

## Chapitre II : La chimie verte et le développement durable

### II.1 Origines et fondements de la chimie verte

#### II.1.1 Aperçu historique de la CV

Cette idée de chimie verte a émergé au début des années 90 en réponse au *Pollution Prevention Act* des États-Unis, qui appelait le pays à éliminer la pollution et la création des déchets par l'amélioration de la conception des produits propres qui n'engendre pas de déchets.

**1990:** US Congress passed the Pollution Prevention Act.

**1991 :** l'EPA (Environment Protection Agency) définissait la chimie verte et le terme officialisé par Paul T. Anastas.

**1995:** Presidential Green Chemistry Challenge Award créée par Bill Clinton.

**1997:** Création de la Green Chemistry Institute (ACS).

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

**2001:** Création de la Canadian Green Chemistry Network (affilié à l'ACS).

**2003:** Ajout des 12 principes de Green Engineering.

**2005 :** Le chimiste japonais Ryōji Noyori a identifié trois clés pour favoriser le développement de la chimie verte : l'utilisation de CO<sub>2</sub> à l'état de fluide supercritique comme un solvant «vert».

**2007:** REACH rationalise et améliore l'ancien cadre réglementaire de l'Union européenne sur les produits chimiques (**Europe Registration, Evaluation, Autorisation and Restriction of Chemicals**).

#### II.1.2 Définition de la chimie verte

Selon Paul Anastas, la chimie verte qu'on appelle aussi chimie durable, chimie propre ou chimie de l'environnement (en anglais *Green Chemistry*), est une chimie moderne qui a pour objectif, la mise en œuvre de procédés et de produits chimiques non **dangereux** et respectueux de l'environnement.

Le terme dangereux :

- Substance inflammable, - Substance explosive,
- Substance toxique - Substance cancérigène et/ou mutagène,
- Substance qui porte atteinte à l'environnement

## II.2 Les douze principes de la chimie verte

Paul T. Anastas, chimiste organicien pour l'Agence de protection de l'environnement des États-Unis, a formulé les 12 principes directeurs de la chimie verte avec John C. Warner. Ils traitent de l'utilisation de solvants plus propres et de matériaux de base renouvelables pour la mise en œuvre de processus efficaces, énergétiquement parlant, et l'utilisation de produits chimiques dégradables dont on peut se débarrasser facilement.

Les douze principes de la chimie verte reposent sur trois fondements essentiels qui sont l'économie de matière, l'économie d'énergie et la réduction des dangers.

### 1. **Prévention**

Mieux vaut éviter de produire des déchets que d'avoir ensuite à les traiter ou à s'en débarrasser. (Limiter la pollution à la source)

### 2. **Économie d'atomes**

Mise en œuvre de méthodes de synthèse qui incorporent dans le produit final tous les atomes des réactifs.

### 3. **Conception de méthodes de synthèse moins dangereuses**

Dans la mesure du possible, les méthodes de synthèse doivent utiliser et produire des substances peu ou pas toxiques pour l'être humain et l'environnement.

### 4. **Conception de produits chimiques plus sûrs**

Mise au point de produits chimiques atteignant les propriétés recherchées tout en étant le moins toxiques possible.

### 5. **Solvants et auxiliaires moins polluants**

Renoncer à utiliser des auxiliaires de synthèse (solvants, agents de séparation, ...etc.) ou choisir des auxiliaires inoffensifs lorsqu'ils sont nécessaires.

### 6. **Concevoir pour l'efficacité énergétique**

La dépense énergétique nécessaire aux réactions chimiques doit être examinée sous l'angle de son incidence sur l'environnement et l'économie, et être réduite au minimum. Dans la mesure du possible, les opérations de synthèse doivent s'effectuer dans les conditions de température et de pression ambiantes.

### 7. **Utilisation de ressources renouvelables**

Utiliser une ressource naturelle ou une matière première renouvelable plutôt que des produits fossiles, dans la mesure où la technique et l'économie le permettent.

## 8. Réduction du nombre de dérivés (déchets)

Éviter, si possible, la multiplication inutile des dérivés en réduisant au minimum l'utilisation de radicaux bloquants protecteurs/déprotecteurs ou de modification temporaire des processus physiques ou chimiques), car ils demandent un surplus d'agents réactifs et peuvent produire des déchets.

## 9. Catalyse

Favoriser les réactions catalytiques au détriment de réactions stœchiométriques.

