

# Chimie organique verte – Introduction générale



**Chimie  
verte**

ulaval.ca

Thierry Ollevier

*Professeur titulaire*

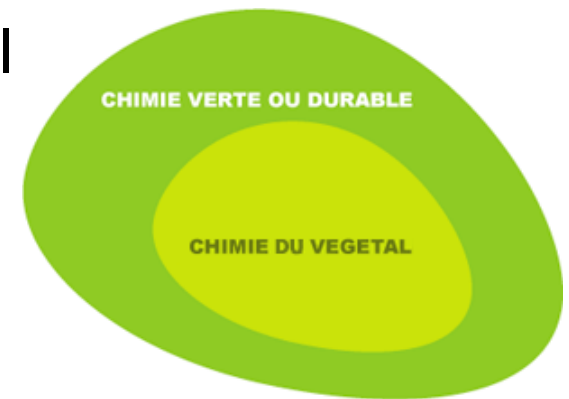
Département de chimie  
Faculté des sciences et  
de génie

CHM-7013



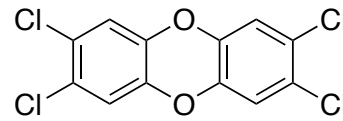
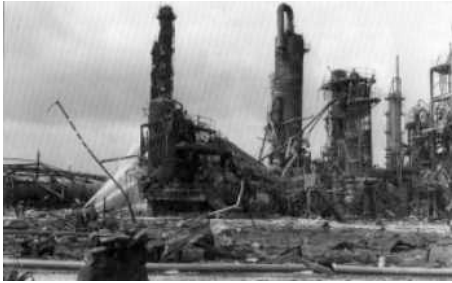
# Chimie – Définitions

- Chimie (n.c., du grec khêmeia « magie noire ») : Science de la constitution des divers corps, de leurs transformations et de leurs propriétés
  - *Chimiste (n.c., 1548) : personne qui s'occupe de chimie, pratique et étudie la chimie*
- Chimie verte ?  
Chimie verte  $\neq$  chimie du végétal



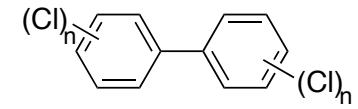
# Les couleurs de la chimie...

Seveso (Italie, 1976)



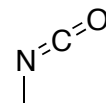
Dioxine

Saint-Basile-le-Grand (Québec, 1988)



BPC

Bhopal (Inde, 1984)



Isocyanate de méthyle

Naufrages Exxon Valdez (USA, 1989)  
– Erika (France, 1999)



Pétrole brut

## ... « Chimie noire » ?

---

- Prise de conscience. Mauvaise image de l'industrie.
- Pollutions. Accidents chimiques.
- Traitement de la pollution.
- Contrôle de la pollution industrielle :
  - réglementation plus stricte,
  - rôle de la chimie (comprendre la dangerosité du point de vue moléculaire),
  - prévention.



# Bienfaits de la chimie

- Augmentation de la qualité de vie
- Augmentation de la durée de vie de l'homme (traitement des maladies, diminution des décès des jeunes enfants ou des personnes âgées, ...) : « chimie rose » \*



- Avancées technologiques de la vie quotidienne

\* Professeur G. Ourisson, Université de Strasbourg, octobre 2010

[http://www.canal-u.tv/video/universite\\_de\\_tous\\_les\\_savoirs/chimie\\_polluante\\_chimie\\_non\\_polluante\\_et\\_chimie\\_depolluante.1144](http://www.canal-u.tv/video/universite_de_tous_les_savoirs/chimie_polluante_chimie_non_polluante_et_chimie_depolluante.1144)

# Domaines d'application de la chimie

---

- Pharmaceutique
  - Médicaments
- Électronique
  - Composants, Affichages (polymères conducteurs)
- Cosmétique
- Domestique
  - Produits de nettoyage, Parfums, Textiles
- Agriculture
- Automobile
  - Peintures, Polymères, Vernis
- Aérospatial

