

LC11 : CHIMIE VERTE

EI : Métriques de la chimie verte

Bibliographie

1. Augé, Chimie verte
2. Unesco, les douzes principes de la chimie verte
3. Techniques de l'ingénieur, K1200 V1
4. Société Chimique de France, Ibuprofène
5. Royal Society of Chemistry, Overcoming Barriers to Green Chemistry

Introduction pédagogique

Niveau : L3

Prérequis :

1. Chimie organique (Wittig, Friedel-Crafts) [L2,L3]
2. Pratique de la synthèse organique (traitement, purification, solvants) [L1-L3]
3. Catalyse homogène et hétérogène [L2]
4. Introduction à la chimie industrielle [L3]

Objectifs :

1. Faire ressentir aux élèves la nécessité et l'urgence de la chimie verte
2. Leur donner les outils pour qu'ils puissent l'appliquer

Difficultés :

1. Essayer de déconstruire l'idée d'une chimie polluante
2. Développer un regard critique

Exemples de TP Synthèse multicomposante de Biginelli, Réaction sans solvant (Chalcone), Sythèse miro-ondes (Cannizzaro)

Exemples de TD Analyse de différents articles avec différentes synthèse d'un même composé : étude de la plus verte et regard critique pour l'améliorer

Table des matières

1	Introduction	2
2	Concepts de la chimie verte	2
2.1	Les douzes principes	2
2.2	Les métriques de la chimie verte	2
2.3	Les outils de la chimie verte	3
3	Etude d'une synthèse industrielle : l'ibuprofène	4
3.1	Procédé Boots	4
3.2	Procédé BHC	4
4	Conclusion	5

1 Introduction

Chimie à la base du développement de l'ensemble de nos pays. Que ce soit dans le domaine de la santé, des cosmétiques, des matériaux... la chimie a permis une augmentation de nos qualités de vie ainsi que de notre espérance de vie de façon non négligeable. Cela a permis à la population mondiale de passer d'environ 1,6 milliards à 6 milliards durant le 20^{ème} siècle. Mais cela ne s'est pas fait sans problèmes (cf diapo).

La prise en compte de ces problèmes et de leurs effets dévastateurs autant sur la population humaine que sur la planète a engendré une forte prise de conscience. L'existence de ces problèmes et des répercussions qu'ils engendrent a conduit à la première conférence mondiale sur l'environnement à Stockholm en 1972. En 1987 le concept de développement durable : "Capacité des générations présentes à subvenir à leurs besoins sans compromettre la capacité des générations futures à répondre aux leurs". Par la suite, les chimistes américains Anastas et Warner ont développé le concept de chimie verte en 1991 : "Chimie pour le développement durable : prévenir la pollution en concevant les produits et les procédés chimiques permettant de réduire ou d'éliminer à la source, l'utilisation et la synthèse de substances dangereuses". Ce concept est devenu une vraie ligne de conduite pour la plupart des industries qui créent des produits chimiques. On peut citer Noyori (Prix Nobel en 2001) : Green chemistry is not just a mere catchphrase ; it is the key to the survival of mankind".

2 Concepts de la chimie verte

2.1 Les douzes principes

cf diapo : j'ai juste écrit au tableau les douzes principes (si possible moins d'une minute par principe)

Comparaison des deux synthèses qui partent de l'anisole : on augmente largement la vertitude du procédé

2.2 Les métriques de la chimie verte

On vient de comparer deux voies de synthèse vers un même produit et de comparer leur "vertitude". Mais cela reste très subjectif. Comment peut-on quantifier cela ? Est-il possible d'avoir des valeurs, des mesures, des façons de calculer à quel point un procédé est vert ou non ?

Oui cela existe. Ce sont les métriques de la chimie verte. On en étudiera deux principalement dans ce cours et nous verrons en TD d'autres métriques existantes.

Le facteur E, ou le facteur environnemental de Sheldon :

$$E = \frac{\text{masse des déchets}}{\text{masse des produits}} \quad (1)$$

La calcul des déchets prend en compte tout ce qui n'est pas recyclé dans le processus (réactifs en excès, solvant, supports de chromatographie...)

On a un tableau avec la valeur du facteur E en fonction du domaine de la chimie. Bien que ce tableau soit assez vieux (année 60-70) il permet de se rendre compte du fait que

plus la complexité des molécules recherchées est grande plus la quantité des déchets va être importante. De plus, maintenant que le domaine pharmaceutique cherche des molécules énantiomériquement pure, la valeur du facteur E est passé à presque 200.