## 10. Conception de produits dégradables

Les produits chimiques doivent être conçus de telle sorte qu'en fin d'utilisation, ils se dégradent facilement dans la nature.

## 11. Analyse en temps réel en vue de prévenir la pollution

Les méthodes d'observation doivent être perfectionnées afin de permettre la surveillance et le contrôle en temps réel des opérations en cours et leur suivi avant toute formation de substances dangereuses.

## 12. Une chimie fondamentalement plus fiable (réduire les risques d'accidents)

Les substances et leur état physique entrant dans un processus chimique doivent être choisis de façon à prévenir les accidents tels qu'émanations dangereuses, explosions et incendies.

## II.3 La synthèse idéale

La synthèse idéale est une synthèse qui se réalise dans le respect des douze principes de la chimie verte. Une synthèse qui maximise l'incorporation de tous les réactifs dans le produit final (économie d'atomes) tout en minimisant ou éliminant la production de déchets, l'utilisation de solvants toxiques et la consommation d'énergie. Elle s'appuie sur la catalyse, des matières premières renouvelables et garantit la sécurité, la biodégradabilité et l'efficacité.

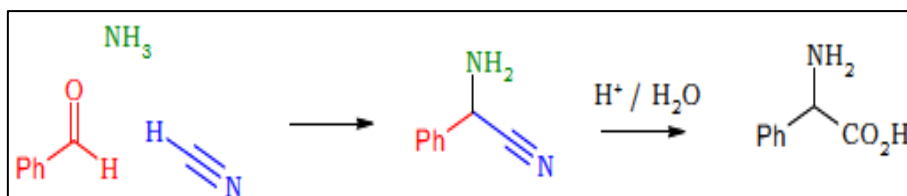
### II.3.1 Les réactions à multicomposants

Les réactions à multicomposants (RMCs) définies comme des réactions en une seule étape "One pot " dans lesquelles trois composés ou plus réagissent entre eux pour former un seul produit. Elles sont une avancée certaine vers cette synthèse idéale puisqu'elles sont économiques en atomes, généralement simple à mettre en œuvre et permettant l'accès à des structures complexes en un minimum d'étapes.

## Exemples de réactions à multicomposants

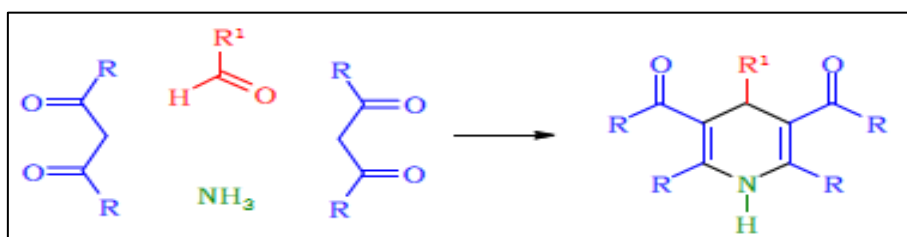
### 1/ Réaction Laurent Gerhardt 1838

La réaction de **Laurent Gerhardt** est la première réaction à multicomposants. En 1838 **Laurent Gerhardt** propose la condensation d'ammoniaque, d'un aldéhyde et de l'acide cyanhydrique en une seule étape afin d'obtenir un acide aminé après une hydrolyse.



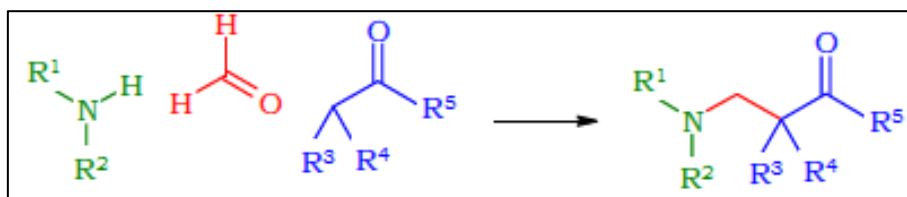
### 2/ Réaction Hantzsch 1882

La réaction de Hantzsch en 1882, consiste en une condensation d'un aldéhyde, d'ammoniaque et de 2 équivalents de β-dicétones pour obtenir une dihydropyridine. Cette réaction est considérée comme la première synthèse à multicomposants d'un hétérocycle.