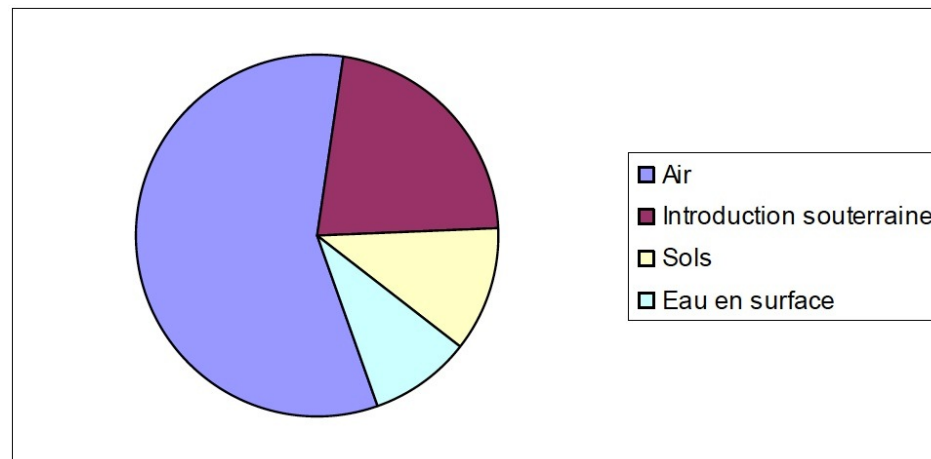
# Industrie chimique en quelques chiffres

---

- 7 % du Produit intérieur brut mondial
- 9 % du commerce mondial
- Croissance estimée : + 85 % (de 1995 à 2020)
- Record de croissance (sur les 50 dernières années)
  - en volume : plastiques d'origine pétrochimique
  - en valeur : produits pharmaceutiques

# Répartition des émissions

- Répartition des émissions de produits chimiques toxiques rejetés dans l'environnement :



# Diversité des productions



Raffinerie



Chimie lourde

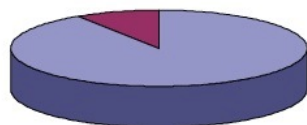


Chimie fine



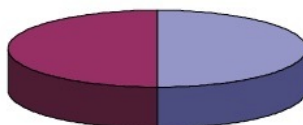
Chimie pharmaceutique

Production mondiale annuelle (T/an) (produits/déchets)

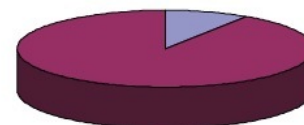


**1-100 M (produits)**  
**0.1 – 10 M (déchets)**

**Facteur E** < 0,1  
(déchets/produits)



< 1 – 5



5 – 50



**10-1000 (produits)**  
**1000 à 0.1 M (déchets)**

25 – 100

# Données du problème

---

- Grande variété de processus chimiques
- Gestion des déchets
- Normes environnementales
- Préoccupations liés à la sécurité
- Raréfaction des matières premières pétrochimiques



# Objectifs

- **Objectif** : Développement *durable*

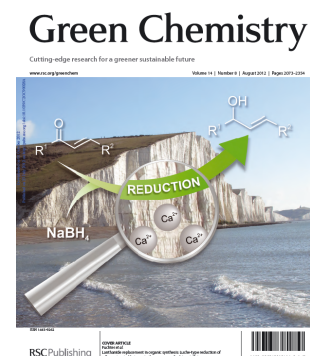
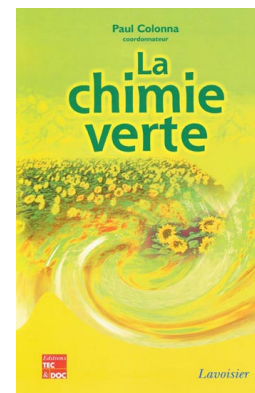
Permettre de satisfaire les besoins de la génération présente sans compromettre les besoins des générations futures

- **Moyen** : Chimie *verte*



# Usages

- Chimie verte :
  - employé pour la première fois dans un article en **1990** (Cathcart)
  - officialisé en **1991** (Paul T. Anastas, Environmental Protection Agency, USA)
- Autres noms :
  - Chimie propre
  - Chimie environnementale
  - Chimie bénigne
  - Chimie durable



