

Chimie verte: la chimie réinventée pour un environnement plus propre

Jean Lessard

Département de chimie

Université de Sherbrooke, Sherbrooke



Chimie verte

Promoteurs/officialisation



1991---



Paul T. Anastas

**Center for Green Chemistry and Green Engineering
Theresa and H. John Heinz chair in Chemistry for the
Environment, Yale University**

John C. Warner

**Warner Babcock Institute for Green Chemistry
Wilmington, MA**

Anastas, P. T.; Warner, J. C., *Green Chemistry: Theory and Practice*,
Oxford University Press, New York, **1998**

Chimie verte Pionniers



1984 ---



Tak-Hang (Bill) Chan
Professeur émérite, Université McGill

Chao-Jun Li
Chaire E.B. Eddy, Université McGill
Chaire de recherche Sénior du Canada

Centre en Chimie Verte et Catalyse (2009)

La chimie réinventée pour un avenir plus propre...



Source : <http://www.ccvc.umontreal.ca>

*Fonds de recherche
sur la nature
et les technologies*

Québec 

chimie

science qui étudie la **matière** et ses **transformations**

matière = molécules

dihydrogène: $H_2 = H-H$

eau: $H_2O = \begin{array}{c} H-O \\ | \\ H \end{array}$

alcool (éthanol, alc. éthylique) C_2H_5OH

CH_3-CH_2-O-H

deux grands domaines de la chimie

chimie inorganique

(hist. *chimie minérale*, « êtres inanimés »)

(environ 100 mille composés inorganiques connus)

composés/molécules inorganiques

métaux (fer, or, argent,...), **alliages** (acier, bronze, laiton,...)

minéraux (silicates – amiante, olivine, quartz –, sels,...)

oxydes (métalliques, de silicium, de carbone, d'azote, l'eau [H_2O = oxyde de dihydrogène])

molécules diatomiques (dihydrogène, dioxygène, diazote, dichlore, dibrome, diiode)

gaz rares (hélium, néon, argon,...**radon**)

deux grands domaines de la chimie

chimie organique

(hist. *composés des organismes vivants*)

(plus de 16 millions de composés organiques connus en 2013)

composés/molécules organiques avec liaisons carbone-hydrogène

éthanol (alcool) : C_2H_5OH CH_3-CH_2-O-H

acide acétique (vinaigre) : CH_3CO_2H

cholestérol : $C_{27}H_{45}OH$

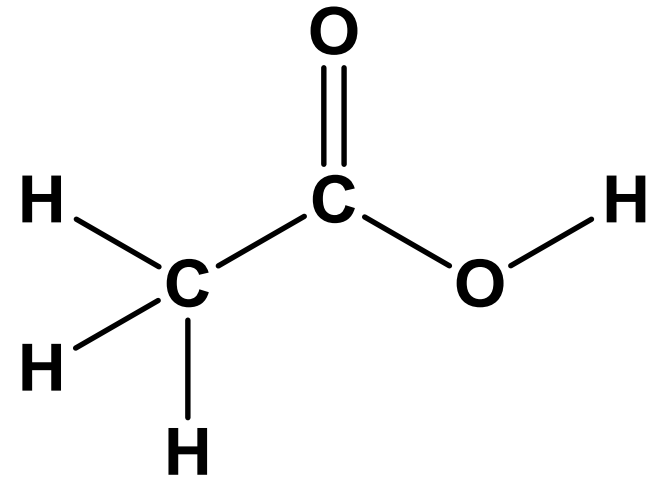
hormones, phéromones

médicaments

pesticides

parfums,...

polymères organiques (protéines, ADN, ARN,
cellulose et lignine, amidon, plastiques)

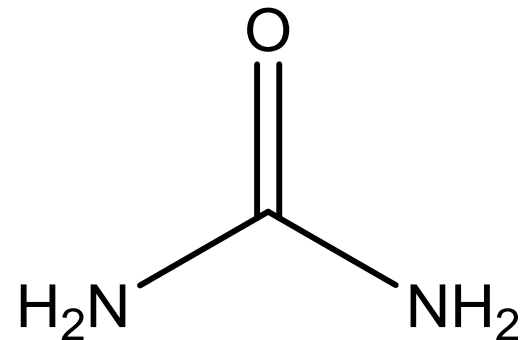
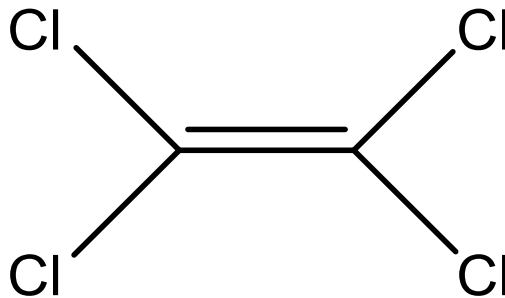
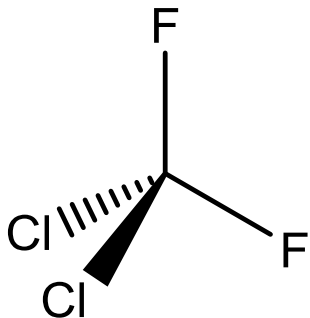


composés/molécules organiques sans liaisons carbone-hydrogène

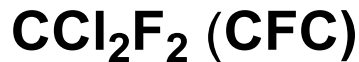
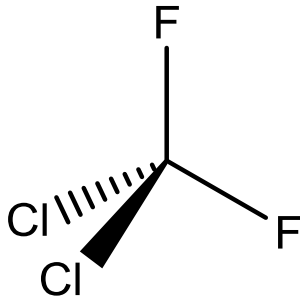
urée (engrais, urine) : $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$

tétrachloroéthylène (nettoyage à sec,
dégraissage) : C_2Cl_4

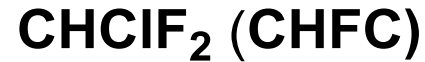
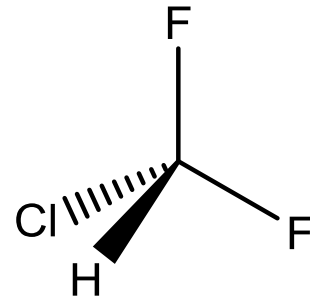
fréons (réfrigérants, bonbonnes aérosols) :
 CCl_2F_2 (chlorofluorocarbone - CFC)