Mais encore une fois cela reste très subjectif, l'eau est-elle ou non comprise dans les déchets ? Une synthèse qui utilise 3 tonnes d'eau est elle moins verte qu'une autre utilisant des solvants organiques mais quantités bien plus faible ?

Pour cela on peut avoir recours au **quotient environnemental** Q. Il attribue un indice compris entre 1 et 1000 en fonction, de la toxicité des déchets rejetés. Ainsi on s'intéressera souvent au quotient $E \times Q$. Mais encore une fois les valeurs de ce quotient ne sont pas tabulées et donc on a toujours quelque chose de très subjectif. Le facteur Q est donc moins utilisé.

Une autre façon de refléter de la vertitude d'un procédé est **l'économie d'atomes** : AE,

$$AE = \frac{\nu_{produit} M_{produit}}{\sum_{i \in \text{reactifs}} \nu_i M_i} \quad (2)$$

Cet indicateur permet de quantifier le nombre d'atomes présents dans les réactifs et se trouvant dans le produit d'intérêt. Plus on est proche de 1 meilleur sera l'économie d'atomes.

Exemple sur la réaction de Wittig : cf diapo

$$AE = \frac{206}{132 + 388 + 40} = 0,37 \quad (3)$$

bien que la réaction de Wittig se fasse dans l'eau on voit que l'économie d'atome est très faible.

Cependant l'économie d'atomes a des limites : en effet plus les déchets contiendront des éléments lourds, moins bonne sera l'économie d'atomes. En effet, les éléments lourds sont souvent les plus polluants et les plus difficiles à se débarrasser.

Une seule métrique ne veut pas dire grand chose sur la vertitude d'un procédé. C'est la prise en compte de l'ensemble de ces métriques qui fait d'un procédé un bon procédé de chimie verte.

2.3 Les outils de la chimie verte

****ATTENTION : on aurait mieux fait d'appeler cette partie : "La chimie verte dans son ensemble" : on discute juste du cycle de vie complet d'une espèce chimique : des matières premières au recyclage (cf diapo)****

La chimie verte si elle se veut durable doit prendre en compte l'ensemble des étapes dans la construction d'un composé chimique.

Mais le travail des chimistes est principalement sur la voie de synthèse. Cependant trouver la meilleure voie de synthèse peut être difficile. C'est pourquoi avec l'avènement du numérique, le travail des chimistes théoriciens est primordial. Il permet d'optimiser certaines réactions juste par des simulations et ainsi va pouvoir orienter la synthèse vers une voie optimale qui devra ensuite être travaillée pour obtenir la synthèse la plus efficace et la plus verte possible.

Nous allons nous intéresser ici en particulier à la synthèse d'une molécule : l'ibuprofène. Nous verrons comment une optimisation de synthèse a lieu sur de multiples fronts :

- choix du solvants
- utilisation de synthèse alternatives
- privilégier les catalyseurs recyclables
- éviter les multiples phases de purifications et de traitements

3 Etude d'une synthèse industrielle : l'ibuprofène

Ibuprofène : antiinflammatoire non stéroïdien

3.1 Procédé Boots

Elaboré dans les années 60 le procédé Boots est selon les six étapes suivantes : ***diapo***

- Acylation Friedel-Crafts
- Réaction avec le chloroacétate d'éthyle
- Hydrolyse et décarboxylation
- Réaction avec l'hydroxylamine
- Déshydratation en nitrile
- Hydrolyse en acide

Il est possible de calculer l'économie d'atomes totale sur l'ensemble de cette synthèse :

Composé	Réactif	Produit	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$	$\text{ClCH}_2\text{COOEt}$	NH_2OH
M (g/mol)	134	206	102	122,5	33
Composé	EtONa	H_3O^+	H_2O	AlCl_3	
M (g/mol)	68	19	18	133,3	

Ainsi, en calculant l'économie d'atomes totale on obtient : $AE = 0,40$

On voit que moins de la moitié des réactifs se retrouve dans le produit final. Cela sans compter les solvants, les différentes phases d'extractions et de purifications et surtout : le rendement. En effet, sur une synthèse de 6 étapes comme celle-ci, si on suppose que chaque réaction a un rendement de 0,9 alors la synthèse totale aura un rendement de : $\eta = 0,9^6 = 0,53$. Toutes ces autres informations sont à prendre en compte pour calculer la "vertitude" d'une synthèse.

