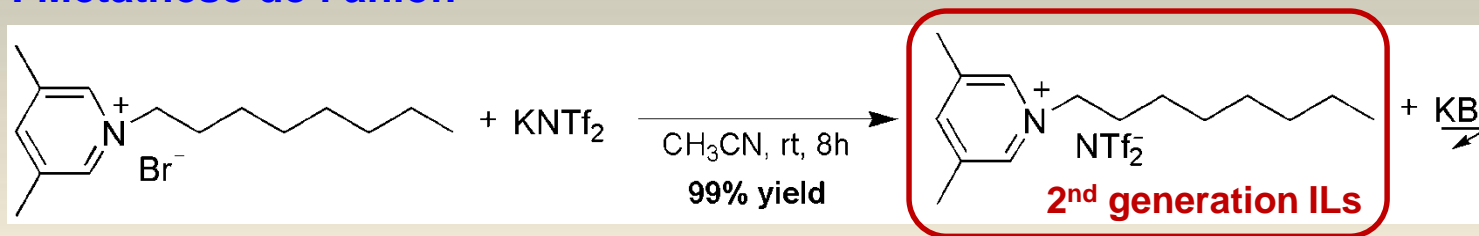
Les liquides ioniques

1^{ère} étape : Réaction de Menshutkin

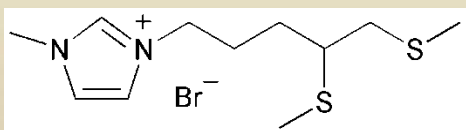


Menshutkin, N. *J. Russ. Chem. Soc.* **1905**, 34, 361

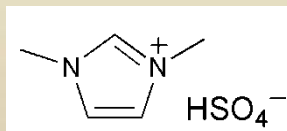
2^{nde} étape : Métathèse de l'anion



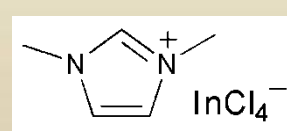
Liquides ioniques à tâche spécifique :



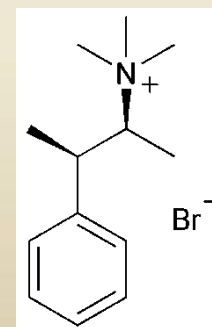
Rogers, R. D. et al.



Jiang, T. et al.



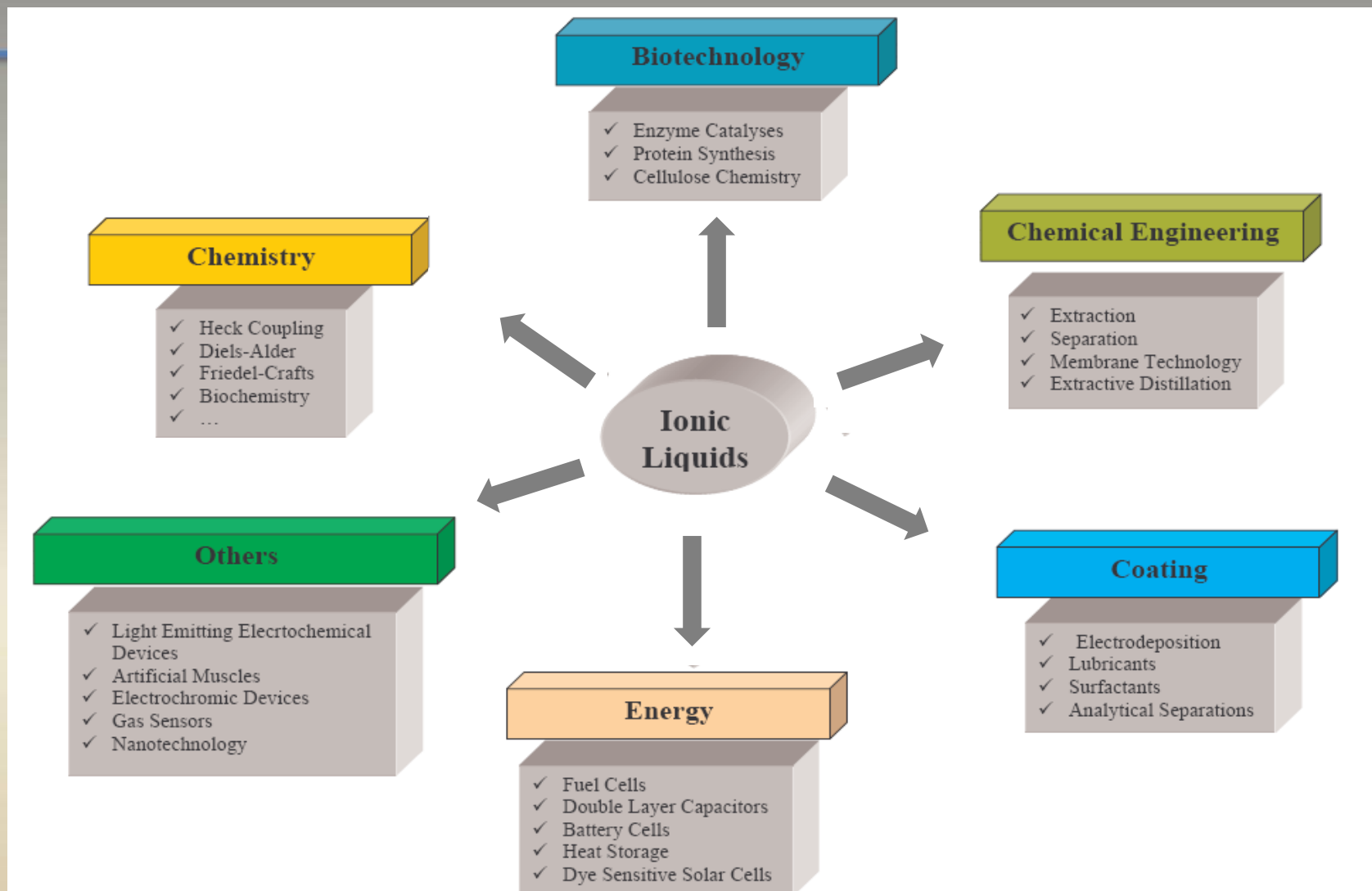
Yang, J.-Z. et al.



3rd generation ILs = TSILs

Vo-Thanh, G. et al.

Les liquides ioniques



Les solvants fluorés biphasiques

Systemes biphasiques

- Utilisent deux solvants non miscibles et visent à maintenir les catalyseurs et réactifs dans des phases séparées → Séparations plus aisées
- Concept basé sur différence d'affinité des réactifs, substrats, catalyseurs ou produits avec l'une des phase
- Combinaison la plus fréquente : phase aqueuse et solvant organique de faible polarité
- Les phases sont rendues homogènes par agitation magnétique, en utilisant les ultrasons ou par chauffage
- Limitation pour substrats sensibles à l'eau

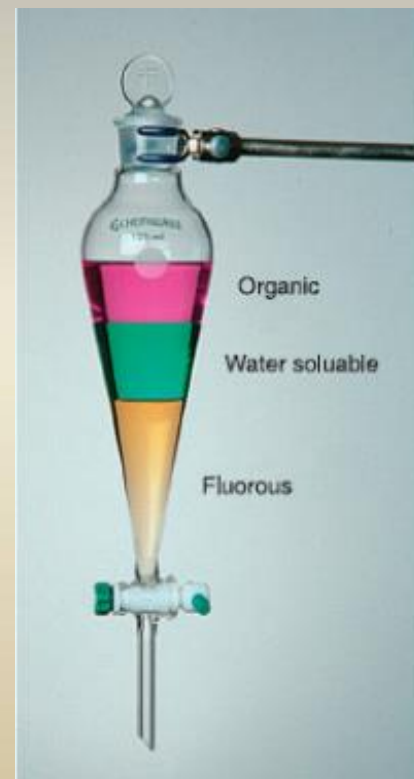
Les solvants fluorés

Systèmes Fluorés

- Fréquemment utilisés en extraction par solvant pour séparer des substances de mélanges, isoler des composés dissous ou récupérer des impuretés

-Trois phases :

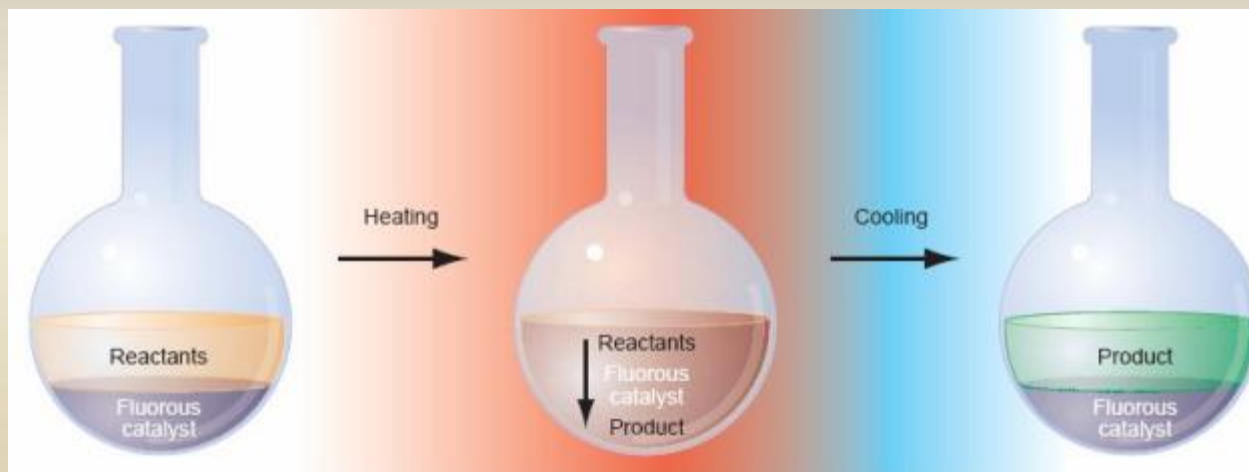
- Phase aqueuse
- Phase organique : DMC, acétone, chloroforme, diéthyléther
- Composé fortement fluorés



Les solvants fluorés biphasiques

Systèmes Fluorés

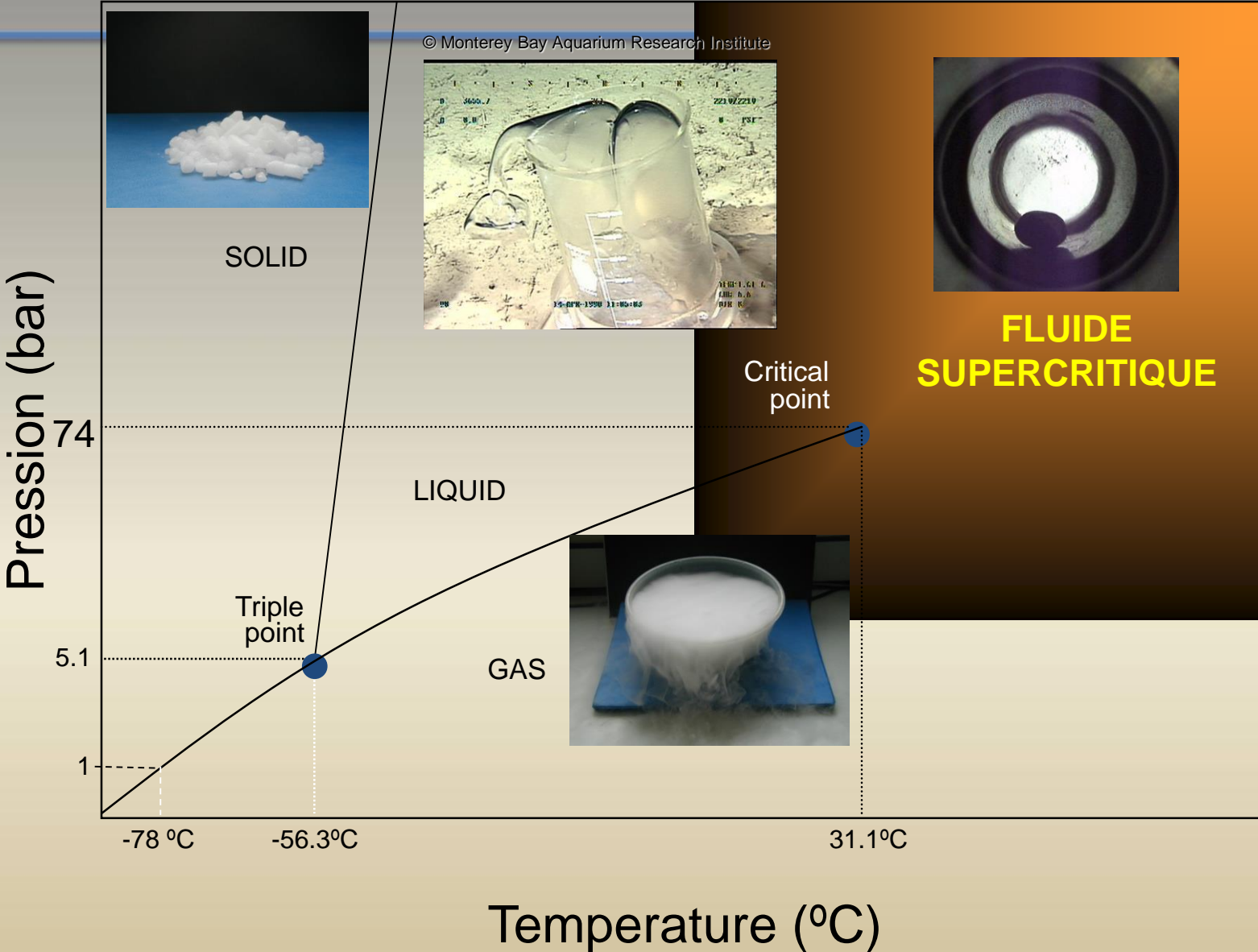
- fluorocarbures (alcane, éthers, amines perfluorés) sont non-miscibles avec l'eau et faiblement miscibles avec solvants organiques usuels (toluène, THF, acétone, alcools)
- Réactifs ou catalyseurs peuvent y être rendus solubles par ajout d'une chaîne perfluorée



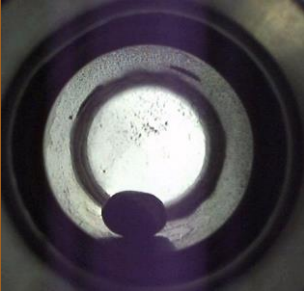
Le dioxyde de carbone

- Mêmes avantages que l'eau
 - Naturel, peu onéreux, abondant (trop!)
 - Disponible à >99.9% dans sa forme pure 80 € /25kg
 - Sous-produits de combustion, ammoniacque de synthèse....
- Déjà en cours d'adoption dans une gamme de procédé commerciaux
- Non-toxique et propriétés bien comprises
 - asphyxiant à concentration élevée
- Facilement récupéré et recyclé, et peut être éliminé sans augmentation nette globale de CO₂
 - Isolement des produits par simple évaporation à sec
- Pas d'effluent à gérer
- Potentiel pour la transformation des produits : extraction, la formation de particules, de chromatographie etc.