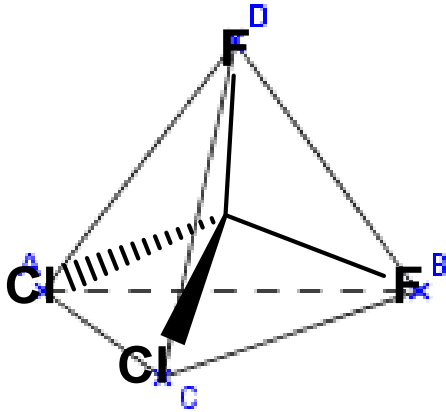
fréons (réfrigérants, bonbonnes aérosols) :



chlorofluorocarbone
interdit en 1995



chlorohydrofluorocarbone
interdit le 1er janvier 2015



**transformations de la matière =
réactions chimiques =
redistribution des électrons
(repartagés) entre les noyaux**

exemple:

**synthèse de l'urée (composé organique)
à partir cyanate d'ammonium (sel inorganique)**
[Friedrich Wöhler, 1828] → « **force vitale** » non
requis pour fabriquer des produits organiques

domaines d'application de la chimie *organique*

pharmaceutique : médicaments

électronique : affichage (polymères conducteurs)

cosmétique : parfums, ...

domestique : produits de nettoyage, textiles ...

agriculture : pesticides (*herbicides, insecticides*)
engrais azotés, ...

automobile : peintures, vernis, polymères

aérospatial : *idem*

LA CHIMIE EST PARTOUT !

industrie chimique

7% du produit intérieur brut mondial

9% du commerce mondial

croissance estimée (de 1995 à 2020) : 85%

records de croissance (derniers 50 ans) :

en volume : plastiques d'origine pétroch. (**ORGANIQUE**)

en valeur : produits pharmaceutiques (**ORGANIQUE**)

production industrielle de produits chimiques

facteur **E** = **déchets**/**produits** (2001)

raffineries de pétrole (plusieurs Mt) : **E** < 0,1
essence, huile, dihydrogène, éthylène,
produits organiques de base,...

chimie lourde (plusieurs Mt) : **E** < 1 à 5
soude, chlore, ammoniac, engrais (urée),
acides chlorhydrique et sulfurique,....

production industrielle de produits chimiques

facteur **E** = **déchets**/**produits** (2001)

chimie fine (milliers de t) : **E** = 5 à >50

pesticides, industrie phytosanitaire, produits de beauté,...

médicaments (≈ millier de t) : **E** = 25 à >100
(chimie pharmaceutique)

bienfaits de la chimie (des produits chimiques) :
amélioration de la qualité de vie (santé, confort ...)

augmentation de la durée de vie :

- traitement de maladies
- diminution de décès de jeunes enfants et
de personnes âgées

avancées technologiques reliées à la vie quotidienne

méfais de la chimie (des produits chimiques) :
pollution, accidents (explosions, libération de
substances toxiques) (mortalité, maladies) ...

accidents

Bhopal (Inde) le 3 décembre 1984 : explosion d'une usine Union Carbide produisant des pesticides et qui a dégagé 40 tonnes **d'isocyanate de méthyle** dans l'atmosphère de la ville : 12 000 morts et 300 000 malades

Saint-Basile-le-Grand, 23 août 1988: feu de barils d'huile contenant des **biphényles polychlorés (BPCs)** épais nuage toxique composé de **BPCs** et de **dibenzofuranes polychlorés (DFPCs)**

prise de conscience

contrôle de la pollution industrielle et
développement durable → réglementation plus stricte
pour les émissions

1990 : Le Congrès des USA adopte
le Pollution Prevention Act

actions

rôle de la chimie :

- comprendre la dangerosité des produits
au *niveau moléculaire*
- *en aval* : traitement de la pollution
- *en amont* : prévention
⇒ développement d'une chimie plus propre,
une chimie verte

chimie verte

éléments déclencheurs :

- ✓ déchets produits par les pharmaceutiques
- ✓ pollution en général
- ✓ accidents
- ✓ mauvaise presse / mauvais message :

CHIMIE POLLUANTE >> **CHIMIE BIENFAISANTE**

mauvaise presse / mauvais message:
→ **aberrations**

Une crème hydratante/apaisante fabriquée à partir de plantes et ***ne contenant aucun produit chimique !***

Daniele Henkel : Les produits Oxygen Botanicals™ sont expressément formulés à base ***d'oxygène pur, non chimique, antioxydant***, un agent reconnu pour être doux et bienfaisant pour les peaux sensibles.

Je lui ai écrit :

« L'oxygène est un produit chimique (l'air est constitué de 78% d'azote et 21% d'oxygène). De plus l'oxygène est un oxydant. La combustion est l'oxydation par l'oxygène de produits chimiques contenant des atomes de carbone et d'hydrogène. Sans oxygène, pas de feu! L'oxygène n'est pas un antioxydant et l'oxygène pur est chimique!!!! »

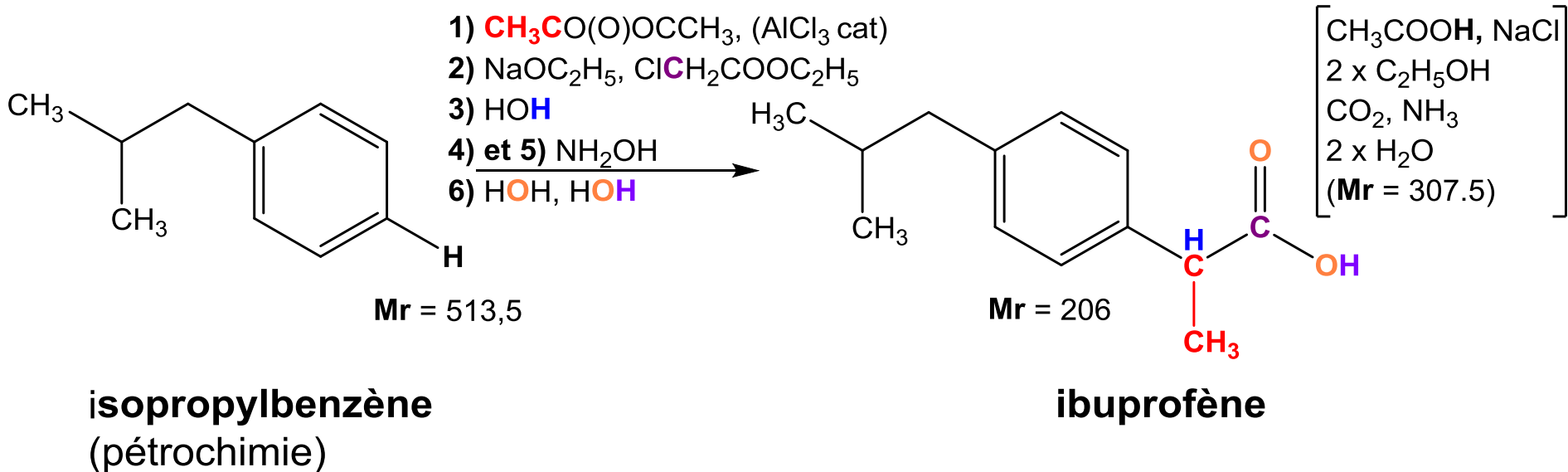
les 12 principes de la chimie verte



exemple de synthèse industrielle d'un médicament

ibuprofène (1,4 Mt / année)