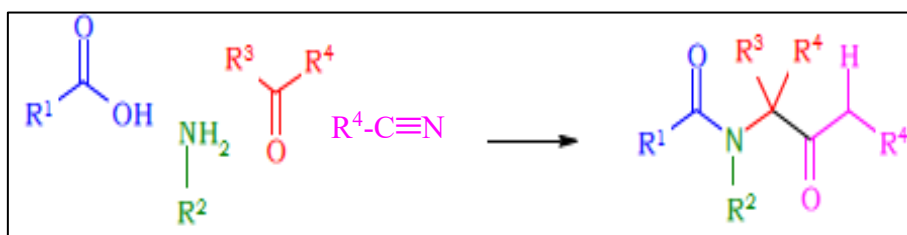
### 3/ Réaction de Mannich 1912

La réaction de Mannich est une réaction à multicomposants qui aboutit à une aminocétone avec une condensation d'une cétone, d'une amine secondaire et du formaldéhyde.



### 4/ Réaction de Ugi 1959

La réaction d'Ugi est une réaction dont laquelle réagissent 4 composants, un acide carboxylique, un nitrile, une amine et une cétone pour former un α-amido-carboxamide.



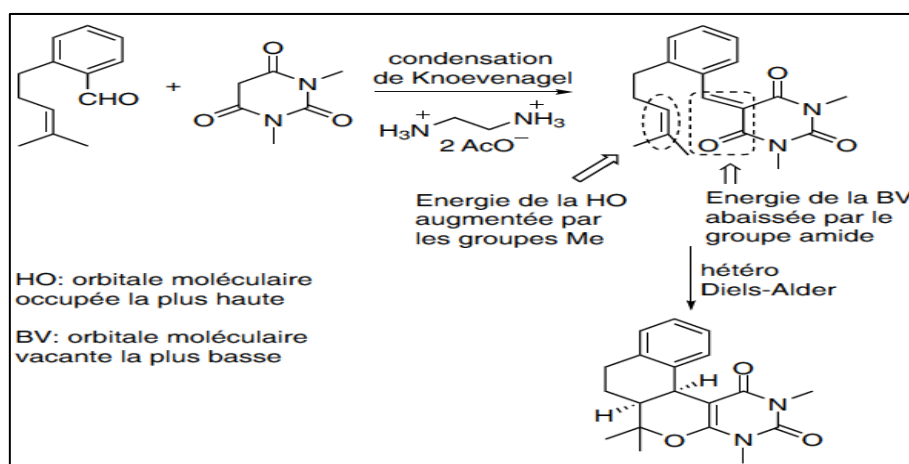
### II.3.2 Les réactions Domino

Les réactions domino (ou en cascade) sont des procédés de synthèse organique permettant de former plusieurs liaisons et cycles en une seule étape, sans isoler d'intermédiaires. En chimie verte, elles sont cruciales pour réduire drastiquement la consommation de solvants, l'énergie et la production de déchets, en optimisant l'économie d'atomes.

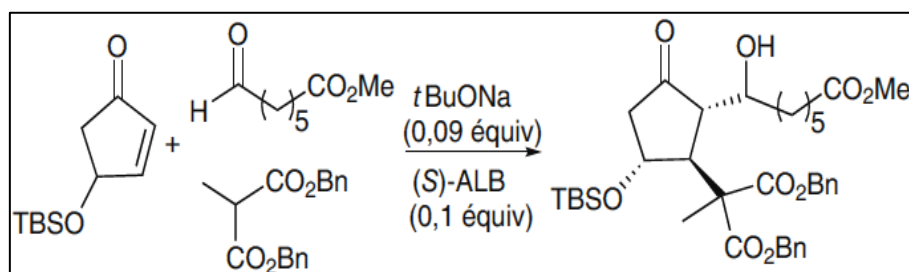
#### Exemple de réaction domino

##### 1/ Réaction Knoevenagel-hétéro Diels-Alder

La réaction de Knoevenagel conduit à un système oxadiène qui peut jouer le rôle d'électrophile dans une réaction d'hétéro Diels-Alder inverse.



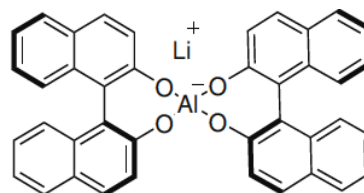
##### 2/ Réaction de Michael



Avec : TBSO : c'est le Tertiobutyldiméthylsilyle ( $t\text{Bu}-(\text{Si}(\text{Me})_2-\text{O}-)$ )

Bn : c'est le benzyl ( $\text{Ph}-\text{CH}_2-$ )

$t\text{BuONa}$  : c'est le tertibutylate de sodium ( $t\text{Bu}-\text{O}^-\text{Na}^+$ )



(S)-ALB c'est un complexe de type :

La réaction d'aldolisation de Michael est une réaction à 100 % d'économie d'atomes.