# Définition

---

- « Chimie verte »

Conception de produits et de processus chimiques qui réduisent ou éliminent l'usage et la formation de substances toxiques

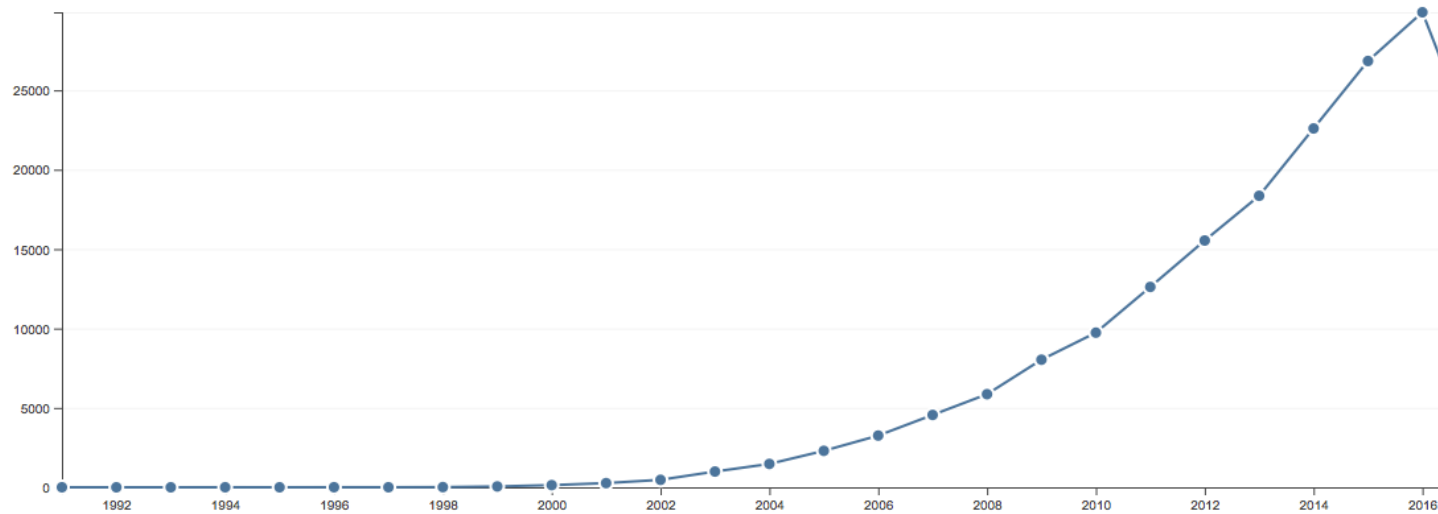
Chimie dans une optique de développement durable

- Définition plus détaillée avec les 12 principes de la chimie verte

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

# Publications

Sum of Times Cited per Year



«Green Chemistry» (topic: article), Web of Knowledge: Web of Science

# Historique

---

- **1995** : « Presidential Green Chemistry Challenge Award » créé par le Président Bill Clinton
- **1997** : « Green Chemistry Institute »
- **1998** : proposition des 12 principes par Paul T. Anastas et John C. Warner (mise en pratique des propositions du « Green Chemistry Institute »)
- **2003** : ajout des 12 principes de « Green Engineering »

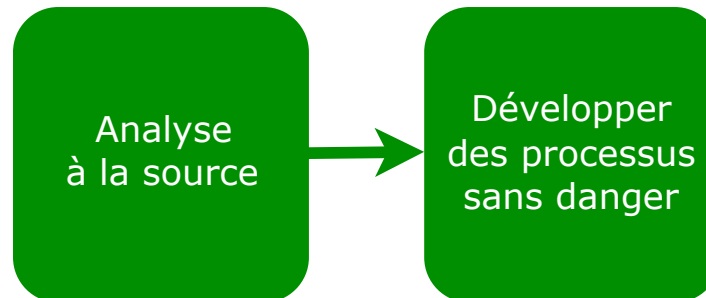
# Approches

- Approche radicalement nouvelle des problèmes
  - Avant : « chimie traditionnelle »