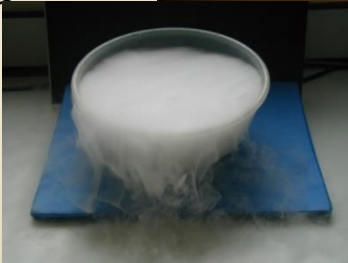
Diagramme de phase du CO₂ pur



© Monterey Bay Aquarium Research Institute

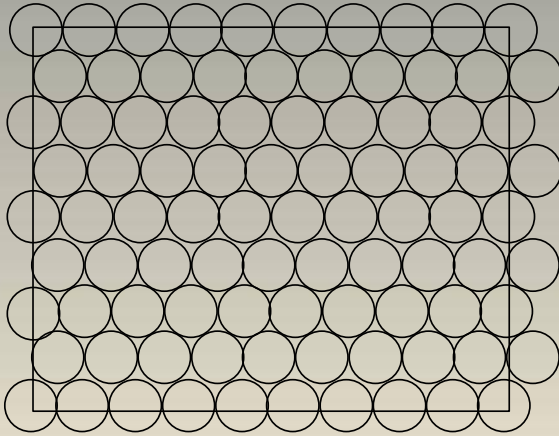


FLUIDE SUPERCRITIQUE

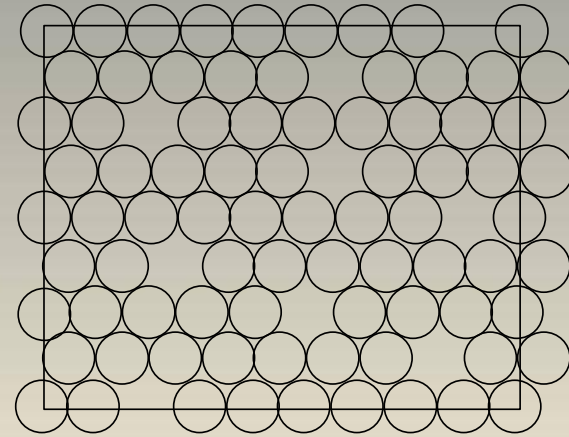


Les fluides super-critiques SCFs

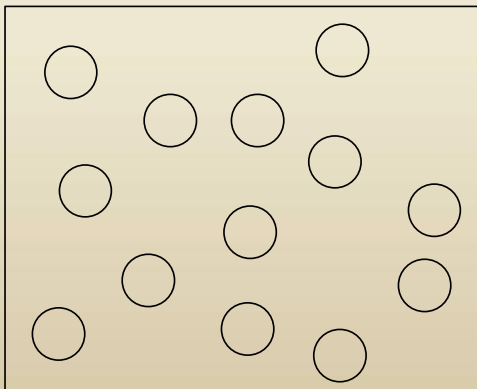
Se situent entre les liquides et les gaz



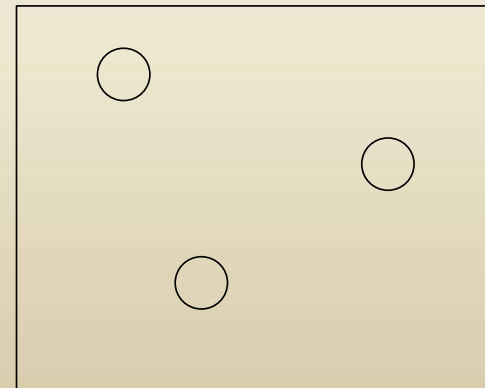
Solide



Liquide



Fluide super-critique



Gaz

Le CO₂ super-critique: Avantages

- **Compressibilité élevée**
 - Modification importante des propriétés de solvant grâce à un changement relativement faible de pression - gamme infinie de propriétés de solvant disponible
 - Possibilité de modification afin privilégier une voie de réaction particulière simplement en optimisant la température ou la pression
- **De petites quantités de co-solvants peuvent en outre modifier ses propriétés de solvant**
- **Les taux de diffusion élevés offrent un potentiel pour l'augmentation des vitesses de réaction**
- **Potentiel pour procédés de catalyse homogène**
 - Assure une solubilité élevée des gaz légers, de certains catalyseurs et substrats; rassemble tous les réactifs dans une seule phase homogène
- **Inerte à l'oxydation; résistant à la réduction**
 - Excellent milieu pour les réactions d'oxydo-réduction

Le CO₂ super-critique: Inconvénients

- **Pressions modérées requises**

- Appareil standard HPLC utilisé au laboratoire, réacteurs en inox disponibles commercialement
- Peut être onéreux à grande échelle

- **Peu solvatant**

- Relativement non-polaire → utilisation de co-solvants (MeOH, MeCN, THF, toluène)
- Simple modification de réactifs pour améliorer la solubilité

- **Considérations énergétiques**

- Compression du CO₂ nécessite de l'énergie
- Consommation en énergie réduite décompression minimale et recyclage

- **Réagit en la présence de bons nucléophiles**

- Souvent réversible, peut être exploité en synthèse

Extractions utilisant le scCO₂

- Largement utilisé pour la décaféination naturelle du café et du thé ; en alternative à l'utilisation de CH₂Cl₂
- Extraction du houblon pour le brassage de la bière
- Nombreux autres procédés d'extraction
 - Utilisation fréquente de CO₂ liquide plutôt que super-critique
 - épices
 - Huiles essentielles et parfums
- Produit isolé par simple évaporation à sec
- Pas de résidus de solvant ou d'effluent

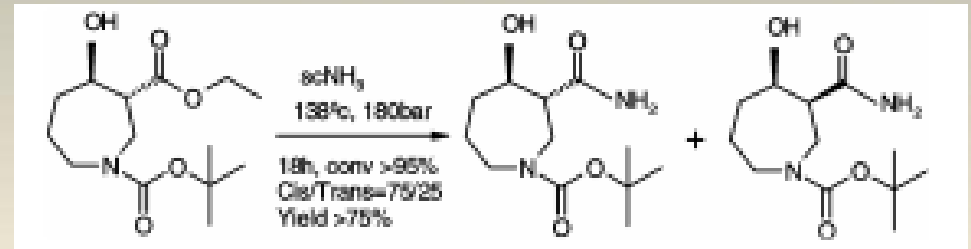
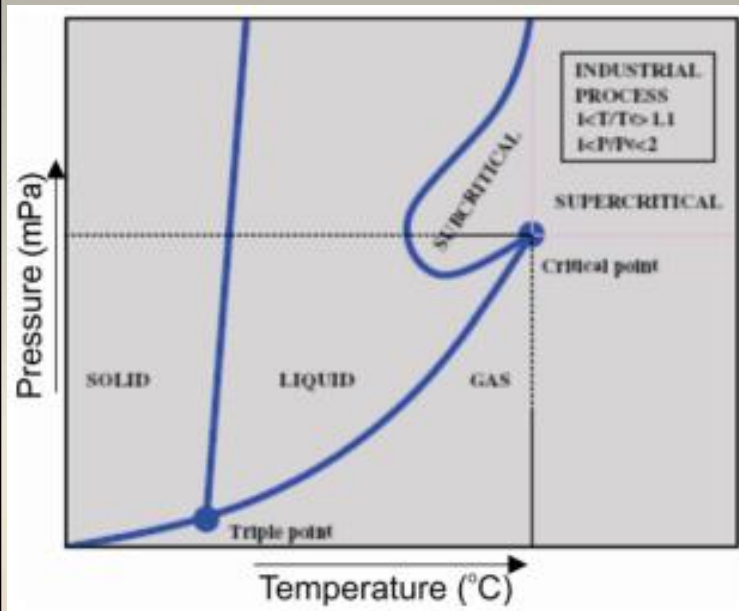


SFC's: Synthèse de produits pharmaceutiques ou d'intermédiaires chiraux utilisant le $scCO_2$ ou scN_2O

- Laboratoires Hoffmann-La Roche (HLR)

Aminolyse d'esters organiques dans l'ammoniaque liquide → séparation difficile du produit de la réaction

Utilisation $scNH_3$ simplifie le procédé en éliminant l'étape de séparation



Synthèse du D, L- α -tocopherol à partir de la triméthyl hydroquinone et de l'isophytol donne résultats aussi satisfaisants dans $scCO_2$ que dans scN_2O

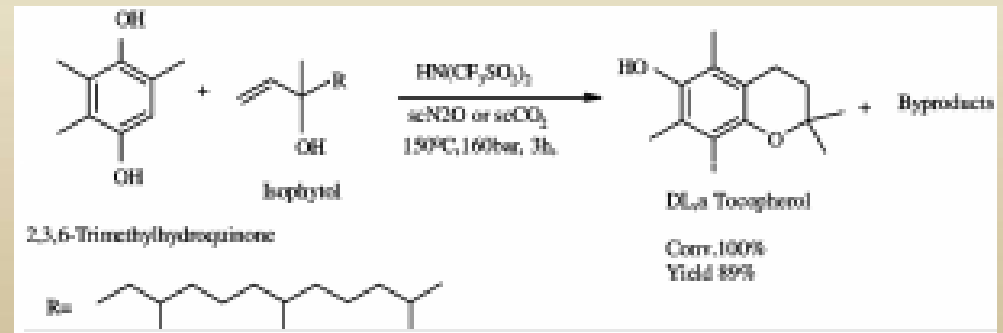


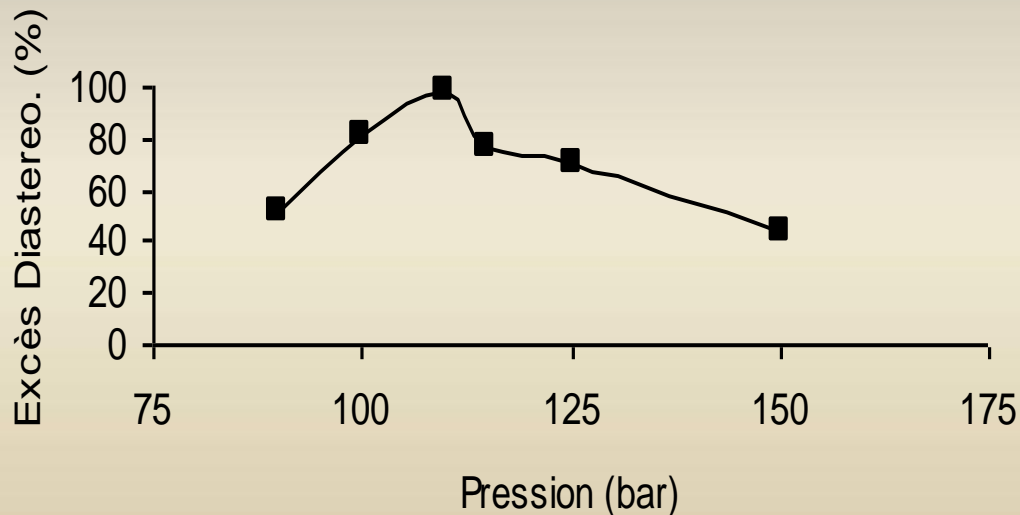
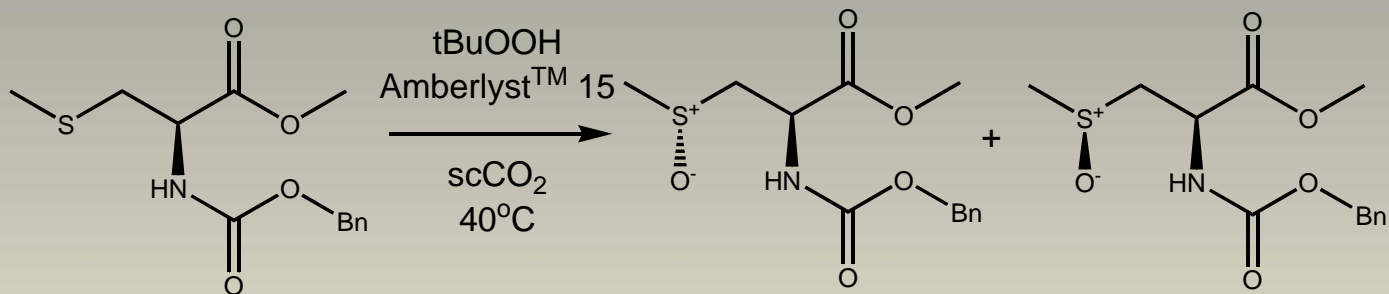
Diagramme de phase typique d'un fluide compressible

$scCO_2$: 74 b, 31,1°C

scN_2O : 72,45 b, 36,4°C

Le scCO₂: Oxydation diastéréosélective du soufre

- Par modification de la densité, la sélectivité atteint un maximum de d.e. >95%
- Pas de d.e. observé dans un solvant conventionnel



Pas de diastéréosélectivité observée dans un solvant conventionnel!

Densité optimale de 0,7g/mL

Catalyse et chimie verte

Catalyseur, substance qui accélère une réaction sans être consommé par la réaction

Synthèses optimisées

- ↓ du nombre d'étapes → plus rapides
- ↓ du nombre et de la quantité de réactifs
- ↓ du nombre de traitements nécessaires
- ↓ de la consommation en énergie

Trois prix Nobel ont récemment récompensé des travaux dans le domaine de la **catalyse**

2001 : William S. Knowles and Ryoji Noyori "*for their work on chirally catalysed hydrogenation reactions*", K. Barry Sharpless "*for his work on chirally catalysed oxidation reactions*".

2005 : Yves Chauvin, Robert H. Grubbs and Richard R. Schrock "*for the development of the metathesis method in organic synthesis*".

Métathèse d'oléfine décrite par le comité Nobel comme **“un pas en avant vers une chimie verte, plus respectueuse de l'environnement”**.

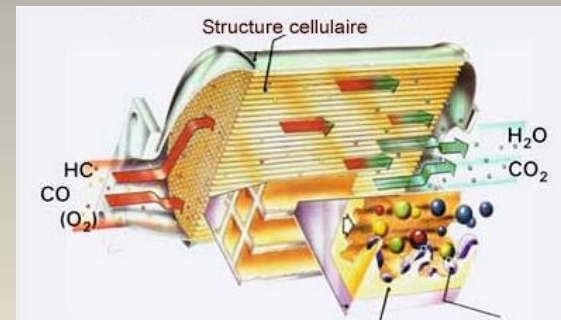
2010 : Richard F. Heck, Ei-ichi Negishi, Akira Suzuki "*for palladium-catalyzed cross couplings in organic synthesis*".

Catalyse et chimie verte

Catalyse hétérogène : catalyse de contact ou de surface dans une phase différente du milieu réactionnel → **catalyseur** solide et réactifs gazeux ou liquides

Pot catalytique

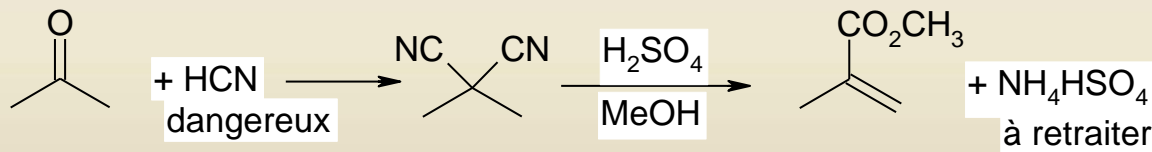
Catalyse homogène : catalyseur dans la même phase que les réactifs (souvent liquides) → réactions rapides et hautement sélectives, applications en chimie fine



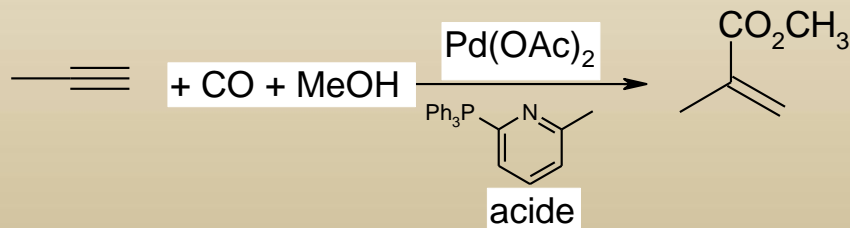
Céramique monolithique
Métaux précieux

Voies d'accès au méthacrylate de méthyle

Ancienne voie de synthèse



Nouvelle voie de synthèse



Catalyse et chimie verte

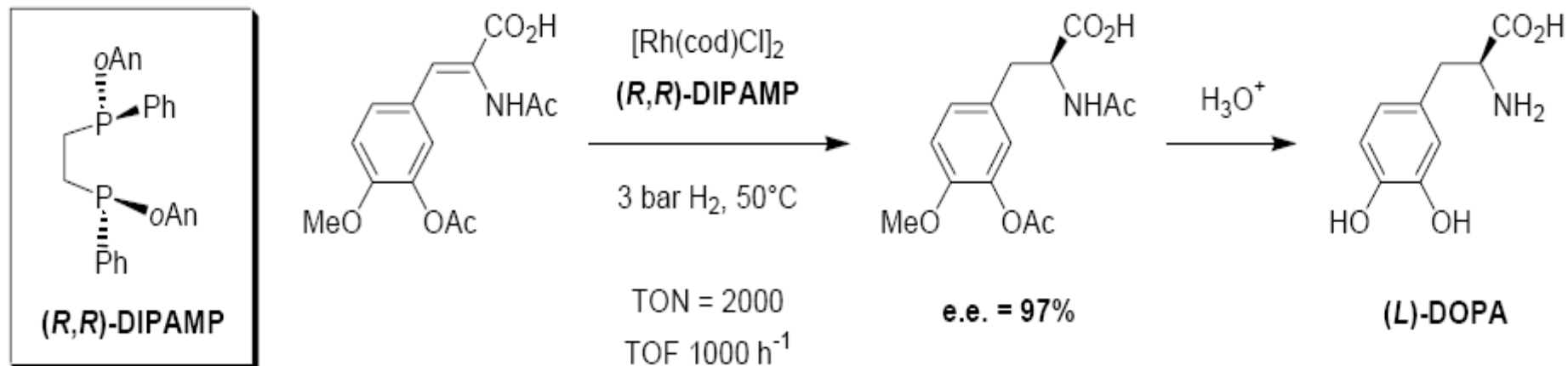
Catalyse asymétrique : production de composés énantiomériquement purs
Principales applications dans l'industrie pharmaceutique et celle des parfums