Synthèse de Boots Co., 1960

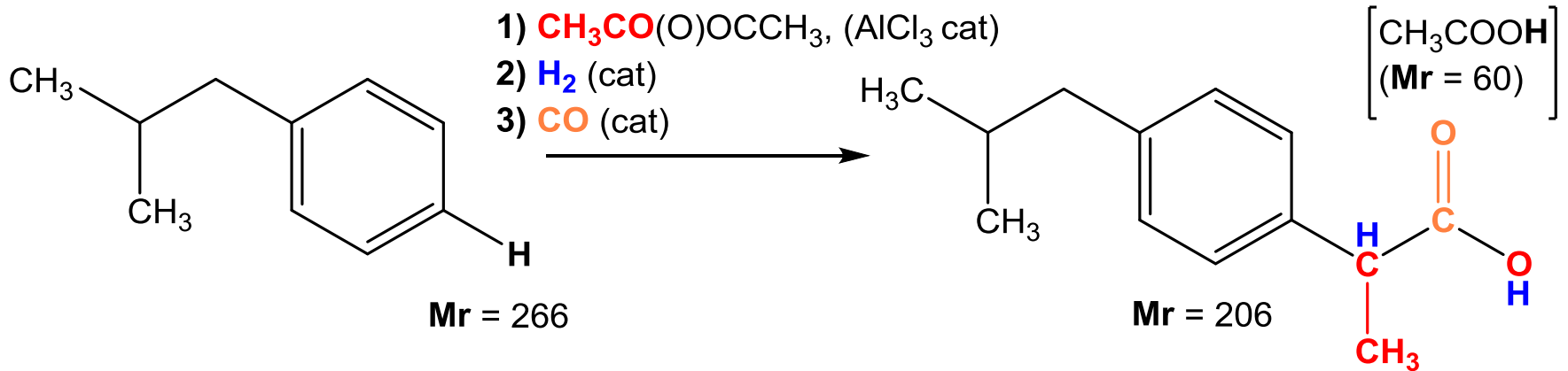


$$\text{Éat} = 206/513.5 \times 100 = 40\%$$

exemple de synthèse industrielle d'un médicament

ibuprofène (1,4 Mt / année)

Synthèse de BHC Co., 1990



isopropylbenzène
(pétrochimie)

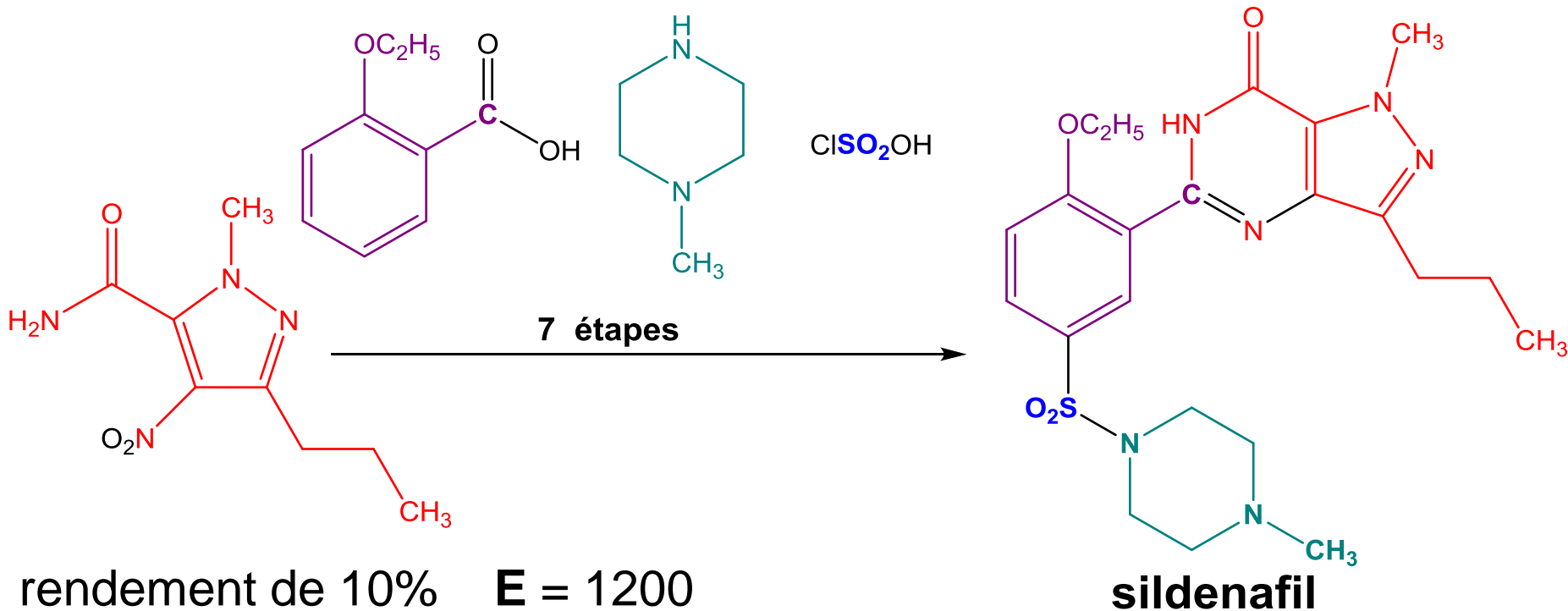
ibuprofène

$$\text{Éat} = 206/266 \times 100 = 77\%$$

Kirkpatrick Chemical Engineering Achievement Award en 1993.
Presidential Green Chemistry Challenge Award en 1997