On se rend compte ainsi que pour une tonne de produit total on devra traiter plus d'une tonne de déchets (sans prendre en compte traitements et autres phases intermédiaires). Au vu de la production annuel de l'ibuprofène il était donc vital de revoir ce procédé afin d'avoir une synthèse plus verte.

3.2 Procédé BHC

Dans les années 90, un nouveau procédé est proposé : le procédé BHC ***cf diapo***

- Acylation de Friedel-Crafts (acide de lewis plus léger mais BEAUCOUP plus toxique)
- Réduction de la cétone (avec catalyseur recyclable)
- Addition de CO (avec catalyseur recyclable)

On remarque que déjà on passe de 6 étapes de synthèse à seulement 3 : deux fois moins d'étapes de traitements, de lavages ou de purification. Et aussi deux fois moins de chance de perte de rendement.

De même que pour le procédé Boots, on peut calculer l'économie d'atomes sur cette synthèse. Les catalyseurs étant recyclables, on ne les prendra pas en compte dans le calcul. Déjà on peut remarquer que seule la première étape libère des déchets : de l'acide acétique.

Composé M (g/mol)	Réactif	Produit	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$	H_2	CO
	134	206	102	2	28

On obtient : $AE = 0,77$. Le seul déchet étant de l'acide acétique, en général les usines qui synthétisent l'ibuprofène sont couplés à des usines qui utilisent l'acide acétique comme élément d'intérêt. Ainsi en prenant en compte l'acide acétique comme élément d'intérêt : $AE = 1$. Tout les éléments des réactifs sont présents dans les produits !

Avec deux fois moins d'étapes de synthèse et une économie d'atomes presque maximale.
EN REVANCHE :

- Le catalyseur de la première synthèse et l'acide fluorhydrique : très très très très toxique : pas terrible pour les points 3 et 12
- Les deux autres étapes utilise H_2 et CO : gaz inflammables et nécessitent de travailler à haute pression : pas terrible pour les points 6 et 12

Bilan de l'amélioration de la vertitude de cette nouvelle synthèse : ***cf diapo***

4 Conclusion

On a pu étudier quels sont les leviers permettant de faire en sorte qu'une synthèse soit plus verte et plus respectueuse de l'environnement, ce qui est primordial aujourd'hui. De plus nous avons vu de quelles façons quantifier la vertitude d'une synthèse. L'utilisation de métrique permet d'avoir une vision plus objective de la vertitude et plus simple de se rendre compte. Mais pour cela il faut utiliser des métriques qui ont du sens et qui reflètent bien la vertitude sans biais. En effet, on a pu voir que les métriques présentées précédemment ne permettent pas à elles seules de donner une vision exacte de la vertitude de la synthèse. Ainsi il faut allier différentes métriques : ***cf diapo***

En TD on étudiera plus en détails certaines de ces métriques et notamment les deux métriques entourées qui sont les plus objectives et efficaces.

Questions

- Quelle principe de la chimie verte respecte les expériences proposées en TP ?
- Problème d'utiliser les masses molaires si on calcule l'économie d'atome ?
- Pertinent d'introduire le facteur environnemental si on n'en parle plus après ?
- Accidents vraiment pertinent à introduire ?

Remarques

- Ça passe d'aller assez vite sur les 12 principes. Prendre un ou plusieurs exemple en direct pour illustrer ?
- Introduire la métrique de la chimie verte dans l'introduction pédagogique ? Le mettre difficulté : chimie verte concept assez flou pour des L3.
- TD intéressant
- Histoire de la chimie : pollution quotidienne plus que des accidents
- Orpillage de l'or avec du mercure.
- Donner quelques noms qui ont développé la chimie verte : Atanas Atanazov, Trost, Sharpless
- Synthèse de l'anisole : tu donne les masses des effluents aqueux et pas tous les déchets. Pas d'amélioration du rendement énergétique. Effluent aqueux : solution des déchets et des traitements
- Zeolithe : structure poreuse : grande surface spécifique.
- Trouver un tableau plus à jour ?
- Préciser que les atomes lourds sont plus difficile à traiter.
- Insister sur le fait que l'économie d'atome est une métrique simple qui a ses limites
- Boots : oubli de $AlCl_3$ dans le calcul de AE
- BHC : **HF**, préciser les conditions opératoires : ions fluorures difficile à traiter.
- On peut parler de l'efficacité énergétique
- **LA CHIMIE COMPUTATIONNELLE**
- Comparer Wittig HWE : $OPPh_3$ pénible à traiter
- Liquide ionique : très peu nocif mais très persistant dans l'environnement
- Analyse d'un cycle de vie par ordinateur