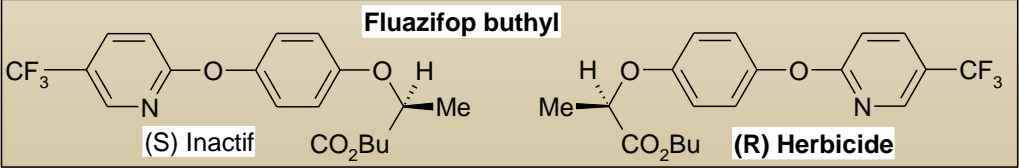
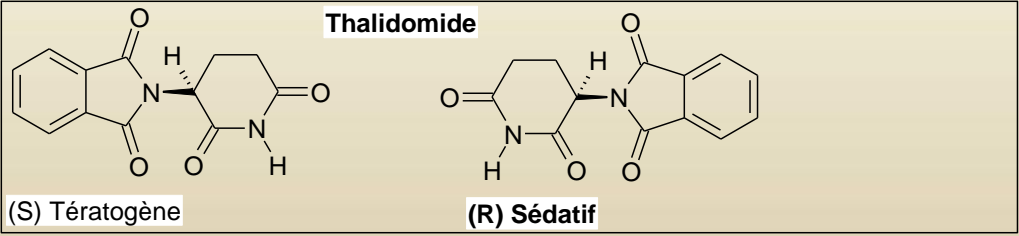
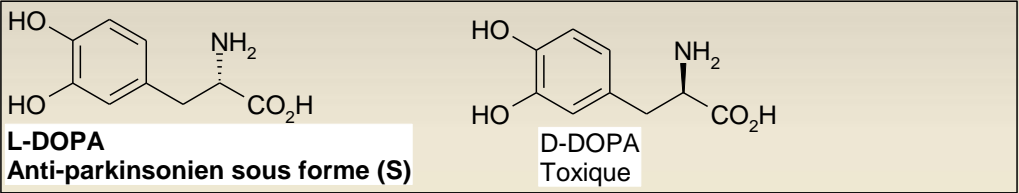
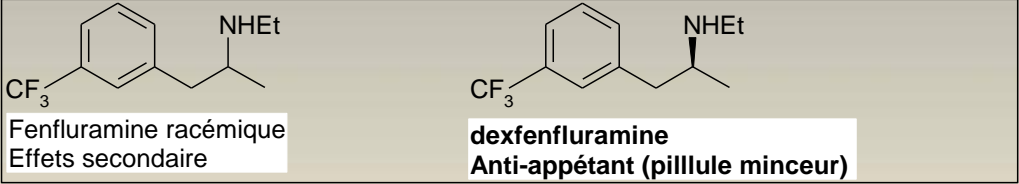
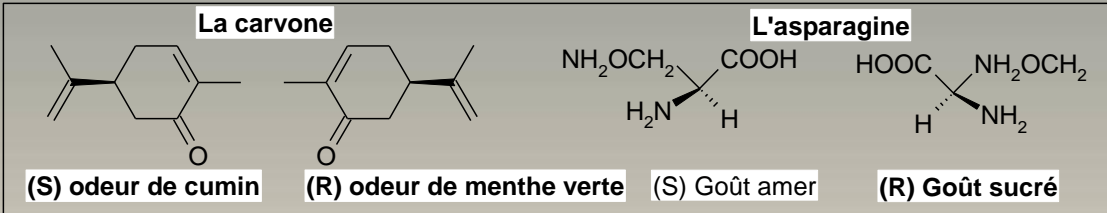
William Knowles

Synthèse du (L)-DOPA, ou (L)-m,p-dihydroxyphénylalanine :

- Antiparkinsonien développé par société Monsanto depuis 1974
- Une étape clé de la synthèse → hydrogénation énantiosélective d'une oléfine fonctionnalisée à l'aide d'un complexe de rhodium associé à la (R,R)-DIPAMP



Catalyse et chimie verte - Développement des chirotechnologies



p. o. ≥ 99,5%

Biocatalyse et chimie verte

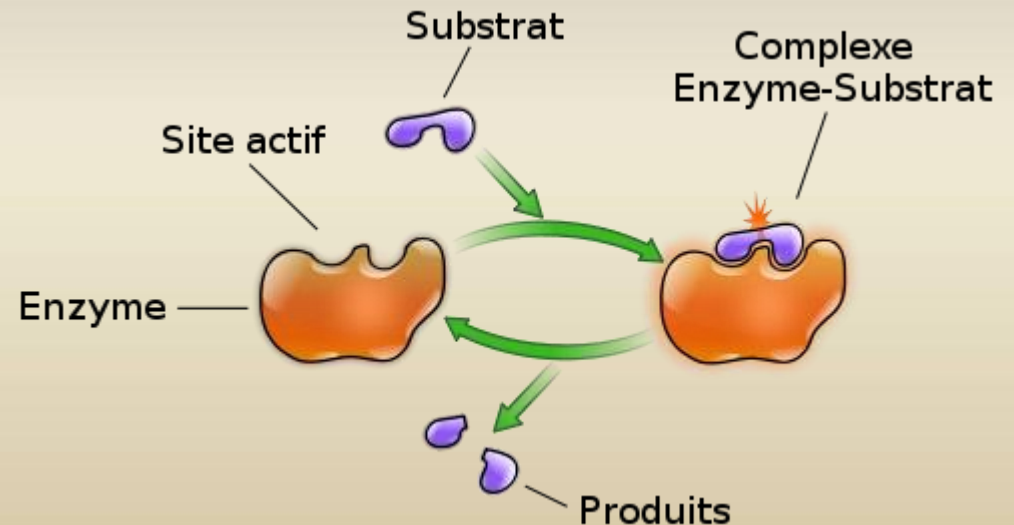
La biocatalyse : utilisation de catalyseurs naturels ou génétiquement modifiés (enzymes) pour effectuer des transformations chimiques sur des composés organiques. Enzymes isolées ou cellules entières.

Une enzyme est une protéine qui joue un rôle de catalyseur biologique (ou biocatalyseur)



Purine nucléoside phosphorylase

Mécanisme d'action d'une enzyme



Biocatalyse et chimie verte

Enzymes communément utilisées en synthèse organique

Esterases, lipases

hydrolyse / formation d'ester

Amidases (protéases, acylases)

hydrolyse / formation d'amide

Déhydrogénases

redox d'alcools et de cétones

Oxydases (mono- dioxygénases)

oxydations

Péroxydases

oxydations, peroxydations

Kinases

phosphorylations (ATP-dépendant)

Aldolases, transcétolases

aldolisation (C-C)

Glycosidases, glycosyltransférases

formation de liaisons glycosidiques

Phosphorylases, phosphatases

formation / hydrolyse de phosphates

Sulfotransférases

formation d'ester de sulfate

Transaminases

synthèse d'amino-acides (C-N)

Hydrolases

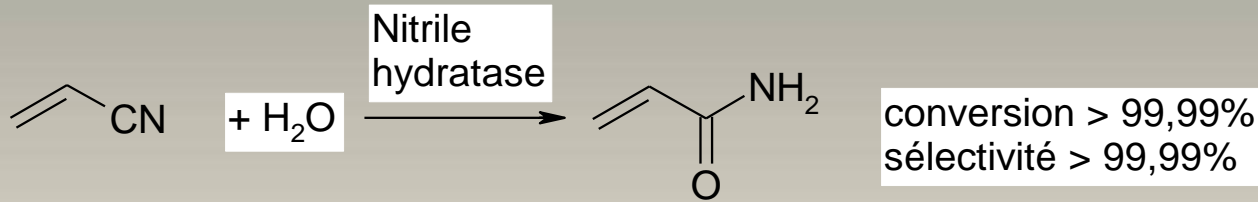
hydrolyse

Isomérases, lipases, hydratases

isomérisation, addition, élimination

Biocatalyse et chimie verte

Procédé biocatalytique de production de l'acrylamide : MITSUBISHI



- 2006 : 100000 tonnes par an
- Plus simple que le procédé chimique au Cu
- Immobilisation de cellules entières de *Rhodococcus rhodocrous* J1 hydratase (EC. 4.2.1.84)
- Conditions plus douces (5°C)
- Pas de nécessité d'inhibiteur de polymérisation
- Productivité améliorée (> 400 g/L⁻¹ h⁻¹)
- Produit de meilleure qualité

Matières premières renouvelables

Ress

Actue

→ co

→ 90

Dema

→ Ma

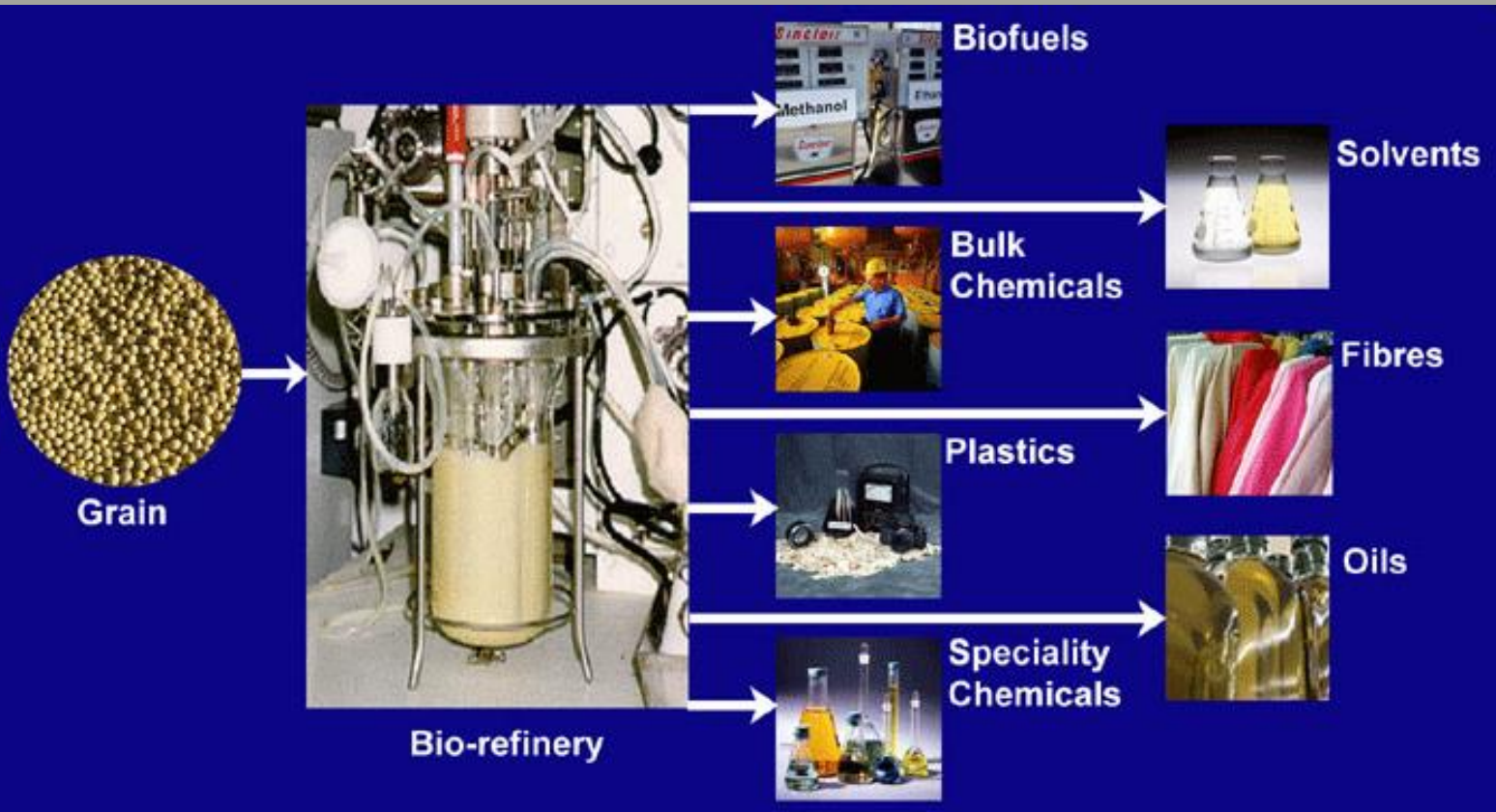
Biom

→ res

→ Iss

→ Inc

déche



industrielle

s, les

→ adaptée à la production d'une gamme diversifiée de produits chimiques et de matières premières industrielles

Matières premières renouvelables

Majeure partie de la biomasse provient de plantes vertes :

→ utilis

→ Carbo

→

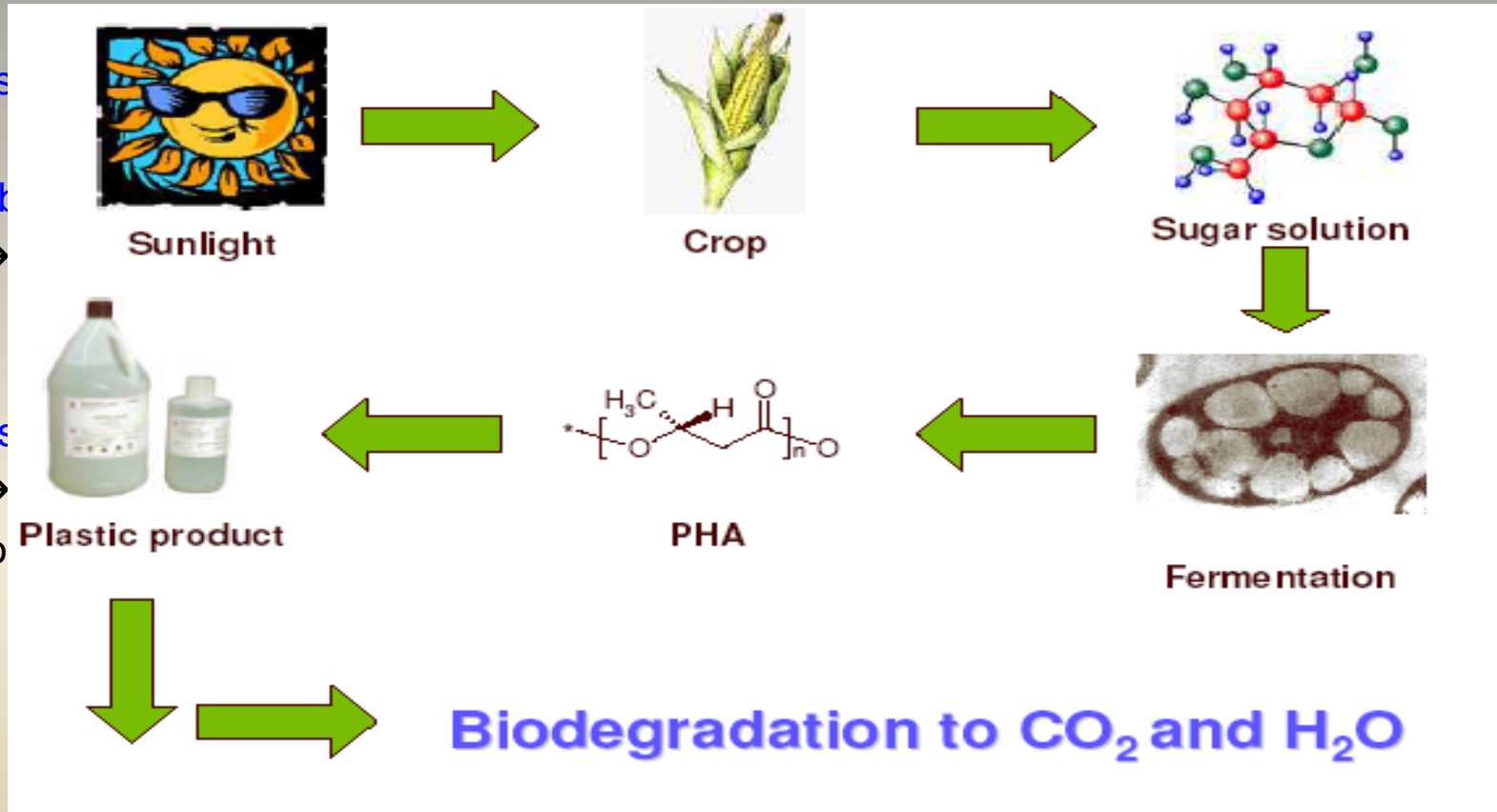
→ Les
cellulos

→

fo

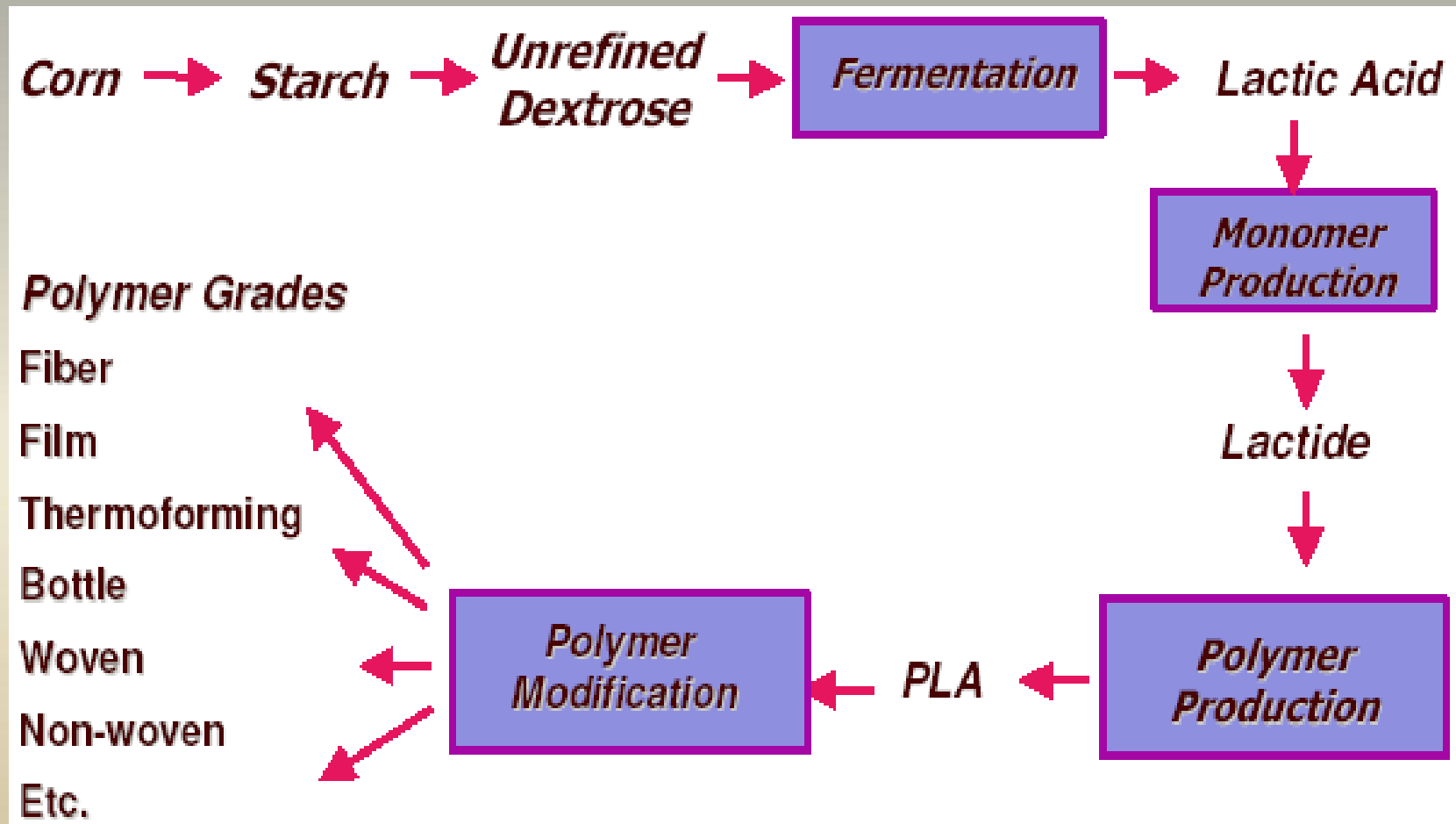
de

bone



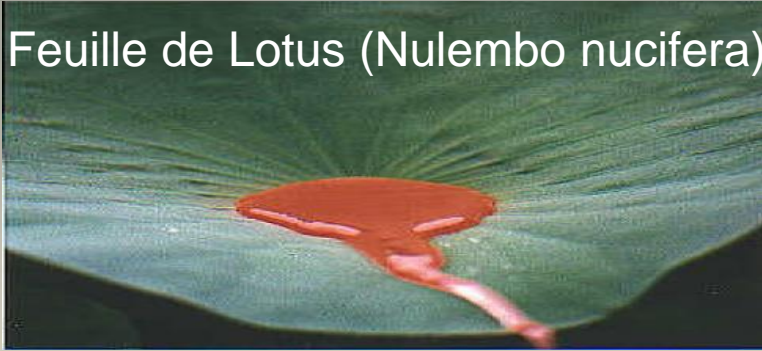
Matières premières renouvelables

Acide polylactique (PLA) pour la production de plastiques :



Biomimétisme – l'effet lotus

Feuille de Lotus (*Nelumbo nucifera*)



L'effet lotus est un phénomène de superhydrophobie causé par une rugosité nanométrique.