exemple de synthèse industrielle d'un médicament

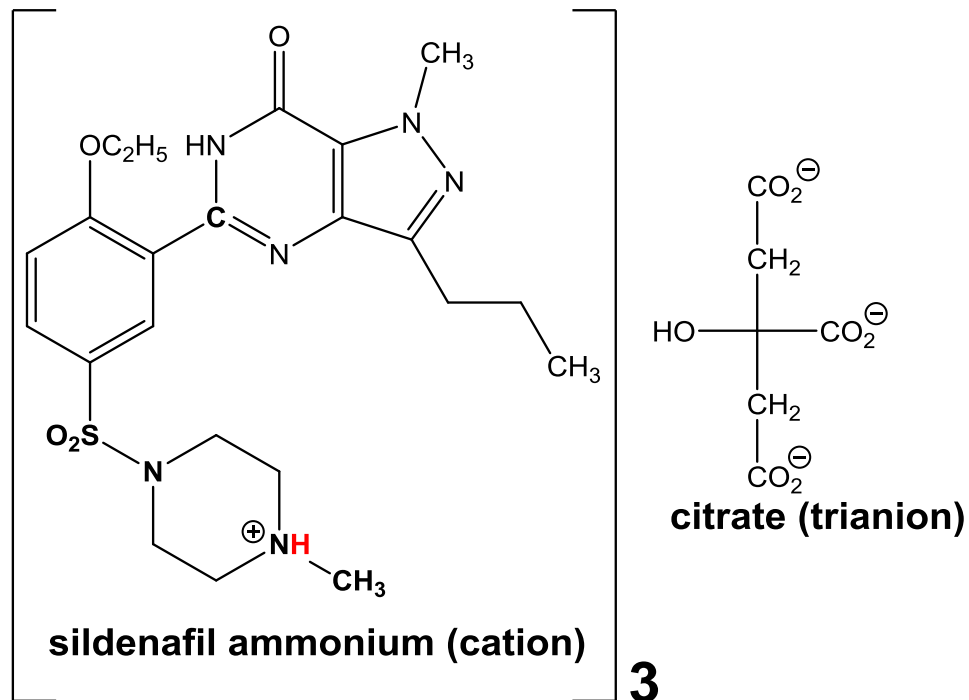
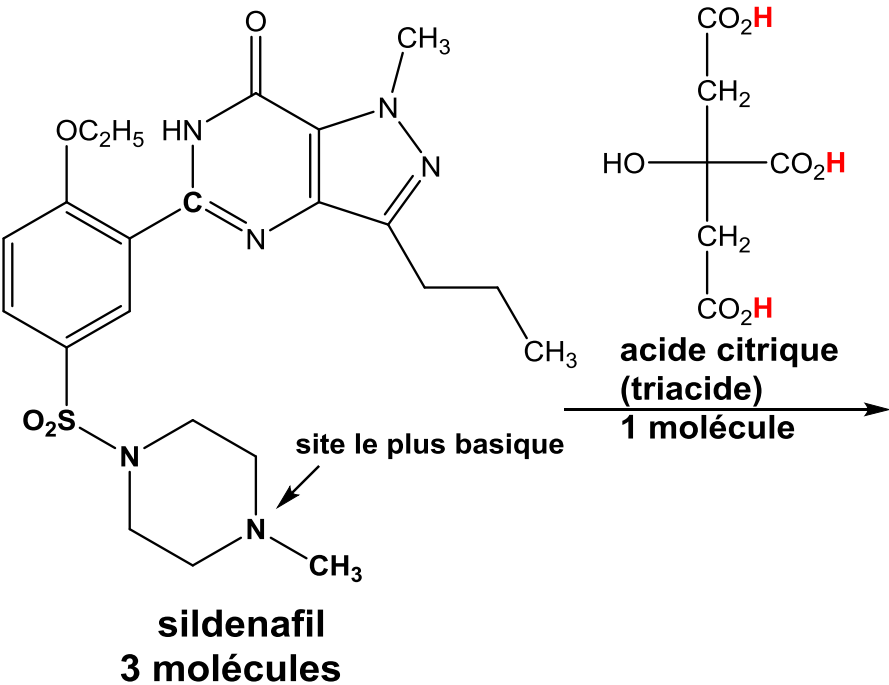
sildenafil (Pfizer) : Med Chem 1990



rendement de 10% $E = 1200$

RME (Reaction **M**ass **E**fficiency) =

masse de **produit** / masse des **réactifs** x100 $\approx 1\%$



SILDENAFIL CITRATE

viagra

exemple de synthèse industrielle d'un médicament

**sildenafil citrate (Pfizer : US\$ 1,93 milliards 2008
1,56 milliards 2016)**

Med Chem 1990 : rendement 10% **E = 1200**
RME ≈ 1%

Med Chem 1994 : rendement 36% **E = 90** **État = 56%**
RME = 10%

Procédé 1997 : rendement 75% **E = 7** **État = 54%**
RME = 26% (récupération des solvants)

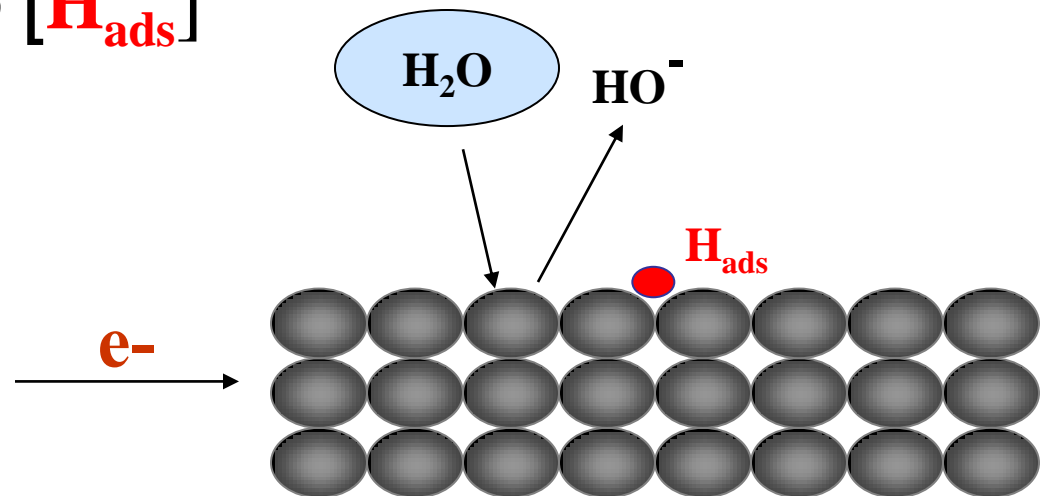
Procédé 20?? : rendement 82% **E = 4** **État = 54%**
RME = 29%