### II.3.3 Avantages des réactions à multicomposants et dominos

Les avantages des réactions à multicomposants et dominos sont respectueuses d'au moins 3 des 12 principes de la chimie verte dont :

- 1- Economie d'atomes et ainsi d'étapes.
- 2- Utilisation réduite de solvants.
- 3- Absence de produits dérivés lors de la synthèse.

### II.4 Application des principes de la chimie verte en synthèse organique

La chimie verte en synthèse organique vise à concevoir des procédés durables en appliquant les 12 principes clés pour réduire les déchets, la toxicité et la consommation énergétique. Elle privilégie l'économie d'atomes, l'utilisation de catalyseurs, de matières premières renouvelables, et de solvants non toxiques, optimisant ainsi l'efficacité de la production.

#### Applications clés en synthèse organique

- **Économie d'atomes** : Concevoir des réactions où la majorité des atomes des réactifs se retrouvent dans le produit final, minimisant les sous-produits.
- **Catalyse** : Utiliser des catalyseurs (enzymes, catalyseurs métalliques) pour abaisser l'énergie d'activation et augmenter la sélectivité, plutôt que des réactifs stœchiométriques.
- **Solvants verts** : Remplacer les solvants organiques volatils et toxiques (benzène, chloroforme) par de l'eau, des solvants biosourcés (dérivés d'huiles) ou des fluides supercritiques.
- **Matières premières renouvelables** : Valoriser la biomasse, les déchets agricoles ou les huiles usagées (ex: biodiesel par trans-estérification) au lieu de ressources fossiles.
- **Conditions douces** : Réaliser les réactions à pression et température ambiantes pour économiser l'énergie.
- **Réduction des dérivés** : Éviter les étapes de protection/déprotection qui génèrent des déchets inutiles.

Ces approches permettent de synthétiser des molécules complexes de manière plus propre, moins dangereuse et plus économique pour l'environnement.

### II.5 Application des principes de la chimie verte en chimie analytique

La chimie analytique verte applique les 12 principes de la chimie durable pour minimiser l'empreinte environnementale des analyses. Elle se concentre sur la réduction des solvants toxiques, la diminution du volume des échantillons/réactifs, l'efficacité énergétique, et l'automatisation pour prévenir les déchets.

## Principales applications et stratégies

- **Solvants et réactifs "verts" (Principe 5) :** Remplacement des solvants dangereux (chloroforme, benzène) par des alternatives écologiques (eau, fluides supercritiques, liquides ioniques, solvants biosourcés).
- **Micro-extraction et miniaturisation (Principes 1 & 5) :** Utilisation de techniques comme la microextraction sur phase solide (SPME) ou l'extraction liquide-liquide dispersive pour réduire drastiquement la consommation de solvants.
- **Techniques sans solvant :** Développement de méthodes comme la désorption thermique ou l'analyse directe.
- **Efficacité énergétique (Principe 6) :** Utilisation de méthodes analytiques fonctionnant à température et pression ambiantes, et réduction du temps d'analyse.
- **Analyse en temps réel (Principe 11) :** Mise en place d'analyses sur site pour éviter le transport d'échantillons et permettre une détection immédiate de la pollution.
- **Réduction des dérivés (Principe 8) :** Éviter les étapes de dérivation chimique inutiles qui consomment des réactifs et génèrent des déchets.

En résumé, la chimie analytique verte transforme les laboratoires en limitant l'utilisation de ressources coûteuses et toxiques tout en maintenant la fiabilité des résultats.