En s'écoulant les gouttes d'eau emportent poussières et particules

Propriété auto-nettoyante :

- découverte dans les années 1970
- application aux produits biomimétiques au milieu des années 1990

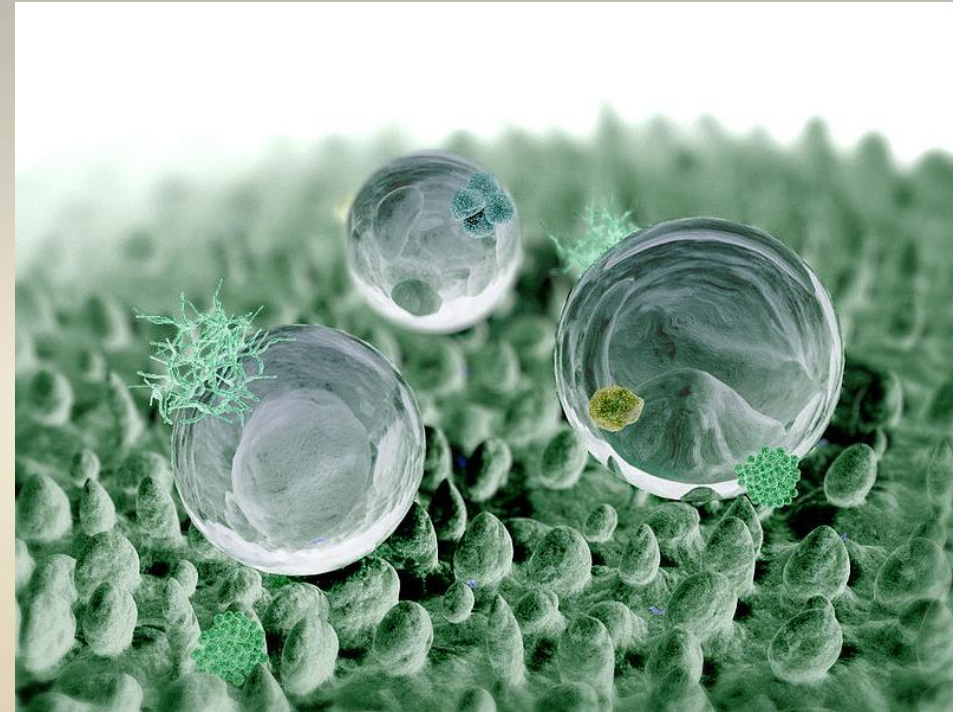
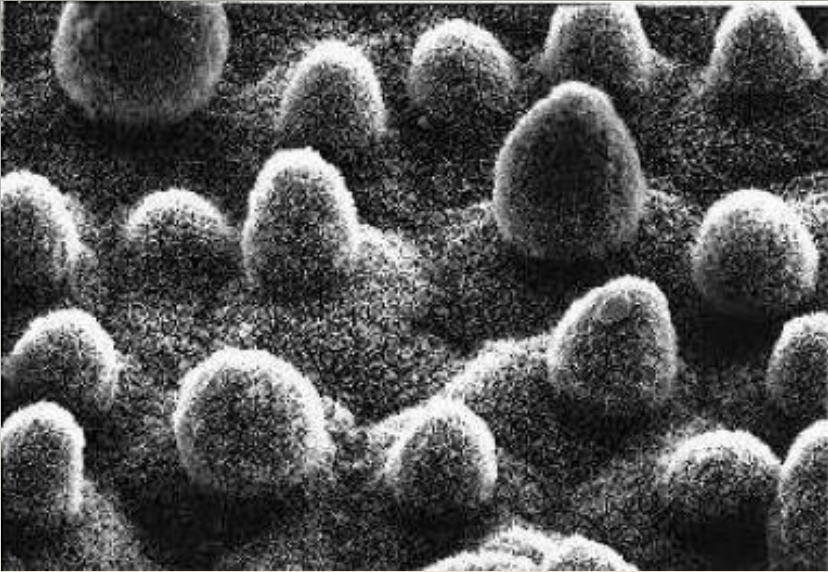


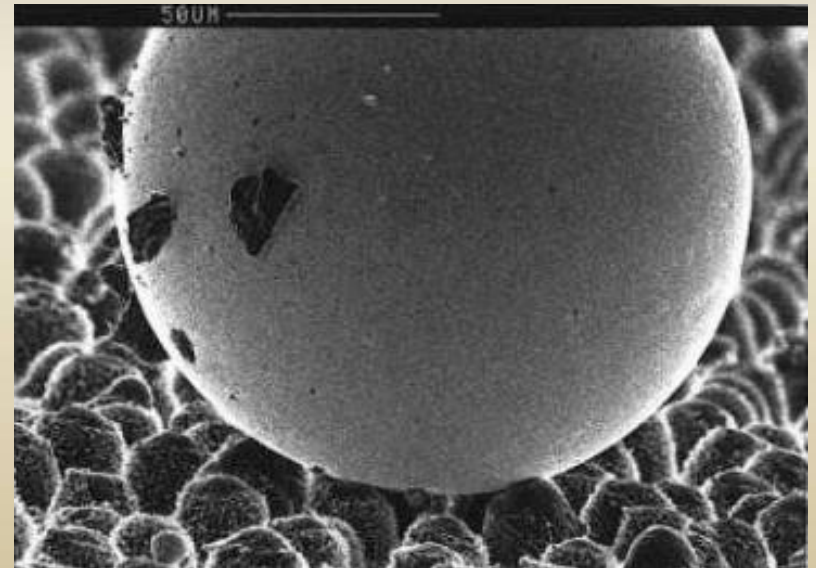
Image générée par ordinateur de l'effet lotus avec deux gouttes d'eau reposant sur les microstructures (copyright William Thielicke, Bremen)

Biomimétisme – l'effet lotus



L'effet lotus est basé sur la rugosité de surface par une différence de microstructure en association avec les propriétés hydrophobes de surface

L'adhésion de l'eau tout comme celle des particules y est extrêmement réduite

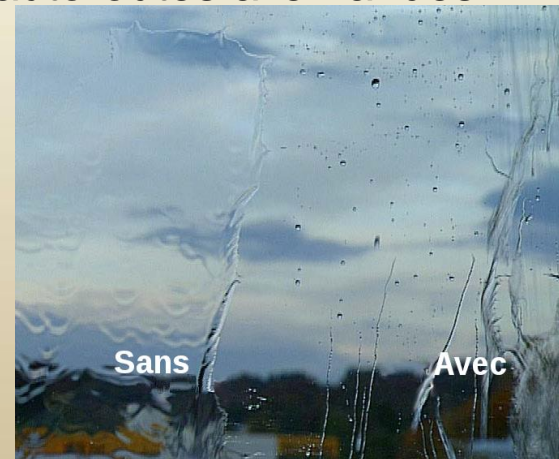


Biomimétisme – l'effet lotus: Utilisation industrielle

- Le premier produit commercialisé en 1999 : peinture auto-nettoyante pour façades Lotusan®
 - Actuellement environ 50 000 bâtiments de par le monde ont été enduits de “revêtements-Lotus”.



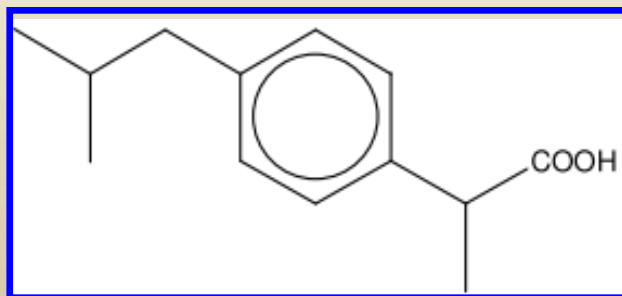
- Verres auto-nettoyants basés sur le principe « lotus » (Ferro GmbH) : installés dans les capteurs optiques situés aux péage des autoroutes allemandes



Chimie verte et industrie

Cas de l'ibuprofène

- Marché britannique des analgésiques : £ 300 millions (€ 350 millions) par an
- Au Royaume-Uni, tous ces médicaments sont formulés à partir de quatre ingrédients actifs seulement - l'aspirine, le paracétamol, la codéine et l'ibuprofène
- Peuvent être vendus séparément sous leur propre nom, comme un produit de marque (Aspro, Panadol, Nurofen, etc), ou comme préparations combinées contenant deux ou plusieurs de ces ingrédients (Veganin contenant de l'aspirine, de la codéine et du paracétamol ou Claradol contenant de la codéine et du paracétamol par exemple)
- L'**ibuprofène** est le plus récent de cette liste. Il a été breveté par l'entreprise Boots dans les années 1960 et est devenu disponible sans ordonnance au Royaume-Uni à la mi-1980

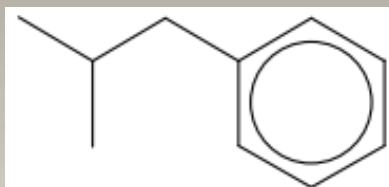


Ibuprofène

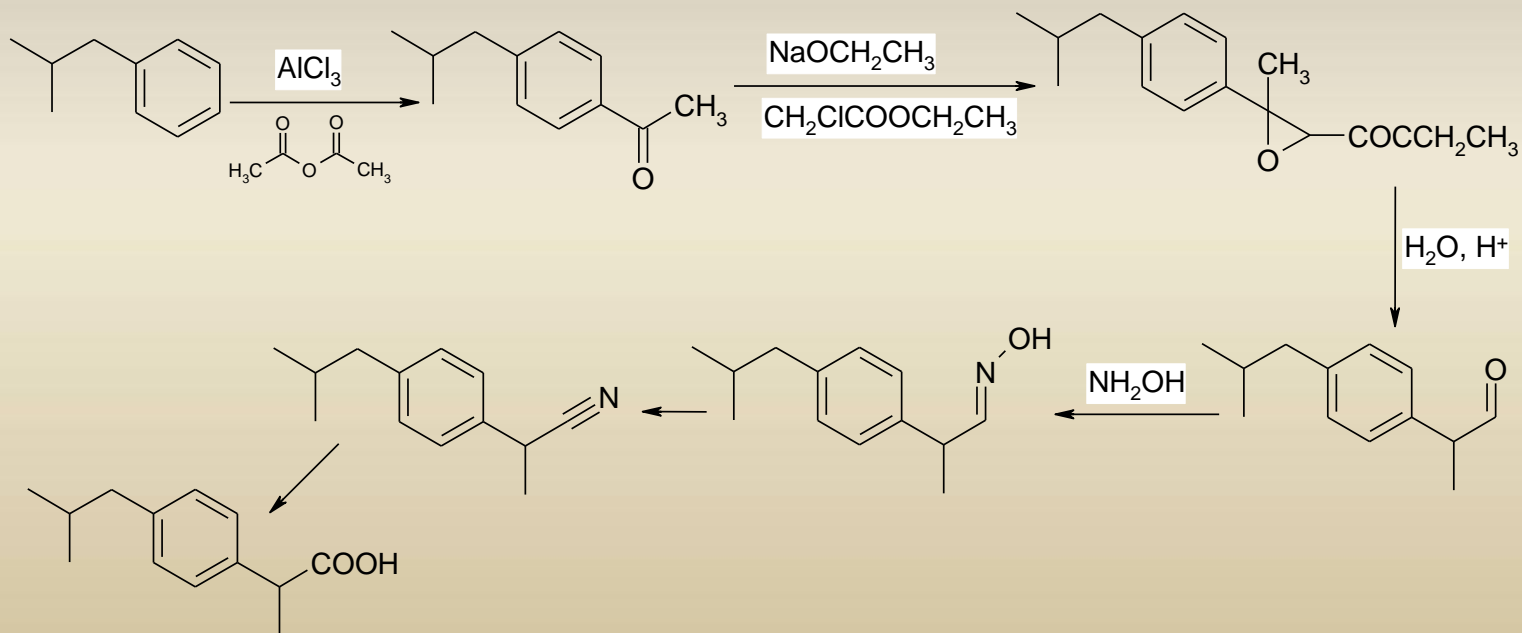
Chimie verte et industrie

La synthèse de Boots

La méthode brevetée débute avec le **2-méthylpropylbenzène**



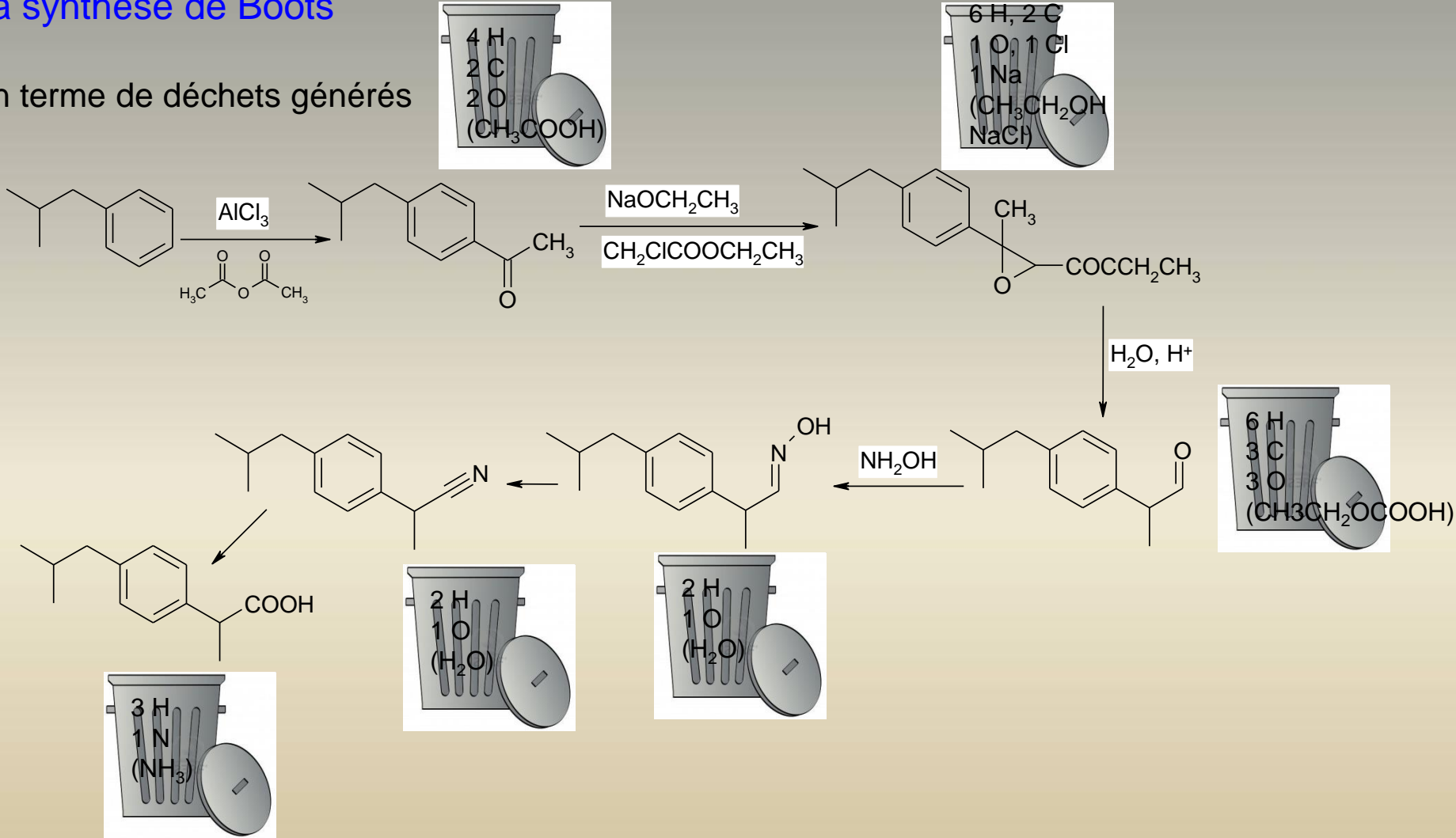
La synthèse de Boots met en jeu 6 étapes et son rendement global est faible