Analyse des circonstances

- Maintenant : chimie verte



Analyse du système intrinsèque



# Nouveau mode de pensée

## Chimie Analyse des circonstances

- Utilisation des produits
- Exposition
- Manipulation
- Traitements
- Protection
- Recyclage
- Coût
- *Gestion des déchets produits pour réguler exposition*

## Chimie verte Analyse du système intrinsèque

- Conception (« design ») moléculaire
- Capacité réduite à présenter du danger
- Sécurité du produit en cas d'accident
- Possibilités de profits augmentées
- *L'objectif est de ne pas créer le danger*

# Notion de risque

---

- Définition :

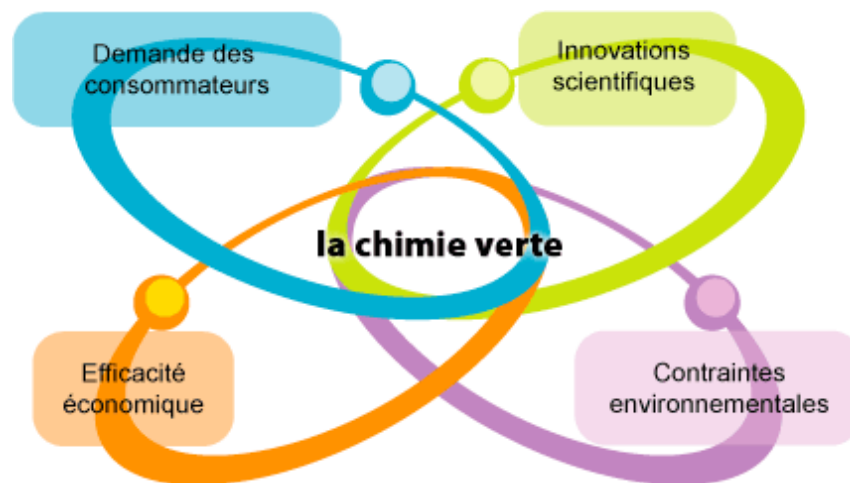
Risque = Danger  $\times$  Exposition

- Objectif de la *chimie verte* :

Réduction du danger

- Danger considéré comme une faille dans la conception

# Enjeux et compromis

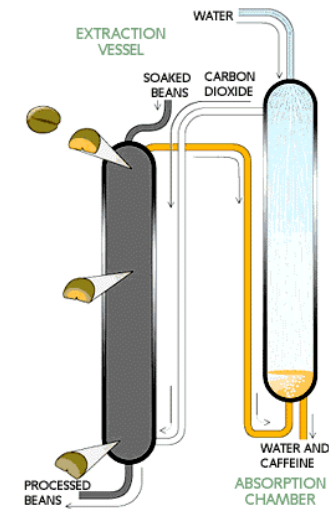


Source : <http://www.biojest.fr>

# Applications : « Décaféination » »



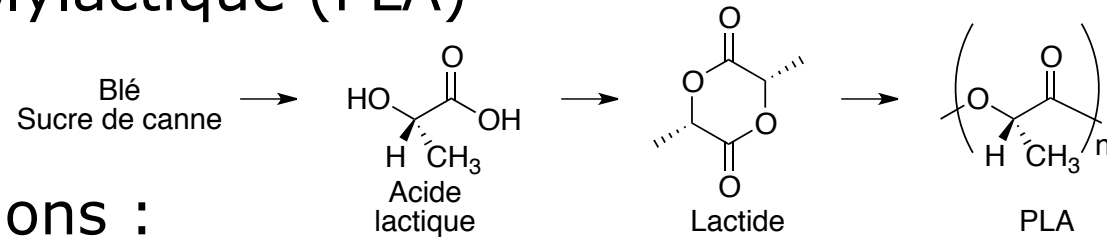
Avec dichlorométhane ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  
(toxique par inhalation)



Avec dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ )

# Applications : Plastiques bio-inspirés

- Acide polylactique (PLA)