## II.6 Exemples de synthèses industrielles

### 1/ Synthèse de l'acide ascorbique (Vitamine C)

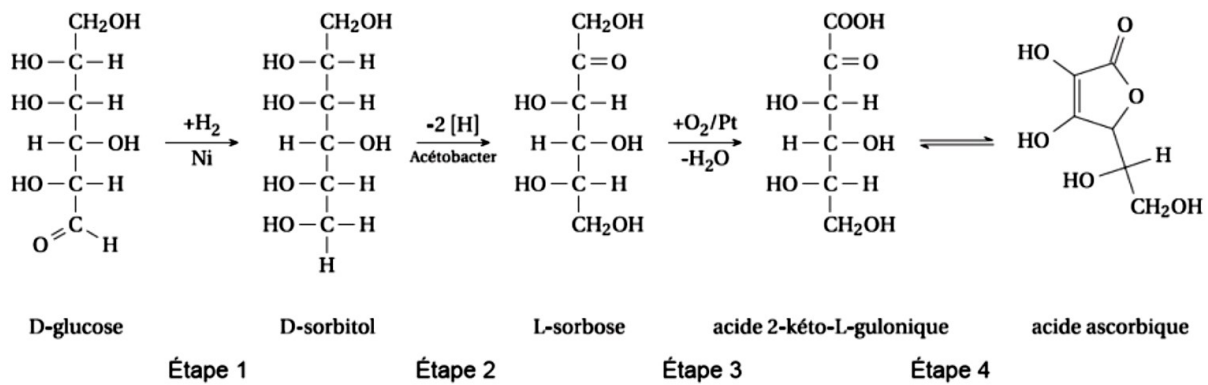
La production mondiale annuelle de vitamine C de synthèse est évaluée à environ 80000 tonnes avec une augmentation annuelle constante de 3-4%. La moitié de la production est employée dans les suppléments de vitamines et les préparations pharmaceutiques, 25% sont employés dans la transformation des produits alimentaires pour la protection des arômes et pigments. Environ 10% sont employés comme supplément dans l'alimentation animale pour améliorer la croissance et la santé des élevages. Enfin, 15% rentrent dans la composition de divers produits tels que les produits cosmétiques.

#### A/ Procédé classique

Le procédé classique, aussi appelé **procédé Reichstein**, a été développé dans les années 1930. Il combine des étapes chimiques et enzymatiques, mais la majorité est chimique.

Le D-glucose est converti en L-acide ascorbique via une série d'étapes chimiques associées à une fermentation bactérienne pour la conversion du D-sorbitol en L-sorbose.

- étape 1 : hydrogénation du glucose en D-sorbitol en utilisant  $H_2/Ni$  ;
- étape 2 : oxydation bactérienne du D-sorbitol en L-sorbose ;
- étape 3 : oxydation catalytique ;
- étape 4 : estérification et traitement au méthoxyde de sodium dans du méthanol suivie d'une acidification par l'acide chlorhydrique (rendement de 70 %).



### Procédé de Reichstein de synthèse de l'acide L-ascorbique (vitamine C) (1933).

Cependant, cette méthode présente deux inconvénients :

- 1- Elle consomme une quantité importante d'énergie car le processus nécessite de fortes températures et pressions.
- 2- Elle nécessite une grande quantité de solvants organiques.

### B/ Procédé vert

Pour réduire l'impact environnemental, un **procédé vert** a été développé. Il repose sur la **biotransformation microbienne** au lieu des réactions chimiques agressives.

#### Étapes principales :

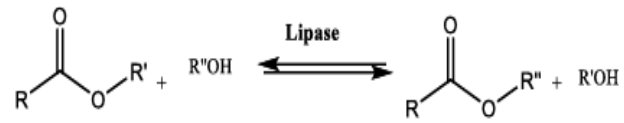
1. **D-glucose** → **D-sorbitol** : Même étape initiale que dans le procédé classique ;
2. **Fermentation microbienne directe** : Le D-sorbitol est converti directement en 2-céto-L-gulonate ou en L-sorbose par des enzymes microbiennes (ex. *Gluconobacter* ou *Klebsiella*) ;
3. **Cyclisation enzymatique** : La 2-céto-L-gulonate subit une cyclisation pour former l'acide L-ascorbique.

### Comparaison entre les deux procédés

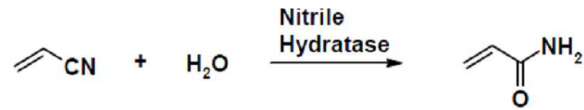
Aspect	Procédé classique (Reichstein)	Procédé vert (biotechnologique)
Étapes chimiques	Majoritaires	Réduites
Étapes enzymatiques	1 (D-sorbitol → L-sorbose)	Plusieurs, y compris la dernière étape
Rendement	60–70 %	75–80 %
Impact environnemental	Plus élevé	Faible
Coût	Moyen	Plus élevé en équipement, mais moins de réactifs

## 2/ Synthèse enzymatique

1- La réaction de trans-estérification :



2- Réaction de synthèse de d'acrylamide de MITSUBISHI



3- Réaction d'isomérisation du glucose en fructose