Chimie verte et industrie

La synthèse de Boots

En terme de déchets générés



Chimie verte et industrie

La synthèse de Boots

En termes d'économie d'atomes

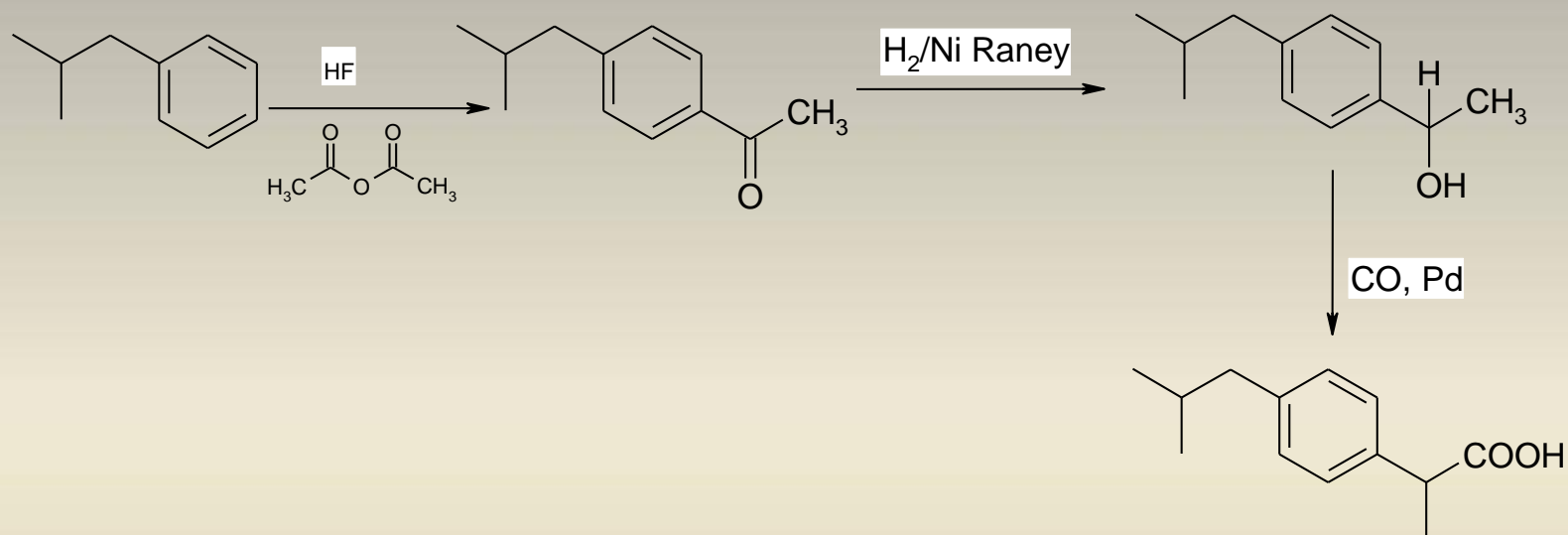
Reagent		Used in ibuprofen		Unused in ibuprofen	
Formula	M _r	Formula	M _r	Formula	M _r
C ₁₀ H ₁₄	134	C ₁₀ H ₁₃	133	H	1
C ₄ H ₆ O ₃	102	C ₂ H ₃	27	C ₂ H ₃ O ₃	75
C ₄ H ₇ ClO ₂	122.5	CH	13	C ₃ H ₆ ClO ₂	109.5
C ₂ H ₅ ONa	68		0	C ₂ H ₅ ONa	68
H ₃ O	19		0	H ₃ O	19
NH ₃ O	33		0	NH ₃ O	33
H ₄ O ₂	36	HO ₂	33	H ₃	3
Total		Ibuprofen		Waste products	
C ₂₀ H ₄₂ NO ₁₀ ClNa	514.5	C ₁₃ H ₁₈ O ₂	206	C ₇ H ₂₄ NO ₈ ClNa	308.5

Economie d'atomes : $(206 / 514,5) \times 100 = 40\%$

Plus de la moitié de la matière engagée dans la synthèse se retrouve dans les déchets

Chimie verte et industrie

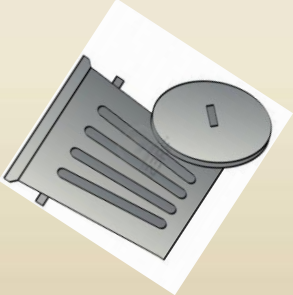
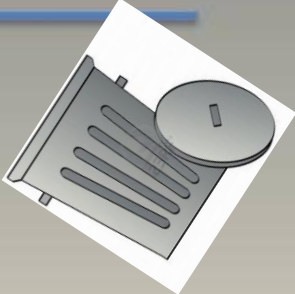
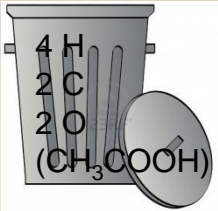
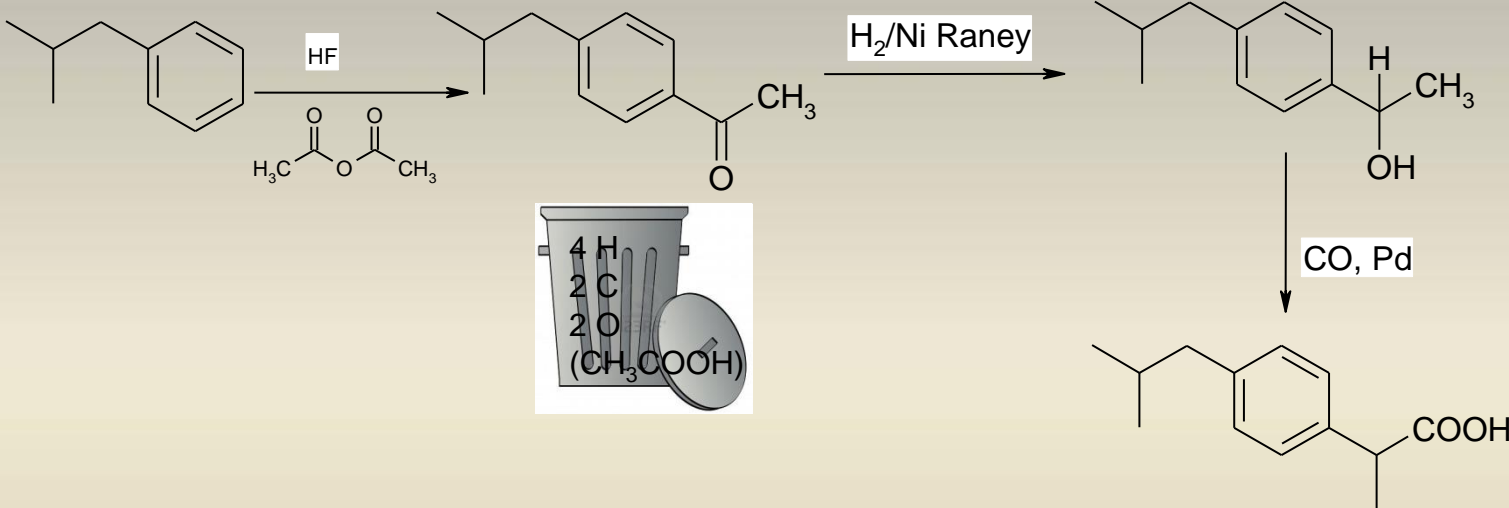
La synthèse verte de l'ibuprofène (BHC) ne met en jeu que trois étapes



Chimie verte et industrie

La synthèse « verte » de l'ibuprofène (BHC)

En terme de déchets générés



Chimie verte et industrie

La synthèse verte de l'ibuprofène (BHC)

En terme d'économie d'atomes

Reagent		Used in ibuprofen		Unused in ibuprofen	
Formula	M _r	Formula	M _r	Formula	M _r
C ₁₀ H ₁₄	134	C ₁₀ H ₁₃	133	H	1
C ₄ H ₆ O ₃	102	C ₂ H ₃ O	43	C ₂ H ₃ O ₂	59
H ₂	2	H ₂	2		0
CO	28	CO	0		0
Total		Ibuprofen		Waste products	
C ₁₅ H ₂₂ O ₄	266	C ₁₃ H ₁₈ O ₂	206	C ₂ H ₄ O ₂	60

Economie d'atomes : $(206 / 266) \times 100 = 77,5\%$

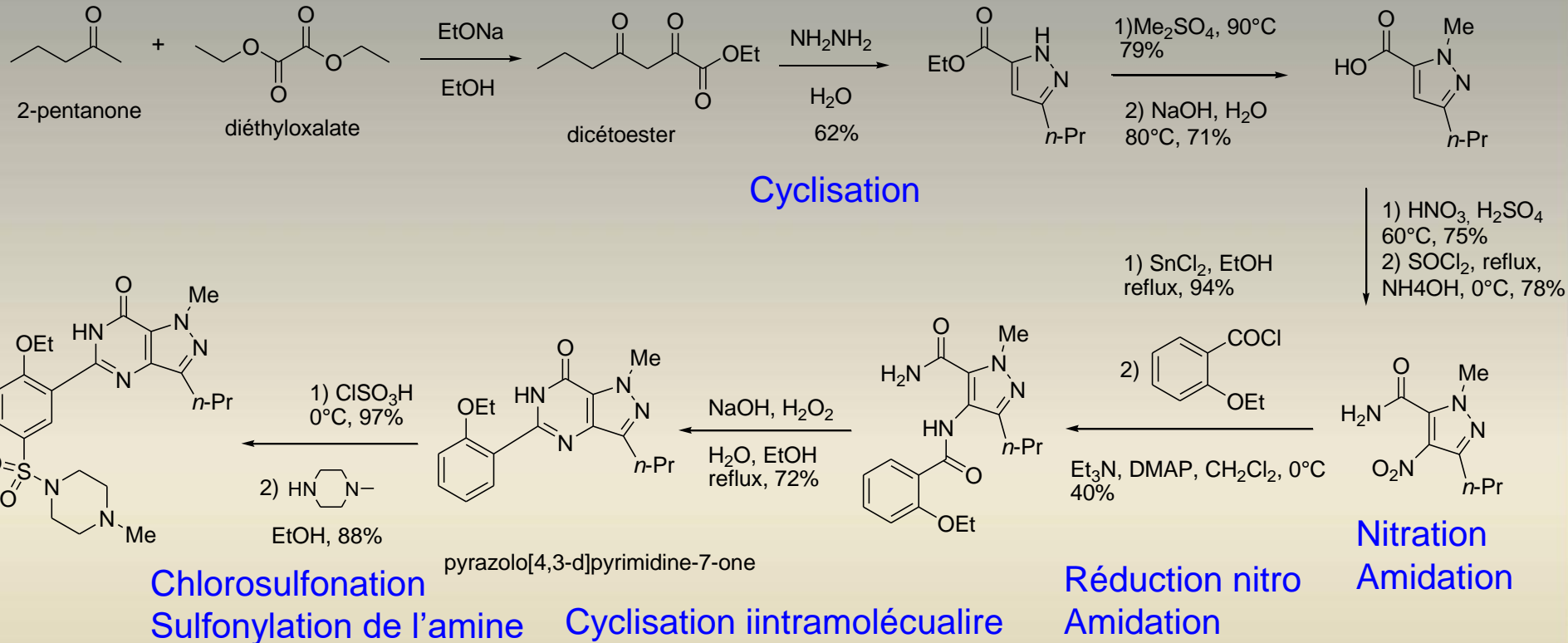
Presque le double de la synthèse de Boots!!!

Avantages économiques de la synthèse BHC de l'ibuprofène

- Gros débit et rendement global élevé (en trois étapes contre cinq étapes)
- Economie d'atome élevée (moins de matières premières mises en jeu)
- Moins de substances auxiliaires (solvants, agents de séparation)
- Moins de déchets (coûts d'élimination plus faibles)

Synthèse du Sildenafil (VIAGRA®): Développement chimique d'une voie commerciale

voie classique



11 étapes : rendement global à partir de la 2-pentanone = 4,2%



Préparation de lots pour le développement clinique

Synthèse du Sildenafil (VIAGRA®): Développement chimique d'une voie commerciale

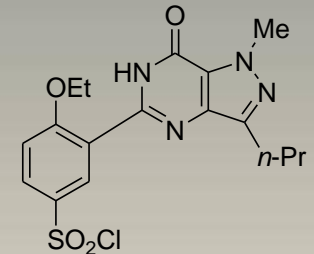
Critères de développement et de commercialisation

Sécurité	Procédé Exposition à des substances nocives	Explosions ou exothermie, menace pour le travailleurs et l'installation Agents cancérigène... menace pour le travailleur
Environnement	Volume des déchets Substances nocives	Type et quantité de solvants Composés toxiques et destructeur (ozone)
Juridique	Respect de la propriété intellectuelle Respect de la réglementation sur l'utilisation des réactifs et intermédiaires	Intermédiaires clés brevetés NONS (notification of new substance, législation EU)
Economique	Estimation des coûts d'investissement	Synthèse longue et chère Coût élevé du procédé
Règlementation	Contrôle des paramètres de qualité Contrôle des paramètres physico-chimiques	Réactions non-sélectives Intermédiaires instables
Capacité de production	Disponibilité des matières premières Site de production adapté (échelle de temps)	Voie de synthèse longue Haute dilution Produits naturels rares

Synthèse du Sildenafil (VIAGRA®): Développement chimique d'une voie commerciale

Inconvénients de la voie « chimie médicinale »

- ☹ voie de synthèse linéaire
- ☹ réactifs toxiques ou dangereux (SnCl_2 , H_2O_2 , ClSO_3H , SOCl_2)
- ☹ intermédiaires de synthèse toxiques
- ☹ traitement de la réaction de chlorosulfonation (déchets aqueux)
- ☹ volume de solvants volatiles élevé (réaction, chromatographie, recristallisation)



optimisation de la voie « chimie médicinale »

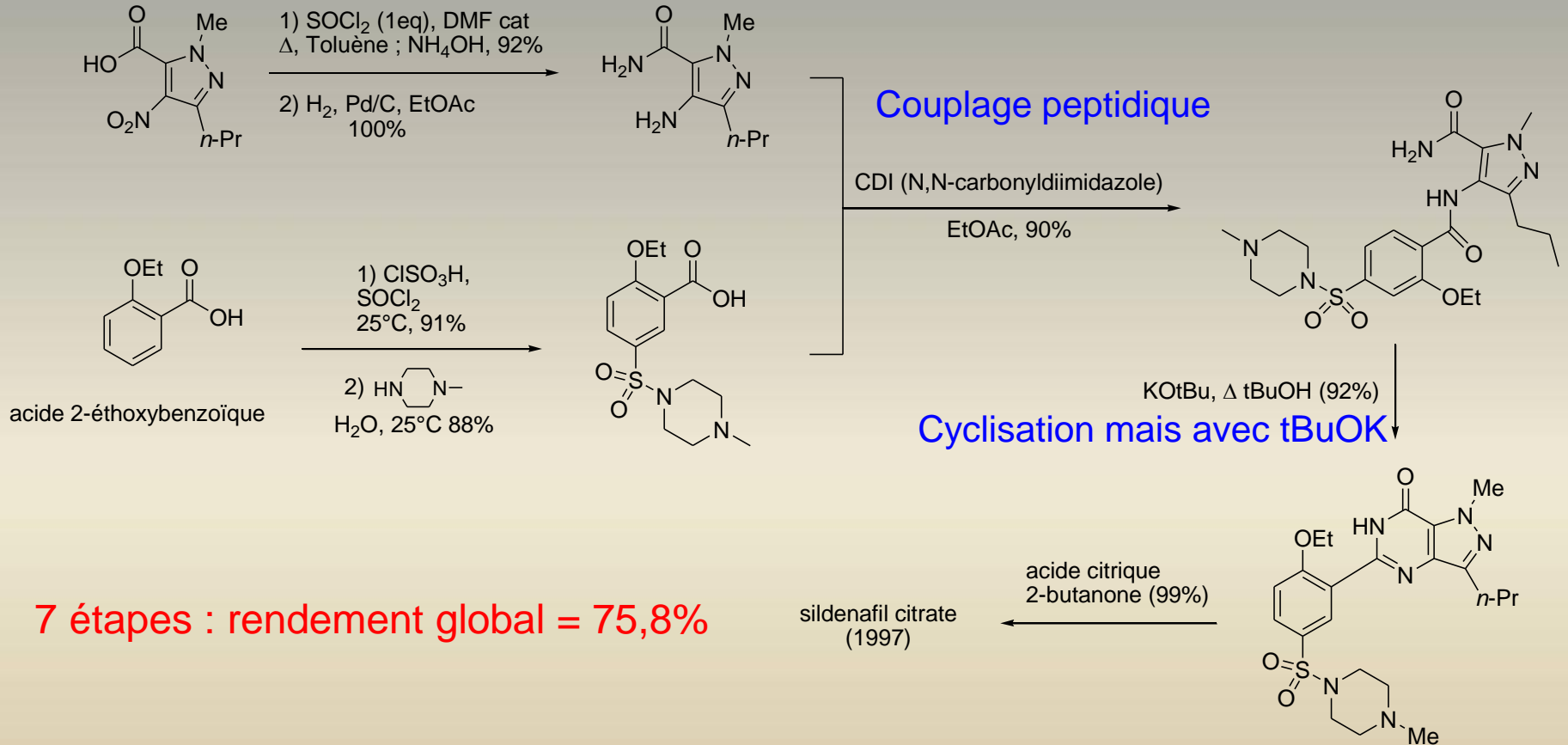
- ☺ Voie de synthèse convergente
- ☺ remplacement de SnCl_2
- ☺ utilisation de SOCl_2 en stoechiométrie
- ☺ élimination de H_2O_2 (étape de cyclisation au *t*BuOK dans *t*BuOH)
- ☺ remplacement des solvants volatiles/diminution des volumes