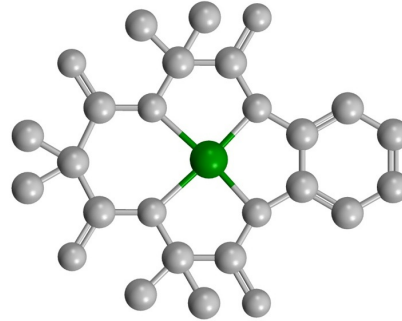
- Applications :

- Bouteilles
- Fibres
- Boîtiers de disques



# Applications : Oxydants industriels

- Dérivé du fer :



- Usages :
  - Textiles : blanchissage, décoloration d'effluents
  - Pâtes et papiers : blanchissage
  - Épuration des eaux : destruction (oxydation) des composés organiques
  - Raffinage du pétrole : oxydation des contaminants soufrés



# Applications : Talampanol

- Prix du *Presidential Green Chemistry Challenge*
- Médicament pour le traitement de l'épilepsie et de maladies neuro-dégénératives
- *Nouveau* procédé :
  - 7 étapes de synthèse avec 3 produits isolés
  - Réduction de **34 000 litres** de solvants et de **300 kg** de déchets de chrome par 100 kg de composé
  - Rendement augmenté de 16 % à 55 %
  - Bio-réduction d'une cétone en alcool chiral avec *Zygosaccaromyces rouxii* (96 %)

# 12 principes



Anastas et Warner (1998)

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

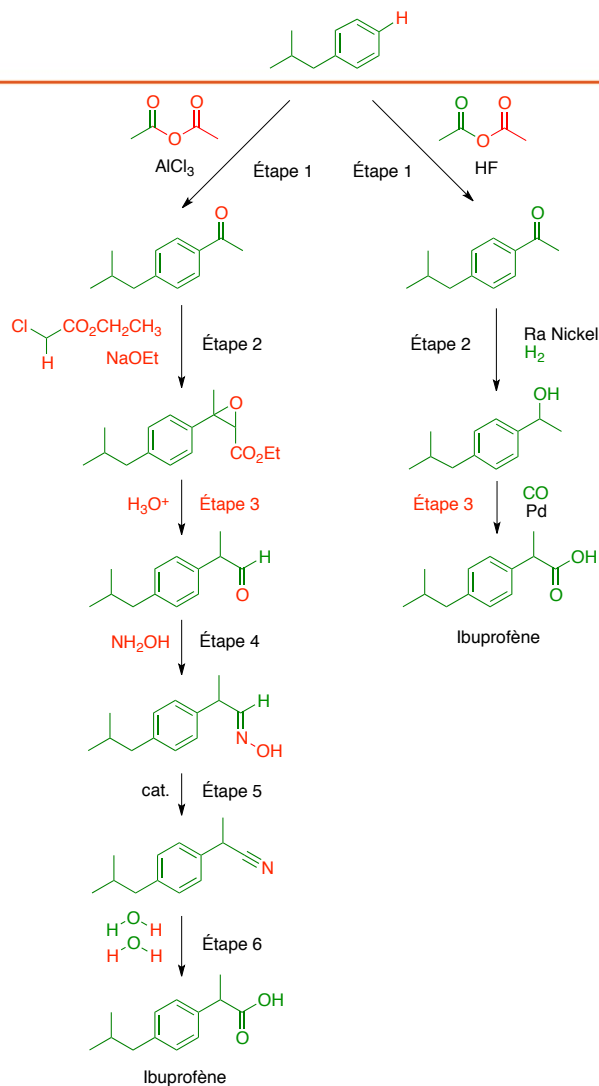
# Synthèse de l'ibuprofène

---

- Exemple représentatif de la *chimie verte*
- Ibuprofène = analgésique, constituant principal de nombreux produits commerciaux
- Historiquement, deux voies de synthèse chimique ont été utilisées pour fabriquer industriellement l'ibuprofène.
- Production industrielle annuelle d'environ 13 000 tonnes d'ibuprofène.
- *Les atomes retrouvés dans les déchets sont en rouge.*
- *Les atomes conservés dans l'ibuprofène sont en vert.*