électrosynthèse

hydrogénation électrocatalytique de composés organiques

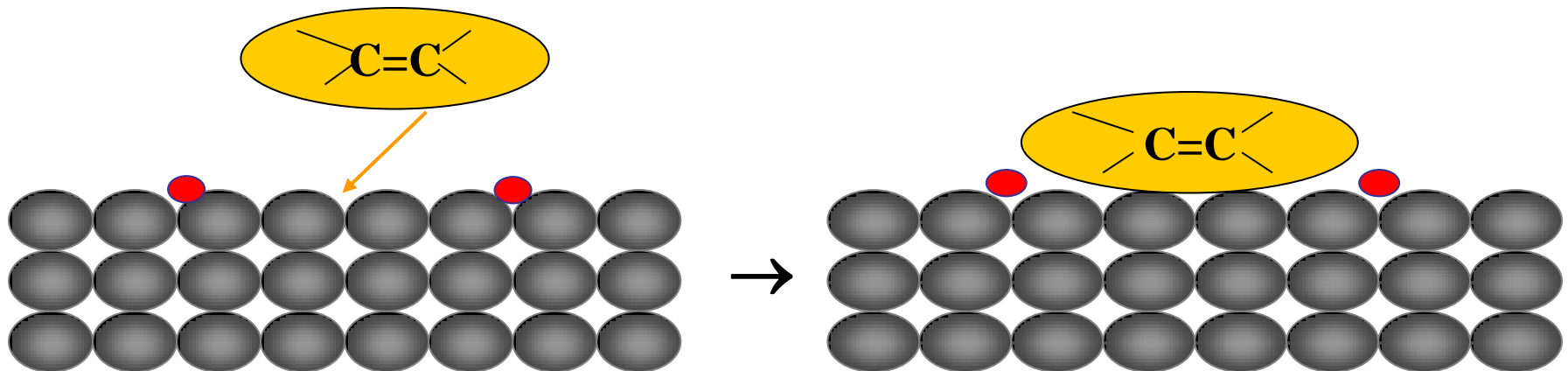
addition *d'hydrogène* à des *molécules organiques insaturées* :

étape 1 : de l'*hydrogène atomique* est généré *in situ* par *réduction électrochimique de l'eau* et est adsorbé à la *surface d'une électrode* [H_{ads}]



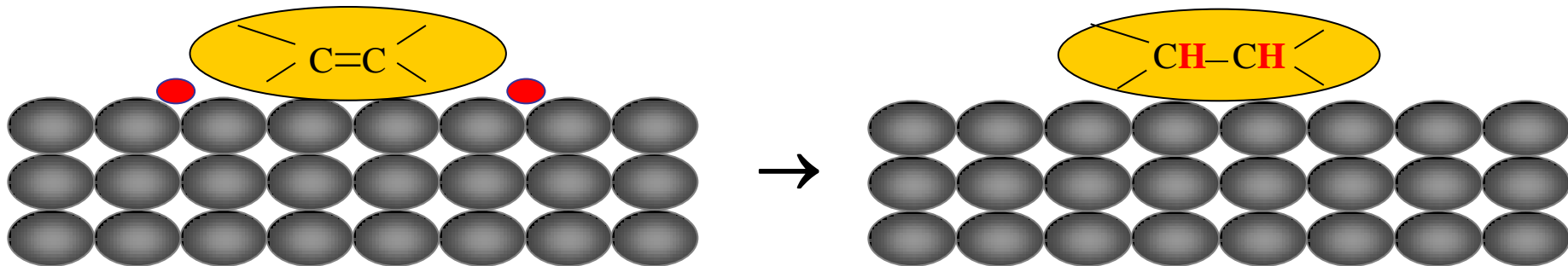
hydrogénation électrocatalytique de composés organiques

étape 2 : la molécule organique est co-adsorbée à la *surface de l'électrode*



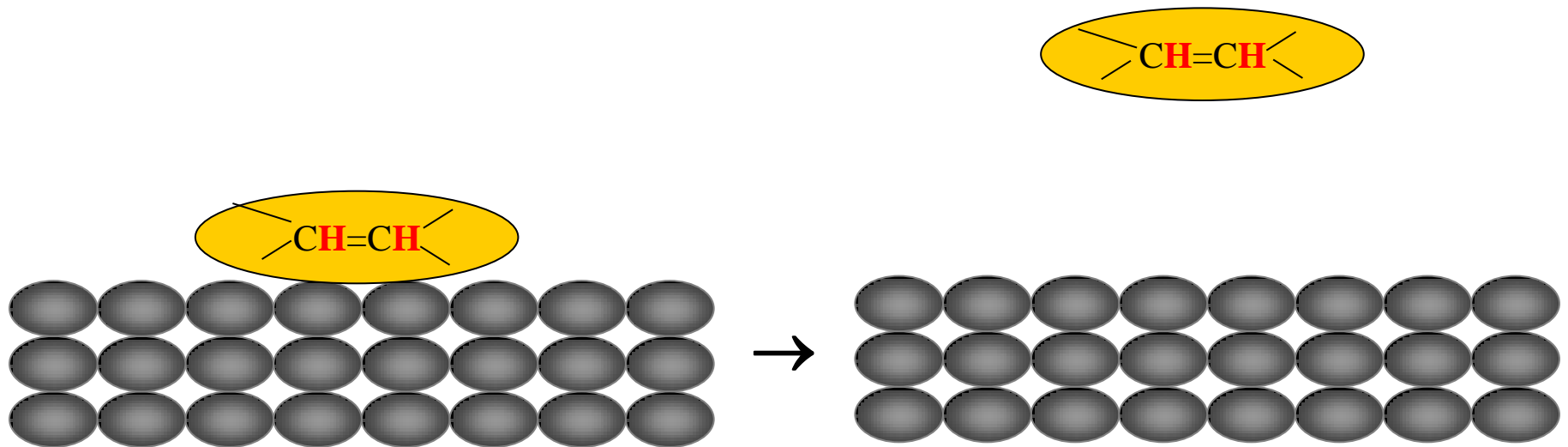
hydrogénation électrocatalytique de composés organiques