Toluène
(recyclé)

Acétate d'éthyle
(hydrogénation, couplage peptidique)

Synthèse du Sildenafil (VIAGRA®): Développement chimique d'une voie commerciale

Voie de synthèse commerciale

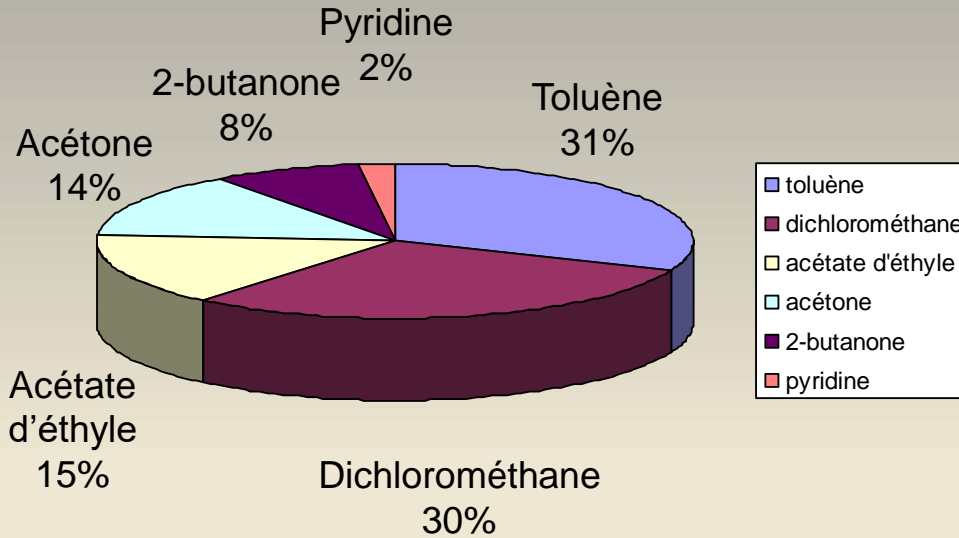


Acide citrique car le sildenafil est vendu sous forme de sel de citrate pour des raisons de biodistribution (solubilité en milieu physiologique).

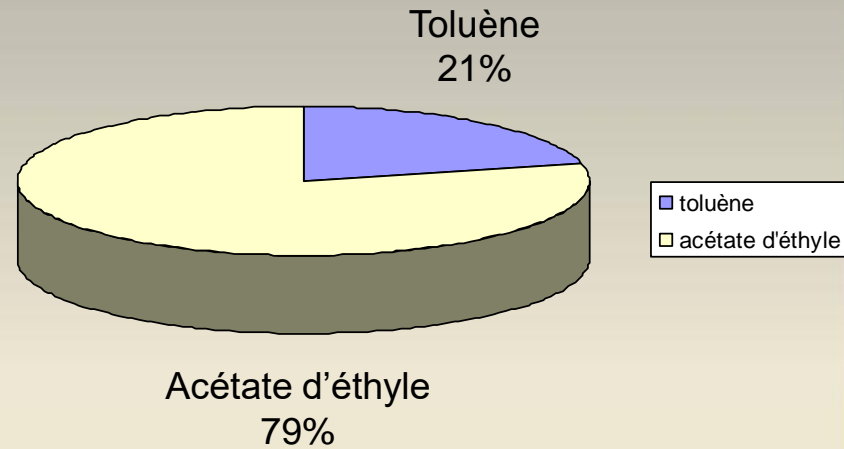
Synthèse du Sildenafil (VIAGRA®): Développement chimique d'une voie commerciale

Réponse environnementale

Voie med. Chem.
(après optimisation standard)



Voie commerciale



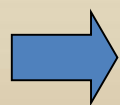
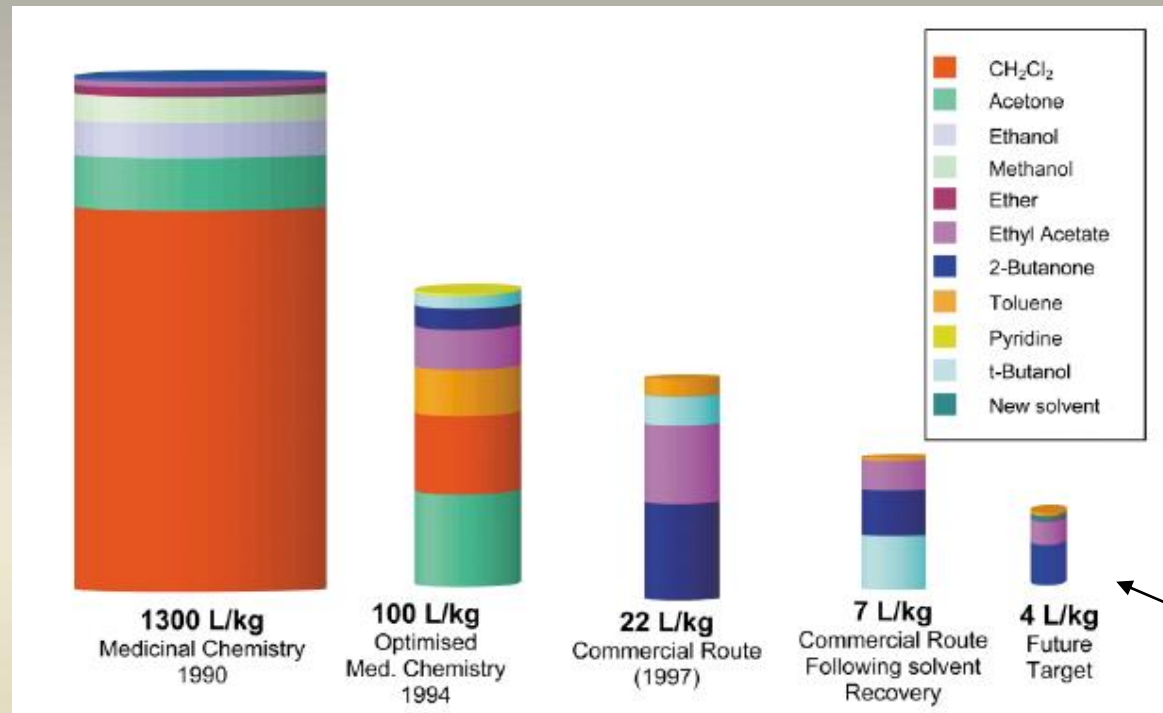
Toluène	39 000 L
dichlorométhane	37 000 L
Acétate d'éthyle	19 000 L
Acétone	18 000 L
2-butanone	10 000 L
Pyridine	2 000 L
	<hr/>
	125 000 L

Acétate d'éthyle	10 700 L
Toluène	2 800 L
	<hr/>
	13 500 L

Pour 1 t de viagra®

Synthèse du Sildenafil (VIAGRA®): Développement chimique d'une voie commerciale

Réponse environnementale

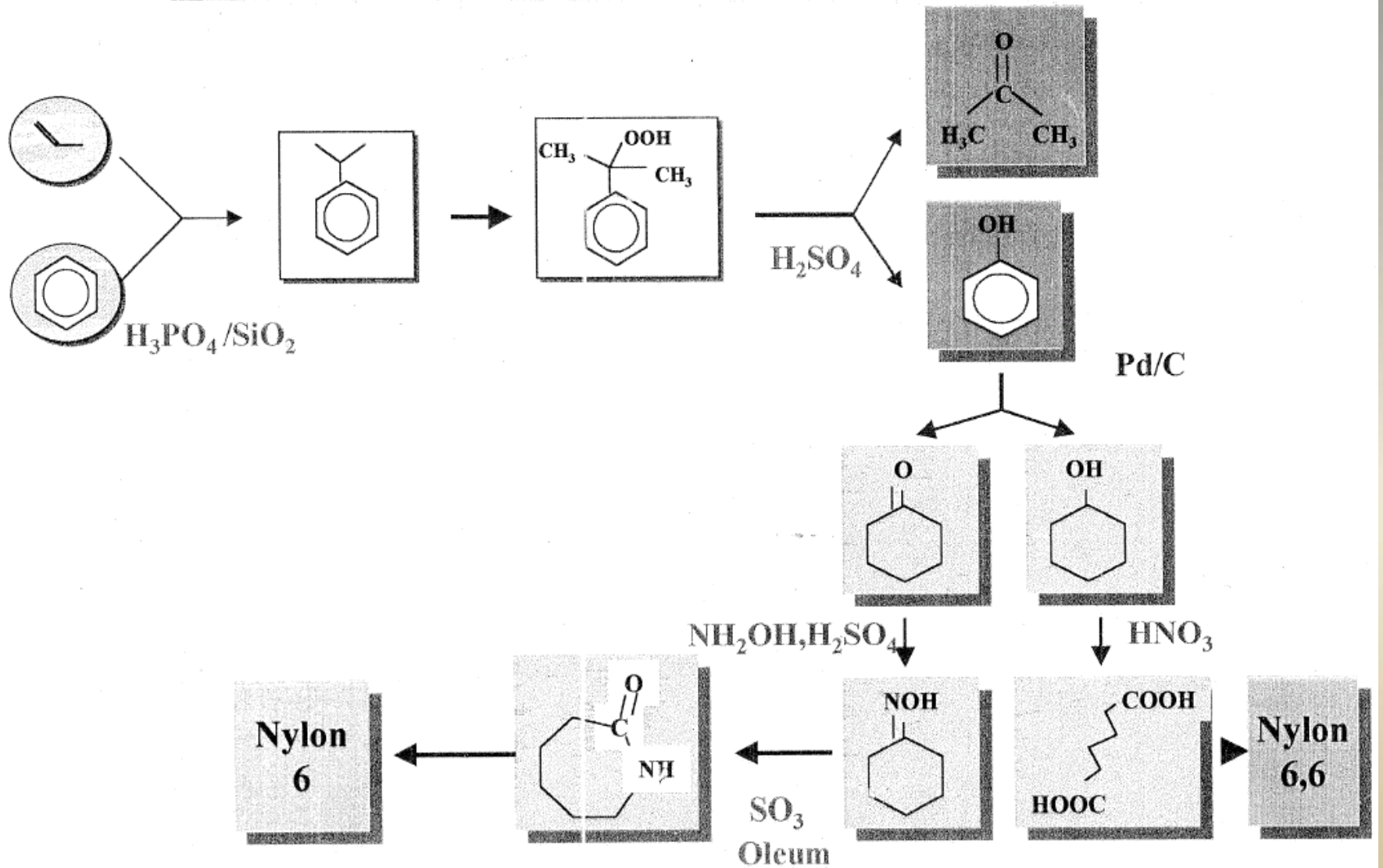


Élimination totale des solvants chlorés

Élimination totale des solvants volatiles (Et₂O, CH₂Cl₂, MeOH, EtOH, acétone)

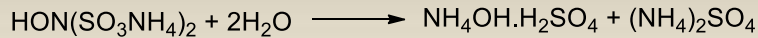
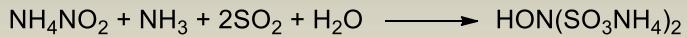
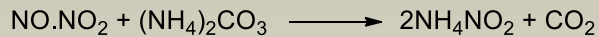
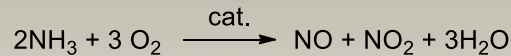
Futurs développement : remplacement du *t*-butanol

Synthèse « originale » du Nylon 6,6



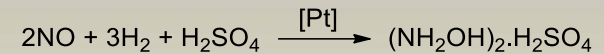
Préparation de l'hydroxylamine

Procédé Raschig



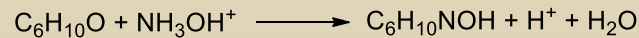
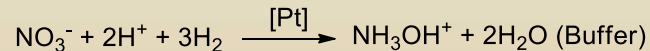
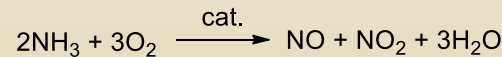
~2.8 kg (NH₄)₂SO₄/kg