# Ibuprofène

40 %  
(Procédé Boots)



77 % (99 %)  
(Procédé BHC)

en pratique, 99%, car **le seul produit secondaire est valorisé !** :

Acide acétique



Quelques utilisations commerciales de l'acide acétique :

- Production de vinaigre
- Fabrication de plastiques
- Précurseurs de peintures

# Synthèse de l'ibuprofène

---

- Production industrielle annuelle d'environ **13 000 tonnes d'ibuprofène**.
- Pour le **procédé Boots**, cela implique plus de **20 000 tonnes de déchets**, dont on doit se débarrasser !
- Par le **procédé BHC**, on crée environ **4 000 tonnes d'acide acétique**, qui est recyclé (nombreuses applications commerciales).

## Ibuprofène – Conclusions

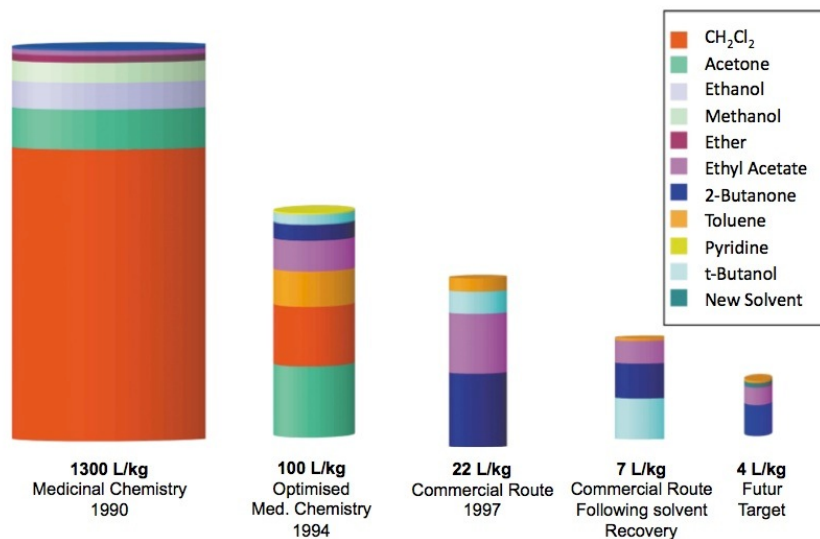
---

- Le procédé BHC respecte plus les principes de la chimie verte, car beaucoup moins de déchets sont produits.
- Le procédé BHC est économiquement plus viable, car moins d'étapes sont requises (procédé plus rapide).
- Dans une optique d'économie d'atomes, le procédé Boots a été délaissé au profit du procédé BHC, plus vert.