étape 3 (*hydrogénation*): sur la **surface de l'électrode**, la **molécule organique adsorbée** réagit avec **deux hydrogènes adsorbés** pour former le produit **hydrogéné adsorbé**



hydrogénation électrocatalytique de composés organiques

étape 4 (*désorption*): le produit hydrogéné adsorbé quitte la surface de l'électrode



HÉC de composés organiques

caractère ou aspect vert :

- génération de l'espèce active directement à la surface du catalyseur (*in situ*) par réduction de l'eau, **ce qui élimine**
 - 1) l'utilisation du dihydrogène obtenu de source fossile
 - 2) la manipulation et le stockage du dihydrogène gazeux emmagasiné sous haute pression (**sécurité, coût**)
 - 3) l'énergie thermique pour dissocier H—H en atomes H → conditions douces de réaction ($T \leq 80 \text{ }^\circ\text{C}$, $P \leq 3 \text{ atm}$) → **sélectivité**

HÉC de composés organiques

caractère ou aspect vert :

- l'électricité, au Québec, est une source d'énergie propre (**verte**)
- solvant vert : *éthanol aqueux* ou *eau* ou *eau + un surfactant vert* (milieu micellaire)
- **Éat** = 50-95% et **RME** = 47%

HÉC de composés organiques

caractère ou aspect non vert :

- si le produit ne précipite pas, une extraction avec un **solvant organique volatil** est nécessaire pour séparer le produit de l'électrolyte support (sel inorganique)
- **dégradation** des électrodes

chimie verte

la **chimie verte** est un domaine de recherche qui est récent (derniers 20-25 ans), de plus en plus de chercheurs s'y consacrent.

le « **degré vert** » (**greenness**) de la chimie est un concept relatif et le **100% vert** est encore loin ... mais la **chimie verte** se développe constamment dans plusieurs domaines, et aussi bien en chimie fondamentale que dans les applications industrielles les produits chimiques de base devront provenir de la **biomasse renouvelable** et du **dioxyde de carbone** (gaz carbonique, CO_2) par des **procédés verts**

chimie verte

remplacer les substances/composés toxiques et polluants par ...

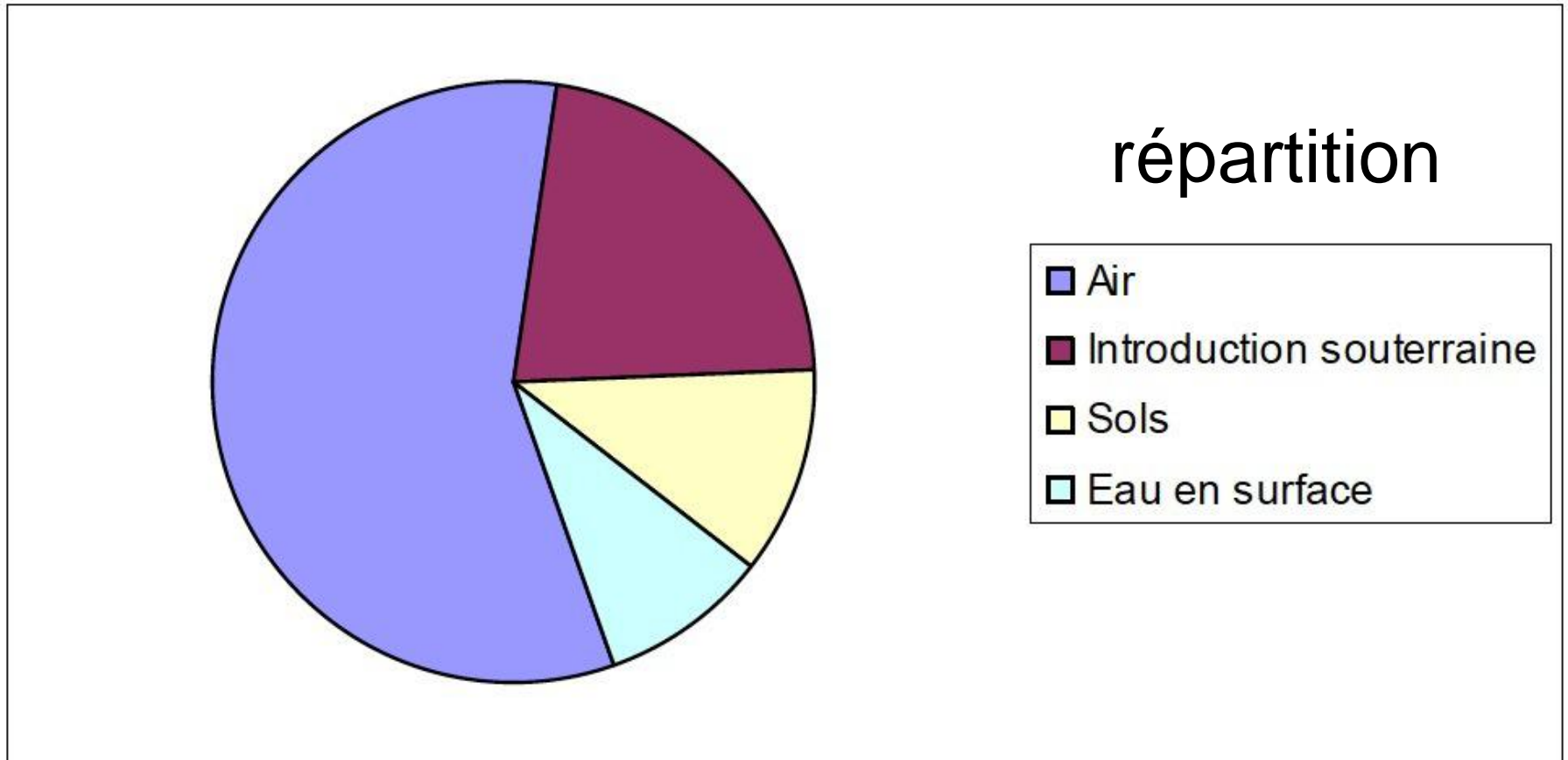
un exemple : le **tétrachloroéthylène** remplacé par le **CO₂ supercritique**

remplacer les solvants volatils et polluants par l'**eau**, des mélanges **eau-alcool**, le **CO₂ supercritique**, les **liquides ioniques**

développer des réactions chimiques **sans solvant** (mécanochimie)