Procédé BASF

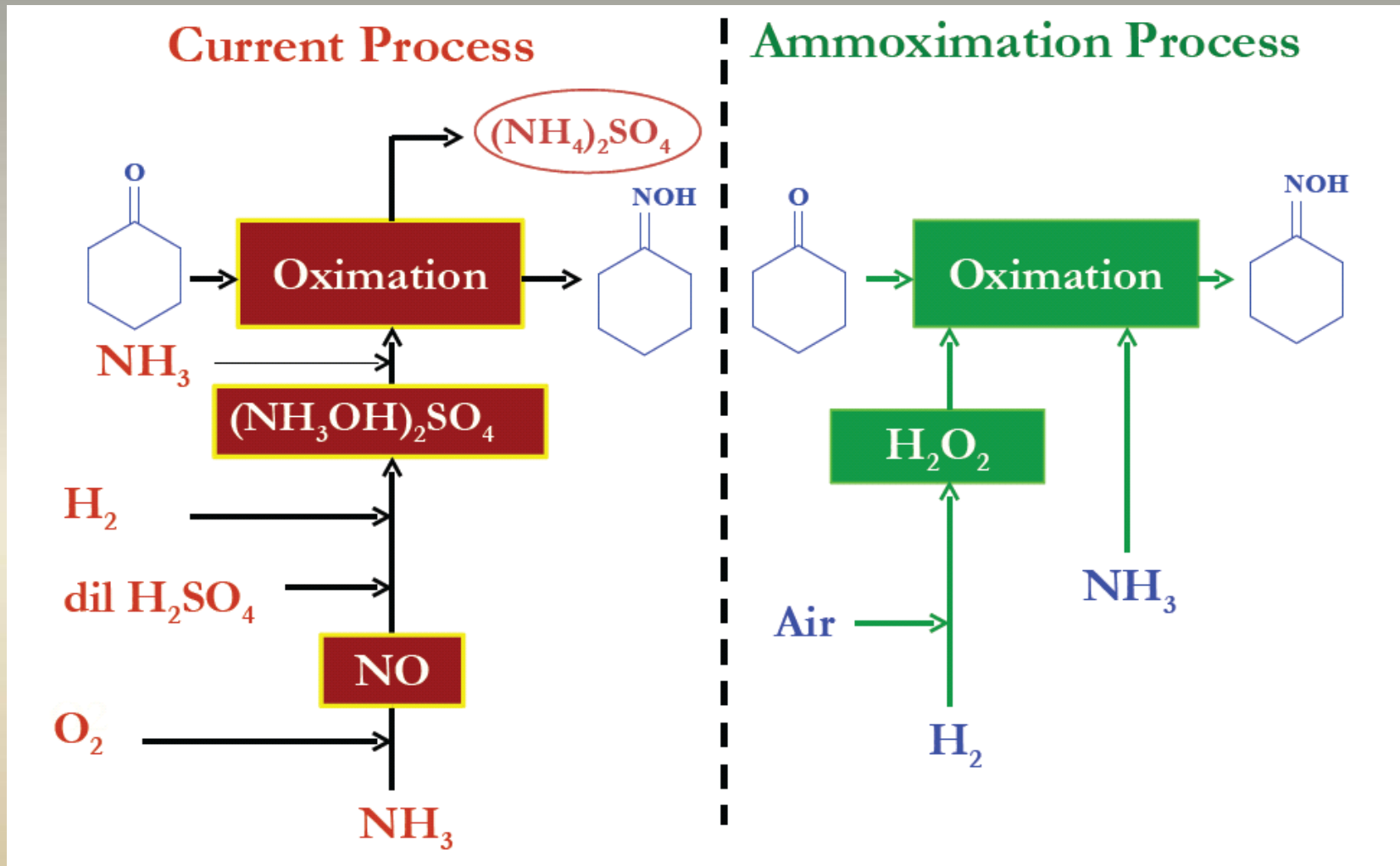


~1 kg (NH₄)₂SO₄/kg

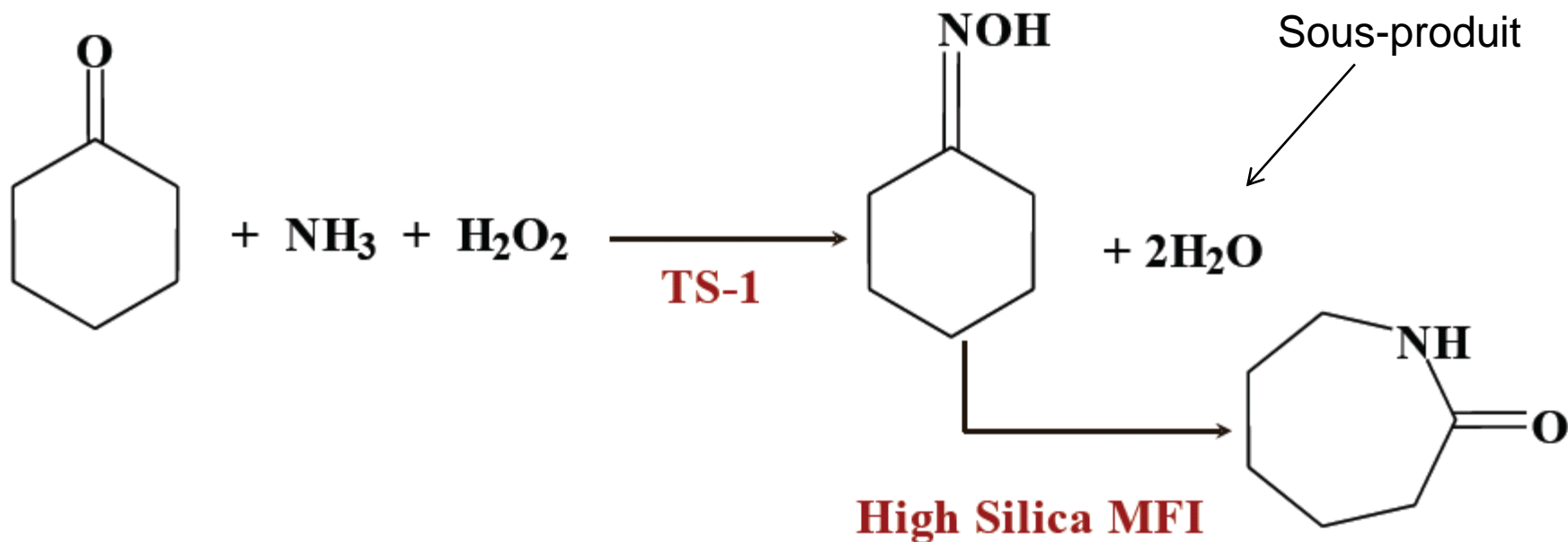
Procédé DSM



Préparation de l'oxyme

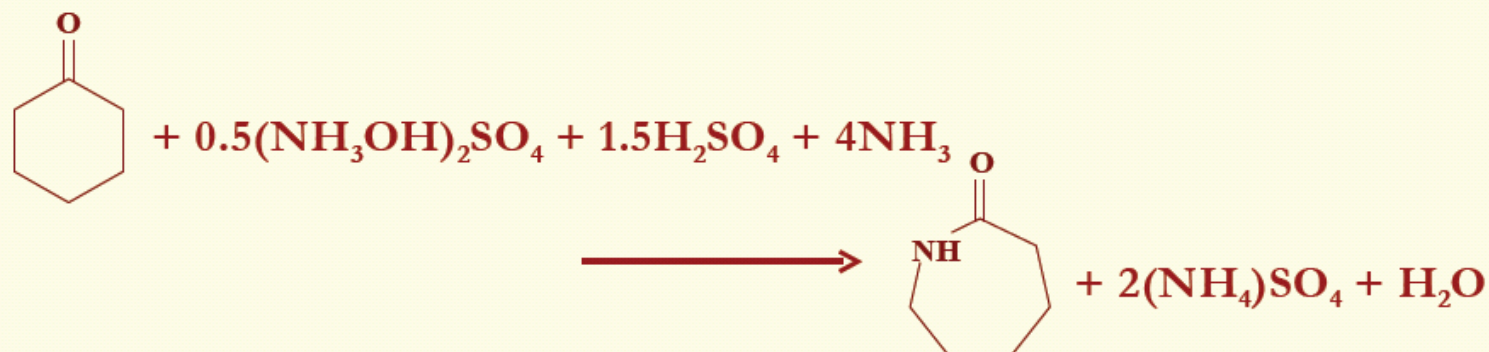


Procédé Sumimoto et réarrangement de Beckmann



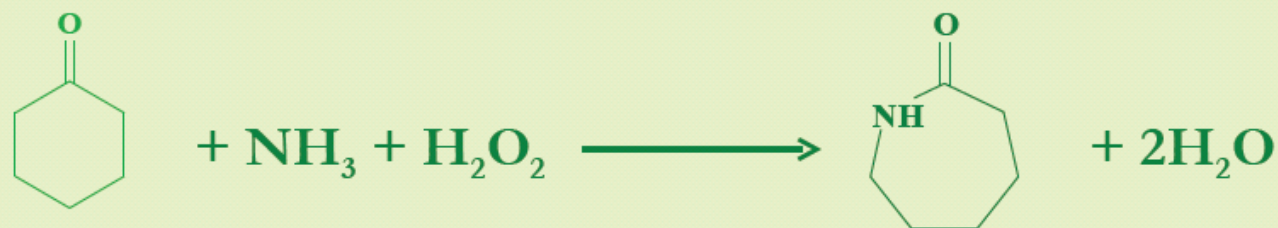
Comparaison ancien/nouveau procédés

Overall reaction of a typical current process



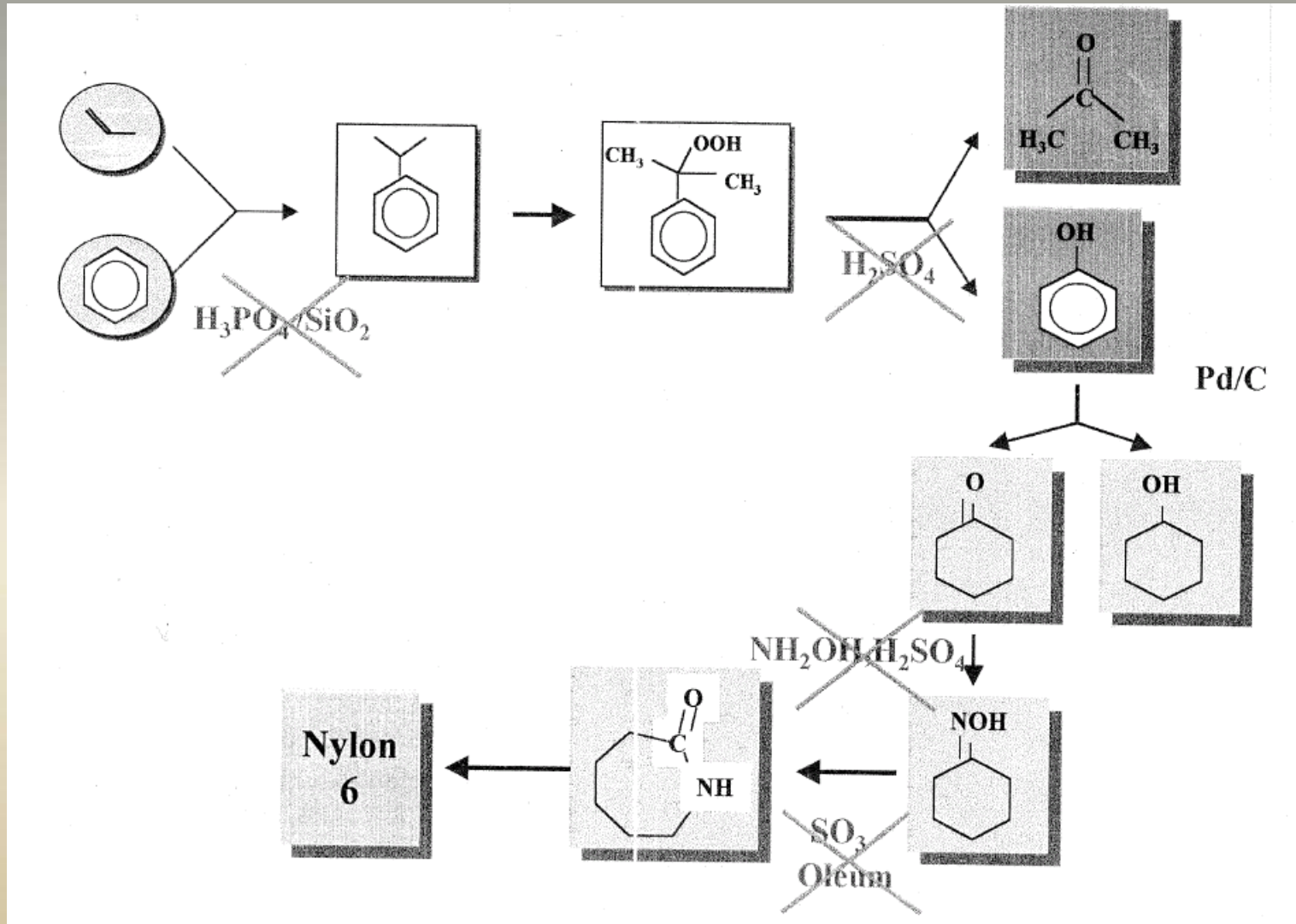
Atom Economy = 29% E-factor = 2.5

Overall reaction of the new process

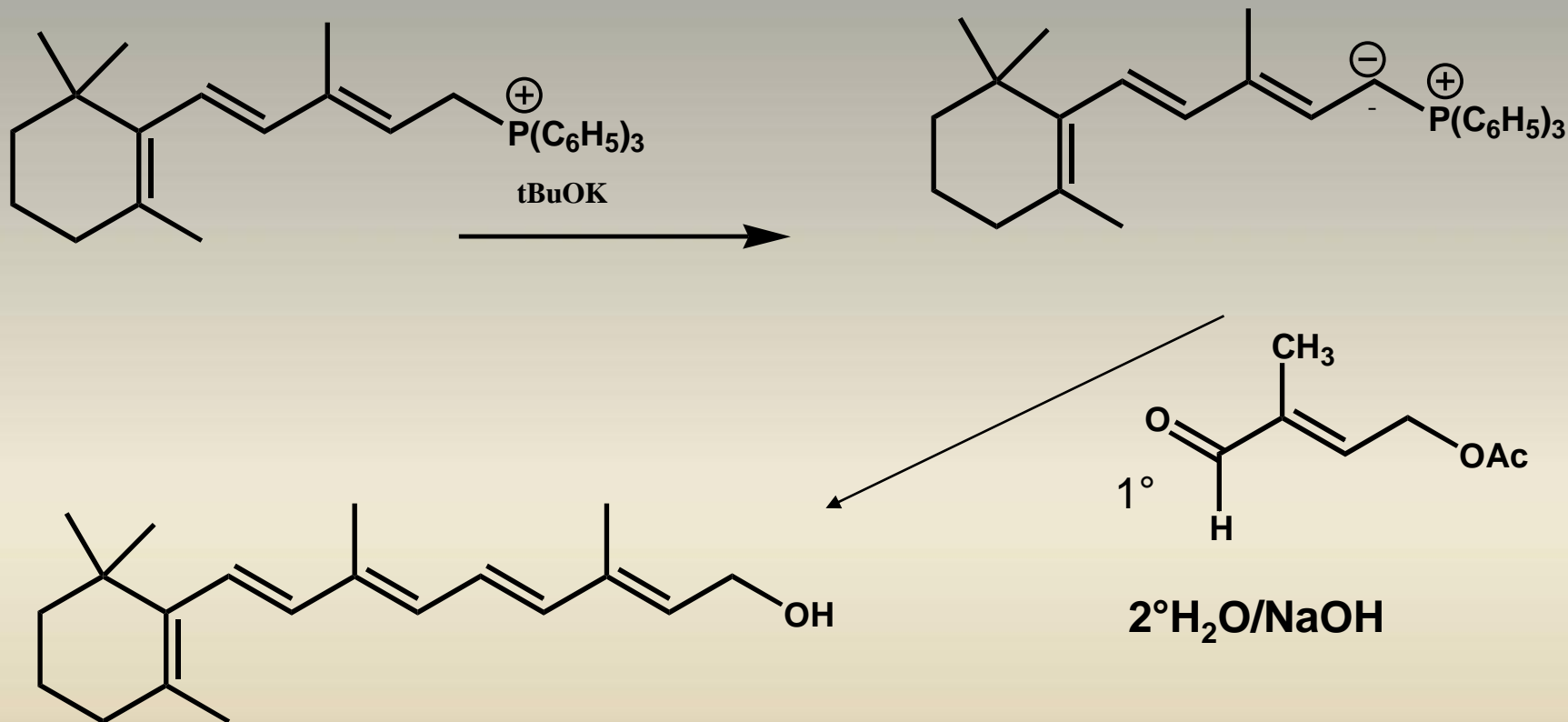


Atom Economy = 75% E-factor = 0.32

Synthèse « verte » du Nylon

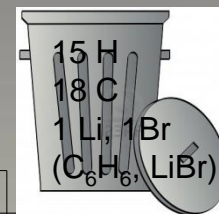
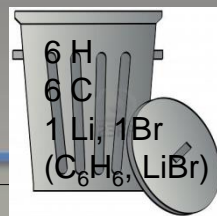


Chimie verte et industrie: Synthèse de la vitamine A (BASF)

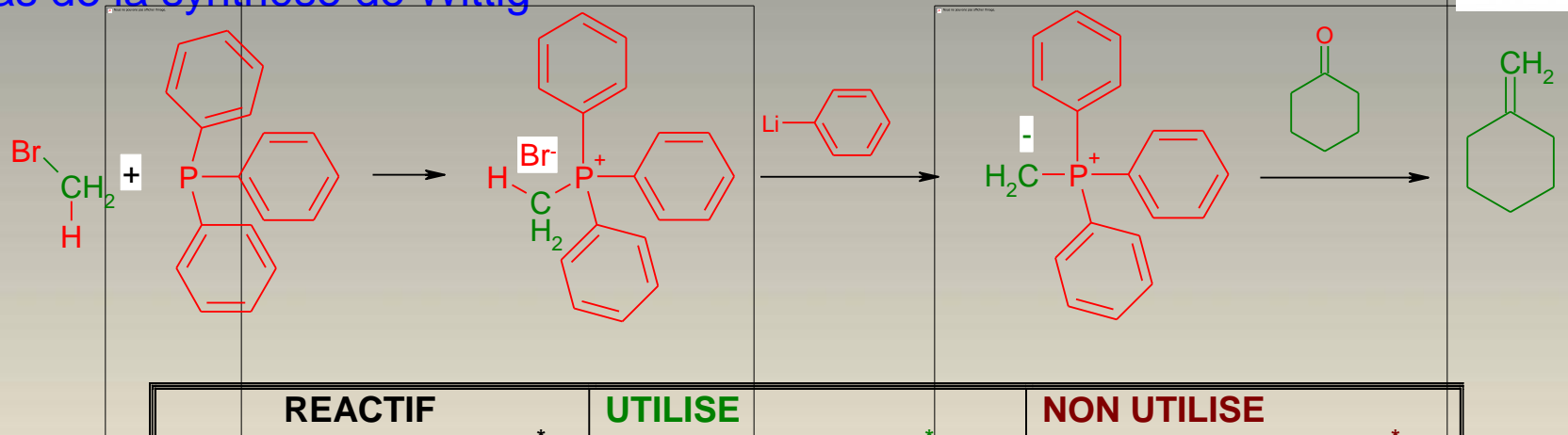


Transformation clé: la réaction de Wittig

Chimie verte et industrie: Synthèse de la vitamine A (BASF)



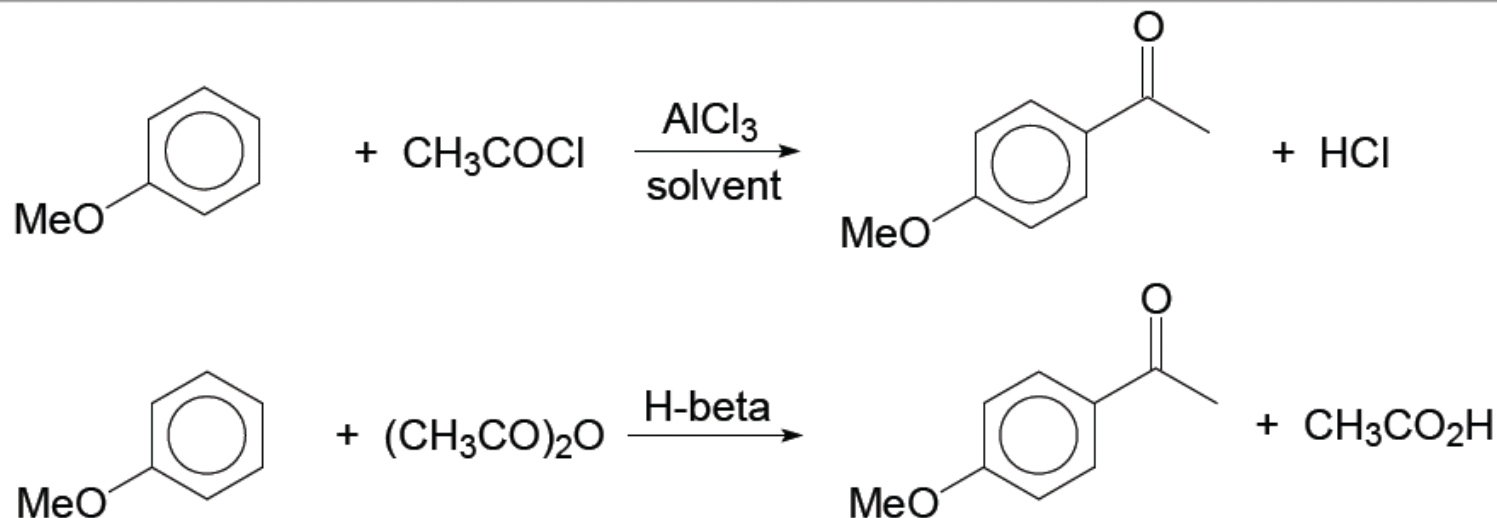
Cas de la synthèse de Wittig



REACTIF		UTILISE		NON UTILISE	
MF	MW*	MF	MW*	MF	MW*
CH ₃ Br	95	CH ₂	14	HBr	81
C ₁₈ H ₁₅ P	262		0	C ₁₈ H ₁₅ P	262
C ₆ H ₅ Li	84		0	C ₆ H ₅ Li	84
C ₆ H ₁₀ O	98	C ₆ H ₁₀	82	O	16
TOTAL					
C ₃₁ H ₃₃ BrLiOP	539	C ₇ H ₁₂	96	C ₂₄ H ₂₁ BrLiOP	443