# Exemple : synthèse du sildenafil citrate

- Bilan de solvants

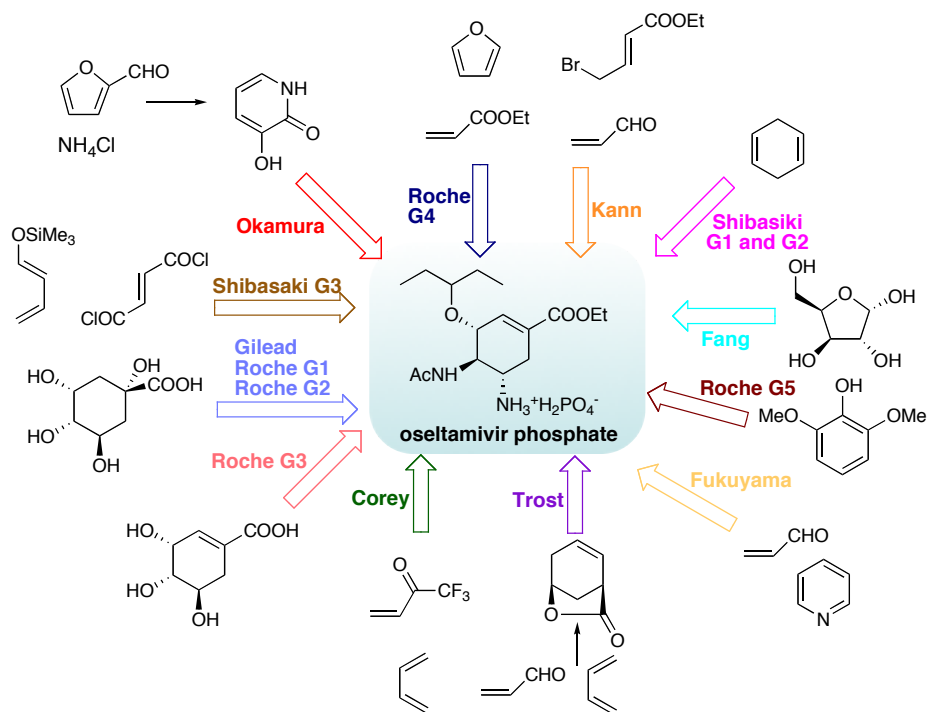


- ✓ Toluène recyclé
- ✓ Plusieurs étapes dans l'acétate d'éthyle (solvant vert)
- ✓ Solvants chlorés supprimés
- ✓ Solvants très volatiles supprimés

« The development of an environmentally benign synthesis of sildenafil citrate (Viagra) and its assessment by Green Chemistry metrics » Dunn, P. J.; Galvin, S.; Hettenbach, K., *Green Chem.* **2004**, 6, 43–48

# Tamiflu™ – Voies de synthèse

- Synthèse du Tamiflu™



« Global Green Chemistry Metrics Analysis Algorithm and Spreadsheets: Evaluation of the Material Efficiency Performances of Synthesis Plans for Oseltamivir Phosphate (Tamiflu) as a Test Case », Andraos, J., *Org. Proc. Res. Dev.* **2009**, *13*, 161–185

# Synthèses – Performances comparées

plan	<i>E</i> -kernel	<i>E</i> -excess	<i>E</i> -auxiliaries	<i>E</i> -total	total mass of waste (kg) <sup>a</sup>
Roche (shikimic acid route - G3)	<b>7.7</b>	<b>24.6</b>	<b>198.6</b>	<b>230.9</b>	<b>94.7</b>
Roche (quinic acid route - G2)	10.1	30.0	267.7	307.9	126.2
Roche (quinic acid route - G1)	30.6	71.1	755.5	857.2	351.4
Roche (desymmetrization route - G5)	17.8	68.4	847.4	933.6	382.8
Gilead	36.7	91.5	808.6	936.7	384.0
Fang	31.0	274.8	> 2275.1	> 2580.9	> 1058
Trost (short) <sup>b</sup>	16.8	141.5	> 2527.1	> 2685.4	> 1101
Trost (long) <sup>b</sup>	23.8	144.5	> 2690.5	> 2858.7	> 1172
Corey <sup>c</sup>	17.5	208.8	> 3056.5	> 3282.9	> 1346
Fukuyama <sup>d</sup>	40.0	163.4	> 3843.0	> 4046.5	> 1659
Roche (Diels–Alder route - G4)	66.8	181.2	> 4855.6	> 5103.5	> 2092
Kann	115.5	285.9	> 13238.0	> 13639.5	> 5592
Shibasaki G1 <sup>e</sup>	366.6	3772.8	> 12055.0	> 16194.4	> 6640
Shibasaki G2 <sup>e</sup>	116.8	1279.9	> 18817.8	> 20214.5	> 8288
Okamura-Corey	78.0	439.8	> 21926	> 22444	> 9202
Shibasaki G3	179.5	1554.1	> 24805.8	> 26539.4	> 10881

Basé sur 1 mole de phosphate de oseltamivir obtenu (0,410 kg)

*Facteur environnemental E = 94.7/0,410*

# Acteurs-clés



## Chimie verte et développement durable



### Chimie verte

Produits chimiques non polluants  
Catalyseurs recyclables  
Économie d'atomes

[developpementdurable.ulaval.ca](http://developpementdurable.ulaval.ca)



CENTRE EN CHIMIE VERTE ET CATALYSE