Merci de votre écoute

pollution : produits toxiques dans l'environnement



chimie verte

historique

- 1984 à 1989 : 1^{ères} réactions de “chimie organique classique de synthèse dans l’eau” par *Chao-Jun Li* et *Tak-Hang (Bill) Chan* de McGill
- 1990 : US Congress passed the Pollution Prevention Act
- 1991 : terme officialisé par *Paul T. Anastas* (EPA)
- 1995 : **Presidential Green Chemistry Challenge Award** créé par Bill Clinton (*C-J Li* en 2001)

chimie verte historique

1997 : **Green Chemistry Institute** (ACS)

1998 : énoncé des **12 principes de la chimie verte**
par Paul T. Anastas et John C. Warner
(**Green Chemistry: Theory and Practice**,
Oxford University Press)

2001 : **Canadian Green Chemistry Network**
(affilié à l'ACS)

2003 : ajout des 12 principes de **Green Engineering**

les 12 principes de la chimie verte

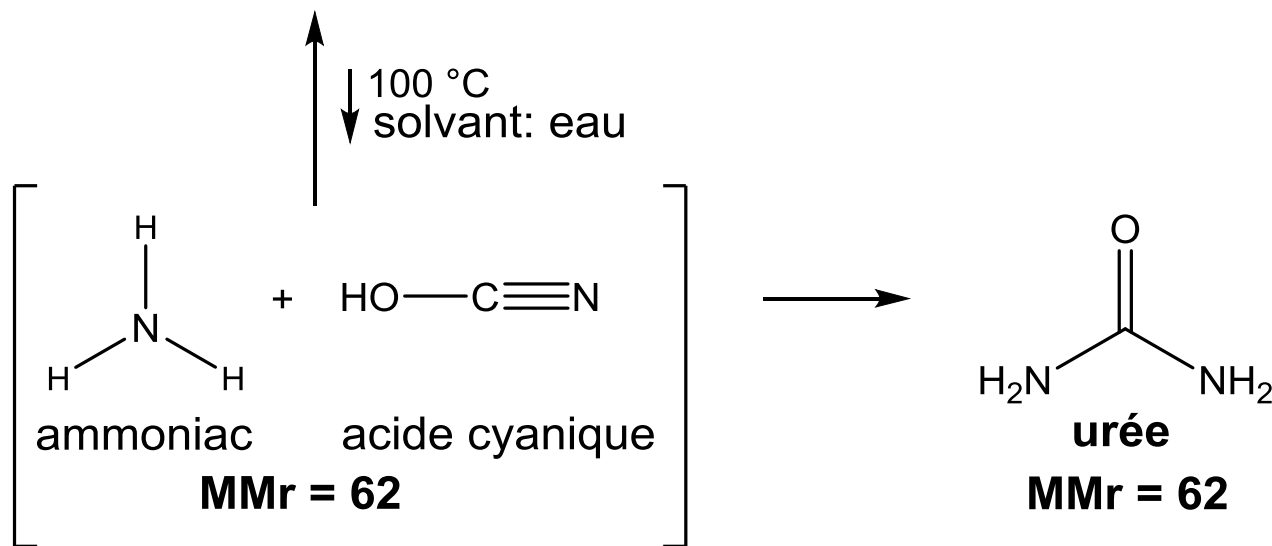
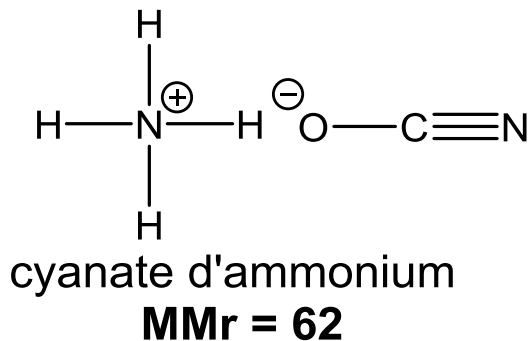
1. prévention de la pollution à la source
2. **économie d'atomes et d'étapes**
3. **conception de synthèses moins dangereuses**
4. conception de produits chimiques moins toxiques
5. **recherche d'alternatives aux solvants polluants et aux auxiliaires de synthèse**
6. limitation des dépenses énergétiques par mise au point de matériaux pour stockage d'énergie et **recherche de nouvelles sources d'énergie à faible teneur en carbone.**

les 12 principes de la chimie verte

7. utilisation de ressources renouvelables à la place des produits fossiles.
8. ***réduction du nombre de dérivés en minimisant l'utilisation de groupes protecteurs / auxiliaires.***
9. ***utilisation des procédés catalytiques***
10. ***conception des produits qui se dégradent dans des conditions naturelles ou forcées (sans polluer)***
11. mise au point de méthodologies d'analyse en temps réel.
12. développement d'une chimie plus sûre

Chimie verte et synthèse organique

synthèse de l'urée par Wöhler en 1828



synthèse de l'urée par Wöhler en 1828

synthèse verte :

économie d'atome (Éat) : 100%

(100 x MMr des réactifs/MMr des produits désirés: 100 x 62/62)

solvant : eau

aucun solvant organique volatil utilisé

énergie requise : eau à l'ébullition

synthèse organique d'un médicament **toute verte?**



- une seule étape (un seul pot de réaction)
- tous les atomes des réactifs se retrouvent dans le produit (**Éa de 100%**), donc aucun groupement protecteur ou auxiliaire utilisé, et aucun résidu
- réaction effectuée dans l'eau, eau-alcool, ou sans solvant (**pas de solvant volatil et polluant**)
- réaction thermique, photochimique ou catalysée : catalyseur non nocif soit organique ou métallique (moins de 10 molécules / 1000 molécules, ≤ 1 mole%, TON ≥ 1000)

synthèse organique d'un médicament **toute verte?**



aucune des molécules utilisées n'est toxique (pour l'homme et l'environnement),

conditions de réaction douces ($T \leq 150 \text{ }^\circ\text{C}$, $P \leq 10 \text{ atm}$)
et 100% sécuritaires (pas de risque d'explosion ou d'incendie),

réaction 100% sélective (**régio-**, **diastéréo-** et **énantiosélective**) :