Economie d'atomes : $(96 / 539) \times 100 = 18\%$

Acylation de Friedel-Crafts



Homogeneous

$\text{AlCl}_3 > 1$ equivalent

Solvent (recycle)

Hydrolysis of products

85-95% yield

4.5 kg aqueous effluent per kg

12 unit operations

Heterogeneous

H-beta, catalytic & regenerable

No solvent

No water necessary

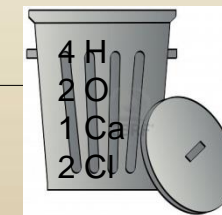
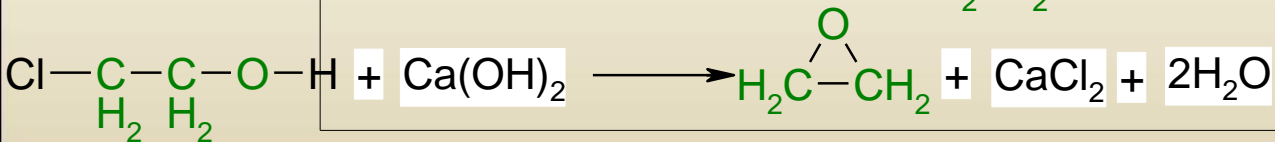
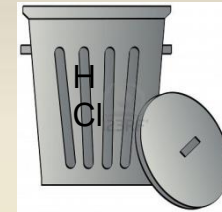
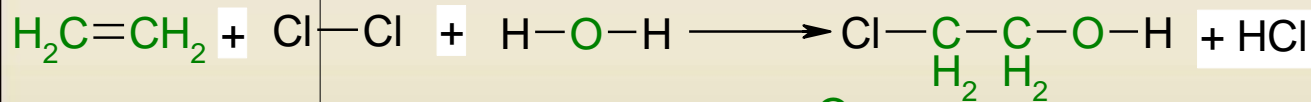
$>95\%$ yield / higher purity

0.035 kg aqueous effluent per kg

3 unit operations

Chimie verte et industrie: Cas de l'oxyde d'éthylène

- intermédiaire dans la synthèse de l'éthylène glycol (utilisé dans l'antigel), des éthoxylates (tensioactifs), des éthers de glycol et des polymères (tels que le PET)
- Environ 4,4 millions de tonnes de ce composé sont synthétisés par an
- La synthèse classique d'oxyde d'éthylène est une synthèse en deux étapes et est connue comme la « voie » chlorhydrique



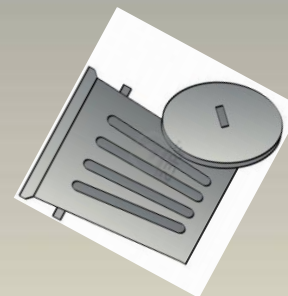
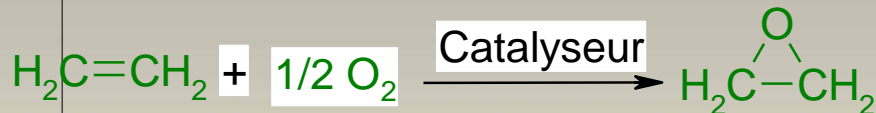
Chimie verte et industrie: Cas de l'oxyde d'éthylène

Réactifs	g/mol	Atomes utilisés	Masse d'atomes utilisés	Atomes non utilisés	Masse d'atomes non utilisés
C ₂ H ₄	28	2C, 4H	28	—	0
Cl ₂	71	—	0	2Cl	71
H ₂ O	18	O	16	2H	2
Ca(OH) ₂	72	—	0	Ca, 4H, 2O	72
Total 2C, 8H, 3O, Ca, 2Cl	189	2C, 4H, 1O	44	6H, 2O, Ca, 2Cl	145

$$\begin{aligned}\% \text{ Economie d'atome} &= (\text{Masse d'atomes utilisés} / \text{Masse des réactifs}) \times 100 \\ &= (44 / 189) \times 100 = 23\%\end{aligned}$$

Chimie verte et industrie: Cas de l'oxyde d'éthylène

- Une voie catalytique pour l'obtention de l'oxyde d'éthylène à partir d'éthylène a été développée
- Dans cette synthèse en une étape
- Seul réactif autre que l'éthylène → 1/2 mole d'oxygène

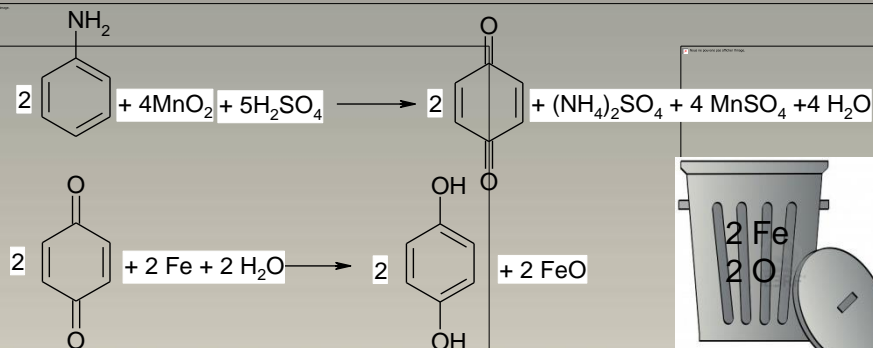


Réactifs	g/mol	Atomes utilisés	Masse d'atomes utilisés	Atomes non utilisés	Masse d'atomes non utilisés
C ₂ H ₄	28	2C, 4H	28	—	0
1/2 O ₂	16	O	16	—	0
Total 2C, 4H, 1O	44	2C, 4H, O	44	—	0

$$\begin{aligned} \% \text{ Economie d'atomes} &= (\text{Masse d'atomes utilisés} / \text{Masse de tous les réactifs}) \times 100 \\ &= (44/44) \times 100 = 100\% \end{aligned}$$

Chimie verte et industrie: Cas de l'hydroquinone

Voie classique



REACTIF		UTILISE	NON UTILISE
MF	MW*	MF*	MF
2 C ₆ H ₅ NH ₂	186	2 C ₆ H ₄	2 HNH ₂
4 MnO ₂	348	4 O	4 MnO
5 H ₂ SO ₄	490		5 H ₂ SO ₄
2 Fe	112		2 Fe
2 H ₂ O	36	4 H	2 O
TOTAL			
C ₁₂ H ₂₈ N ₂ Mn ₄ O ₃₀ S ₅ Fe ₂	1172	C ₁₂ H ₁₂ O ₄ 220	H ₁₆ N ₂ Mn ₄ O ₂₆ S ₅ Fe ₂ 952

Economie d'atomes : $(220 / 1172) \times 100 = 18\%$

Chimie verte et industrie: Cas de l'hydroquinone

Synthèse Upjohn

United States Patent [19]

[11]

4,207,265

Carleton

[45]

Jun. 10, 1980

[54] **PROCESS FOR PREPARING
HYDROQUINONE AND ACETONE**

[75] Inventor: **Peter S. Carleton**, Branford, Conn.

[73] Assignee: **The UpJohn Company**, Kalamazoo,
Mich.

[21] Appl. No.: **563,464**

[22] Filed: **Mar. 31, 1975**

Related U.S. Application Data

[63] Continuation of Ser. No. 388,443, Aug. 15, 1973, abandoned, which is a continuation of Ser. No. 134,871, Apr. 16, 1971, abandoned.

[51] **Int. Cl.²** **C07C 37/08; C07C 45/00**

[52] **U.S. Cl.** **568/385; 568/768;
568/716; 568/781**

[58] **Field of Search** **260/621 R, 593 R, 621 C,
260/593 A; 568/768, 716, 781**

[56] **References Cited**

U.S. PATENT DOCUMENTS

2,497,503 2/1950 Jones 260/621
2,644,014 6/1953 Saunders 260/621

Primary Examiner—Norman Morgenstern

Assistant Examiner—James H. Reamer

Attorney, Agent, or Firm—Denis A. Firth; John Kekich

[57]

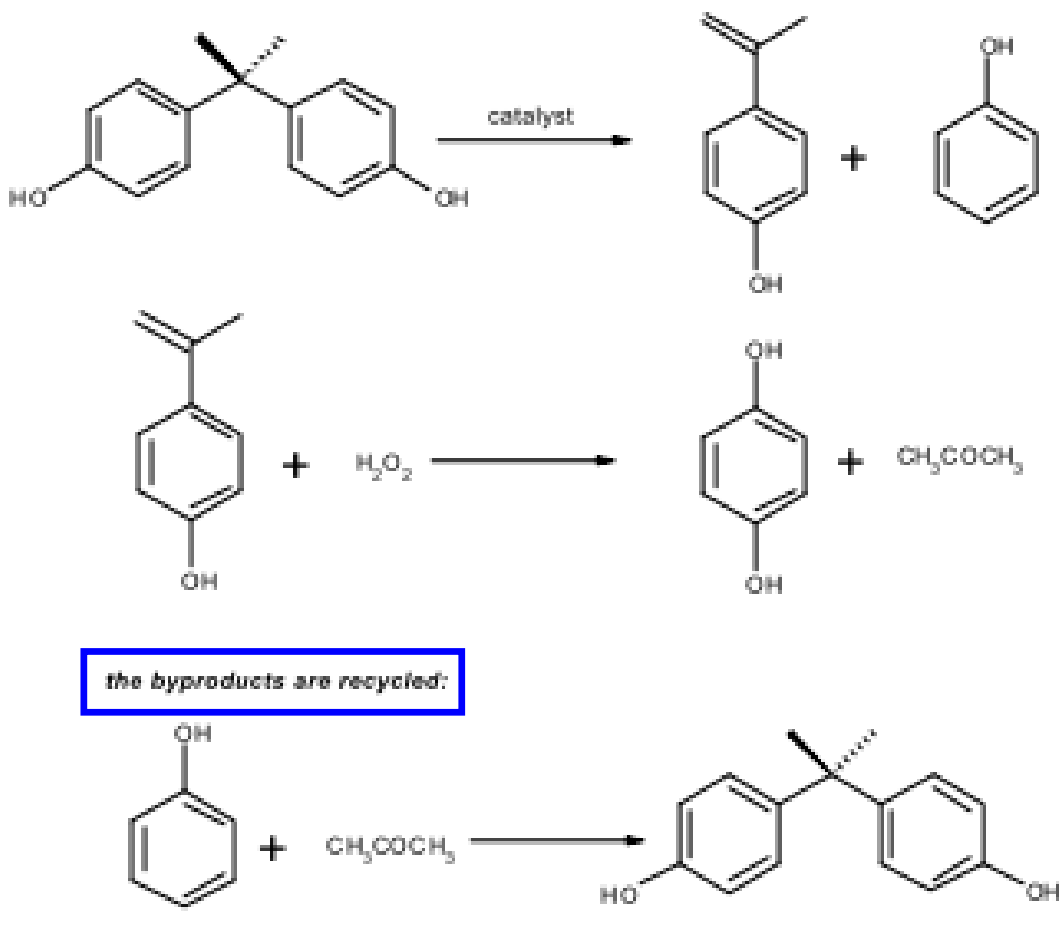
ABSTRACT

A process is provided for the preparation of hydroquinone by oxidizing a phenol having in the paraposition a 1-cycloalkenyl or α -methylene-(alkyl or aralkyl) group. The oxidation is carried out using hydrogen peroxide or a hydrocarbonyl peroxide in the presence of an inert solvent and a catalytic amount of a strong acid which is not oxidized by the peroxide. The other product of the reaction is the ketone derived by oxidation of the para-substituent in the starting phenol, e.g. p-isopropenylphenol gives hydroquinone and acetone. The reaction forms a particularly convenient route for conversion of phenol to hydroquinone in that phenol is condensed with acetone to bisphenol A, the latter is degraded by alkaline hydrolysis to a mixture of phenol and p-isopropenylphenol, which latter is subjected, without separation, to the above process to give a mixture of hydroquinone, phenol, and acetone. The acetone and phenol are recovered and used in the preparation of bisphenol A thereby starting a new cycle of conversion.

7 Claims, No Drawings

Chimie verte et industrie: Cas de l'hydroquinone

Synthèse Upjohn



Chimie verte et industrie: **Acide adipique biosourcé (Genomatica)**

Genomatica est un leader de la chimie durable : intermédiaires «verts» et produits chimiques de base fabriqués à partir de matières premières renouvelables



Production de nylon “vert” économique en prix

Brevet US n°7,799,545 ‘Microorganisms for the production of adipic acid and other compounds’

Production d’acide adipique et d’acide 6-aminocaproïc (6-ACA) via des organismes utilisant des matières premières renouvelables. Les intermédiaires chimiques peuvent être utilisés pour la production de nylon 6,6 et de nylon 6.

Production de produits chimiques à base de gaz de synthèse

Brevet US n°7,803,589 ‘Methods and organisms for utilizing synthesis gas or other gaseous carbon sources and methanol’

Comment concevoir un organisme qui utilise le gaz de synthèse comme matière première pour fabriquer des produits chimiques verts

Chimie verte et industrie

Les pots de yaourt Stonyfield à base de résine d'acide polylactique Ingeo™
(Stonyfield : un fabricant de yaourts biologiques installé dans le New Hampshire (USA))

NatureWorks : société produit toute une famille de polymères commercialisables obtenus à 100% à partir de ressources renouvelables (carbohydrates). Elle a créé un polymère polylactide exclusif qu'elle commercialise avec les marques du polymère NatureWork® et de la fibre Ingeo™.

Le pot de yaourt Stonyfield est fabriqué avec 93% de PLA à base de maïs



Par comparaison la bouteille de Coca-Cola® d'usine est à 30% bio-sourcée et les paquets de SunChips® à 90%



Chimie verte et industrie

Life Cycle Assessment of Yogurt Cups made from PS and Ingeo PLA based on Existing Literature and Current Inventory Data

Stonyfield a financé une étude comparative du cycle de vie de pots des yogurt à base de polystyrène (PS) et à base de acide polylactique APL

Prepared by Brandon Kuczenski, M.Sc., Ph.D.

and Roland Geyer, Dipl. Phys., Ph.D.

Donald Bren School of Environmental Science and Management

- Alors que l'APL Ingéo nécessite l'utilisation de 22% de moins d'énergie totale et de 8% de moins de gaz à effet de serre (GES) par rapport au PS pour sa production, la production de PLA doit encore être améliorée au niveau de sa consommation en électricité et des émissions en eaux usées (production de maïs)



- L'utilisation de fertilisants a été prise en compte dans l'étude

University of California at Santa Barbara, CA, USA

- Toxicité du PLA semble bien inférieure à celle du PS mais des émissions atmosphériques toxiques seraient plus importantes pour le PLA



- Le PLA peut être reconverti en acide lactique puis reformé en matériel d'emballage PLA, créant ainsi un système continu en boucle fermée

On behalf of Stonyfield Farm



Chimie verte et industrie

Cereplast® a créé une large gamme de résines bioplastiques issues de ressources renouvelables telles que les pommes de terre, le maïs, le blé, le tapioca, le sucre et **les algues**

Cereplast Compostables®



Résines certifiées compostables à 100% utilisées en tant que substituts aux plastiques à base de pétrole pour la fabrication de produits jetables à usage unique et d'emballages

Cereplast Sustainable®



résines qui remplacent 90% ou plus du pétrole contenu dans les plastiques traditionnels et sont utilisées dans de nombreux secteurs comme l'automobile, les biens de consommation, l'électronique, les appareils médicaux et la construction

bioplastiques à base d'algues



Les cultures non alimentaires correspondent à une nouvelle catégorie de matériaux développés dont font parties les algues. Les bioplastiques à base d'algues produits par Cereplast sont conçus pour remplacer jusqu'à 50% ou plus de la teneur en pétrole utilisé dans les résines plastiques traditionnelles.

Merci de votre *attention*



Prof. M Draye is deeply
acknowledged for her
invaluable help