régiosélective: **ACB** seulement, pas de **BCA**

diastéréosélective: **ACB trans** seulement, pas de **ACB cis**

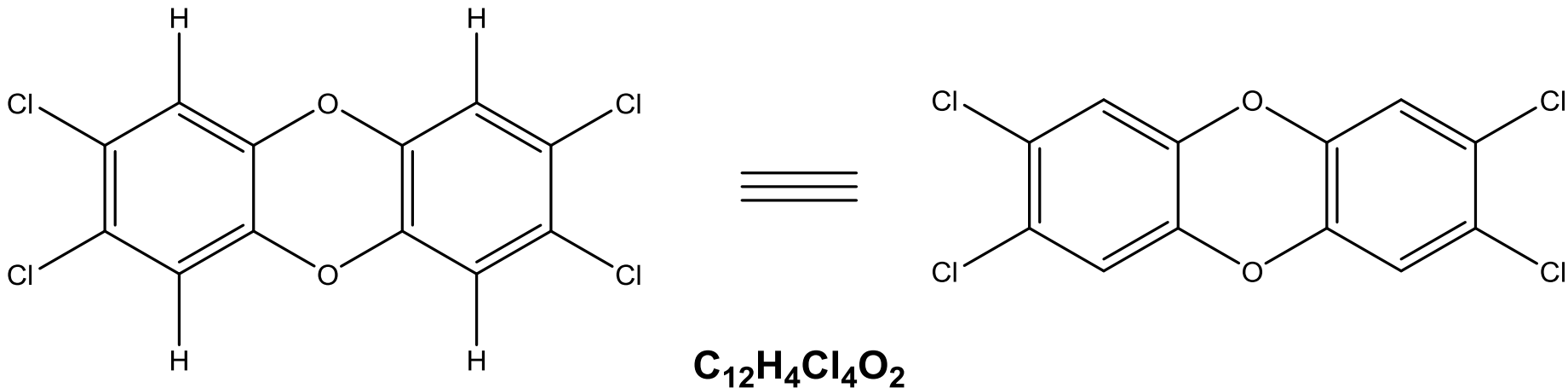
énantiosélective: **ACB trans** seulement, pas **son image miroir**

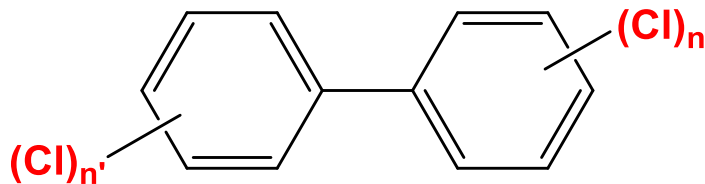
aucun exemple où toutes ces conditions sont remplies

La chimie a mauvaise presse

Accidents :

Surchauffe d'un réacteur d'une usine à **Seveso** (Italie) en juillet 1976. Le nuage toxique de **dioxine** libéré a contaminé une zone de 15 km² et ses 37 000 habitants. À la suite de cet incident, plusieurs cas de chloracné (lésion dermique) sont apparus.

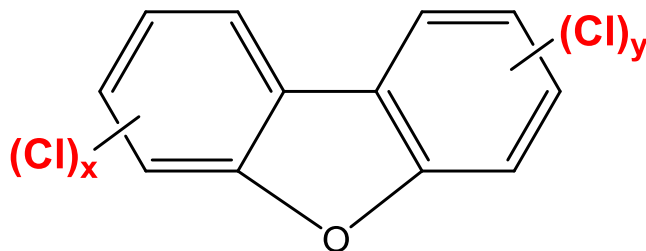




Biphényles polychlorés (BPCs) (1929-1970)

très persistants dans l'environnement (bioaccumulation dans les écosystèmes aquatiques), pas de toxicité aiguë, toxicité à long terme peu connue, les plus abondants (une dizaine) portent 5 ou 6 atomes de chlore

Chaleur intense:
réaction avec O₂

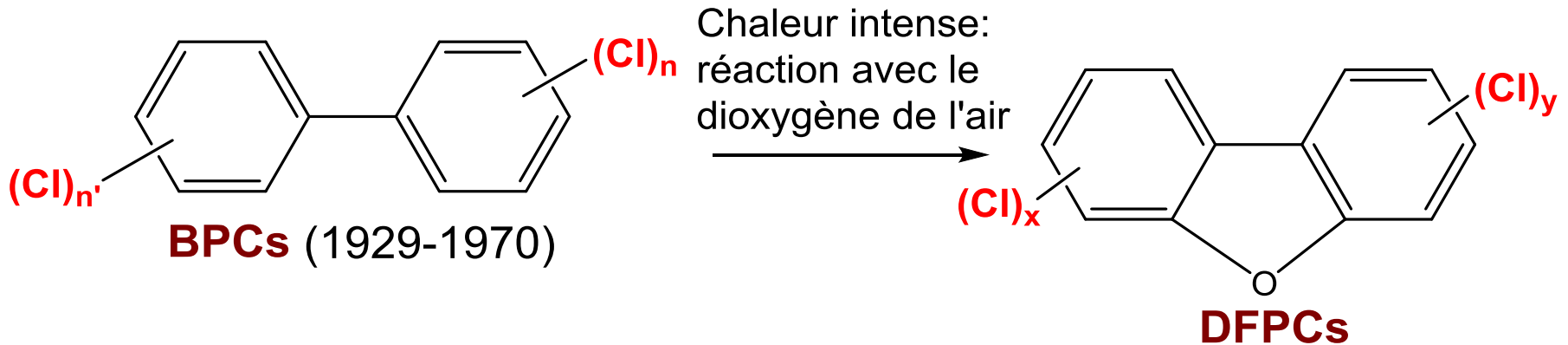


Dibenzofuranes polychlorés

très persistants, ayant une forte affinité pour les sédiments et un potentiel élevé d'accumulation dans les tissus organiques, se retrouvent dans toutes les composantes des écosystèmes, sont toxiques (*Loi canadienne sur la protection de l'environnement*), les plus toxiques comptent 4, 5, ou 6 atomes de chlore

accidents

Saint-Basile-le-Grand, 23 août 1988: feu de barils d'huile contenant des **biphényles polychlorés (BPCs)** épais nuage toxique composé de **BPCs** et de
→ **dibenzofuranes polychlorés (DFPCs)**



accidents

Bhopal (Inde) le 3 décembre 1984 : explosion d'une usine Union Carbide produisant des pesticides et qui a dégagé 40 tonnes **d'isocyanate de méthyle** dans l'atmosphère de la ville : 12 000 morts et 300 000 malades

