



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITÉ DE BATNA-1  
FACULTÉ DES SCIENCES DE LA MATIÈRE  
DÉPARTEMENT DE CHIMIE

EXTRAIT DU PROCÈS VERBAL DE RÉUNION  
DU COMITÉ SCIENTIFIQUE DE DÉPARTEMENT N°2/2021

L'an deux mille vingt et un, le vingt quatre du mois de mai, s'est tenu une réunion ordinaire du Comité Scientifique du Département de Chimie à neuf heures et trente minutes.

**II- Expertise de photocopies**

Le comité scientifique a pris connaissance des rapports d'expertise de photocopies concernant les enseignants suivants :

1- Dr Ghanem Hasna : "Chimie verte"

Les experts désignés (CSD N°1/2021 du 07/03/2021), Dr Chabani Sonia (Université de Batna 2) et Dr Arrif Souad (Université Batna 1) ont émis des rapports positifs.

Le comité a émis un avis favorable à sa diffusion comme support pédagogique.

La séance a été levée à 12 heures.

Le Président du Comité Scientifique

رئيس اللجنة العلمية تقسم الكيمياء  
أ.د. بسوزاهر يسين



*Département de chimie  
Faculté des Sciences de la matière  
Université de Batna 1*

*Polycopié de cours  
Chimie verte*

*Cours destiné aux étudiants Master 2 Chimie  
Organique*

*Semestre 3*

*Préparé par :  
Dr GHANEM HASNA*

*Année universitaire  
2020-2021*

## *Contenu du programme*

<b>CHAPITRE I : La chimie verte et développement durable .....</b>	<b>06</b>
<b>I-1-Historique.....</b>	<b>06</b>
<b>I-2-Développement durable.....</b>	<b>06</b>
<b>I-3-Fondements du développement durable.....</b>	<b>06</b>
<b>I-4- Les quatre principes fondamentaux du développement durable.....</b>	<b>07</b>
<b>I-4-1-La solidarité.....</b>	<b>07</b>
<b>I-4-2-La précaution.....</b>	<b>07</b>
<b>I-4-3-La responsabilité.....</b>	<b>07</b>
<b>I-4-4-La participation.....</b>	<b>07</b>
<b>CHAPITRE II : La chimie verte.....</b>	<b>09</b>
<b>II-1-Définition.....</b>	<b>09</b>
<b>II-2-Les douze principes de la chimie verte.....</b>	<b>09</b>
<b>II-2-1- préventions des déchets.....</b>	<b>10</b>
<b>II-2-2- Economie d 'atome.....</b>	<b>10</b>
<b>II-2-3 - Synthèses chimiques moins nocives.....</b>	<b>10</b>
<b>II-2-4 - Conception de produits chimiques.....</b>	<b>10</b>
<b>II-2-5 - Réduction des solvants et Auxiliaires de synthèse.....</b>	<b>10</b>
<b>II-2-6- Amélioration du rendement énergétique.....</b>	<b>10</b>
<b>II-2-7- Utilisation de matières premières renouvelables.....</b>	<b>11</b>
<b>II-2-8 - Réduction de la quantité de produits dérivés.....</b>	<b>11</b>
<b>II-2-9- Catalyse sélective.....</b>	<b>11</b>
<b>II-2-10 - Conception de substances non – persistantes.....</b>	<b>11</b>
<b>II-2-11- Analyse en temps réel de la lutte contre la pollution.....</b>	<b>11</b>

II-2-12-Chimie essentiellement sécuritaire afin de prévenir les accidents.....	11
II-3-Les défis et les opportunités.....	12
II-3-1-Les défis.....	12
II-3-2-Les opportunités.....	12
II-3-1-1-Le défi industriel.....	12
II-3-1-2-Le défi technologique.....	13
II-3-1-3-Le défi économique.....	13
II- 3-1-4-Le défi social.....	13
II-4-La synthèse idéale.....	13
II-4-1- Réaction Multi composants.....	14
II-4-1-1- Réaction de Strecker.....	15
II-4-1-2- Réaction de Hantzsch.....	15
II-4-1-3- Réaction de Biginelli.....	16
II-4-1-4- Réaction de Mannich.....	17
II-4-1-5- Réaction de Bucherer Bergs.....	17
II-4-1-6- Réaction d'Asinger.....	17
II-4-1-7- Réaction de Passerini.....	18
II-4-1-8- Réaction de Ugi.....	18
II-4-2-Avantages des réactions à multicomposants (RMC).....	19
<b>CHAPITRE III : Les notions de bases .....</b>	<b>21</b>
III-1- Economie d'atomes et économie de matières.....	21
III-1-1- Economie d'atomes(EA).....	21
III-1-2- Calcule d'économie d'atomes EA.....	21

II-1-3-Economie de matièresEm.....	24
III-2-La Catalyse.....	26
III-2-1-Définition.....	26
III-2-2-Les avantages d'une catalyse.....	26
III-2-3-Définition d'un catalyseur.....	26
III-2-4-Importance de la catalyse pour chimie verte.....	26
III-2-5-La catalyse et l'utilisation de réactifs non toxiques sans production de déchets.....	27
III-2-5-1-Sans utilisation de réactifs toxiques.....	28
III-2-5-2- Sans production de déchets.....	28
III-2-6-La catalyse un outil d'économie et de sélectivité.....	28
III-2-1- Economie d'nergie.....	28
III-2-6-2- Sélectivité et économie de matière.....	28
III-3-Chimie sans solvants.....	30
III-3-1-Introduction.....	30
III- 3-2-Travailler sans solvant.....	30
III-3-3-Les techniques de synthèse en absence du solvant.....	31
III-3-3-1-Mortier.....	31
III-3-3-2- Broyeurs.....	32
III- 3-3-3- Photochimie.....	33
III-3-3-4- Micro-ondes.....	34
III-4-Solvants verts pour une chimie verte.....	36
III-4-1- Dioxyde de carbone (CO <sub>2</sub> ).....	37
III-4-2- L'eau (H <sub>2</sub> O).....	37

<b>III-4-3- Liquides ioniques.....</b>	<b>38</b>
<b>III-4-4- Solvants fluorés.....</b>	<b>39</b>
<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>41</b>
<b>REFERENCES.....</b>	<b>42</b>

# *CHAPITRE I*

## *La chimie verte et développement durable*

# **I-La chimie verte et développement durable**

## **I-1-Historique**

L'environnement est désormais au centre des préoccupations des mondes économiques et industriels. Il y a un peu plus de 15 ans, plusieurs chercheurs se sont attachés à proposer des paramètres permettant de qualifier une réaction du label de "chimie verte".

Naissance du concept de chimie verte au début des années 1990. En 1991, l'agence Américaine pour la protection de l'environnement lance la première initiative de recherche en chimie verte.

Le concept de la chimie verte est défini en 1998 par les chimistes Américaines Paul Anastas et John C. Warner appartenant à l'EPA "Environmental protection Agency".

## **I-2-Développement durable**

Aujourd'hui, le développement durable est défini par le besoin de changement dont a besoin notre environnement et aussi ces habitants pour vivre dans un monde plus propre et plus équitable (respecter l'environnement). En outre, le développement durable dépend sur une nouvelle vision à long terme qui prend en compte un caractère indissociable avec des dimensions économique, sociale et ainsi environnementale.

Ce développement durable est un mode d'organisation pour répondre plus efficacement aux besoins du présent et futur. En effet, ce changement vers un modèle plus durable est plus que nécessaire afin de vivre en bonne santé dans un monde plus équitable et sans oublier bien sûr de protéger les ressources naturelles de notre planète.

## **I-3-Fondements du développement durable**

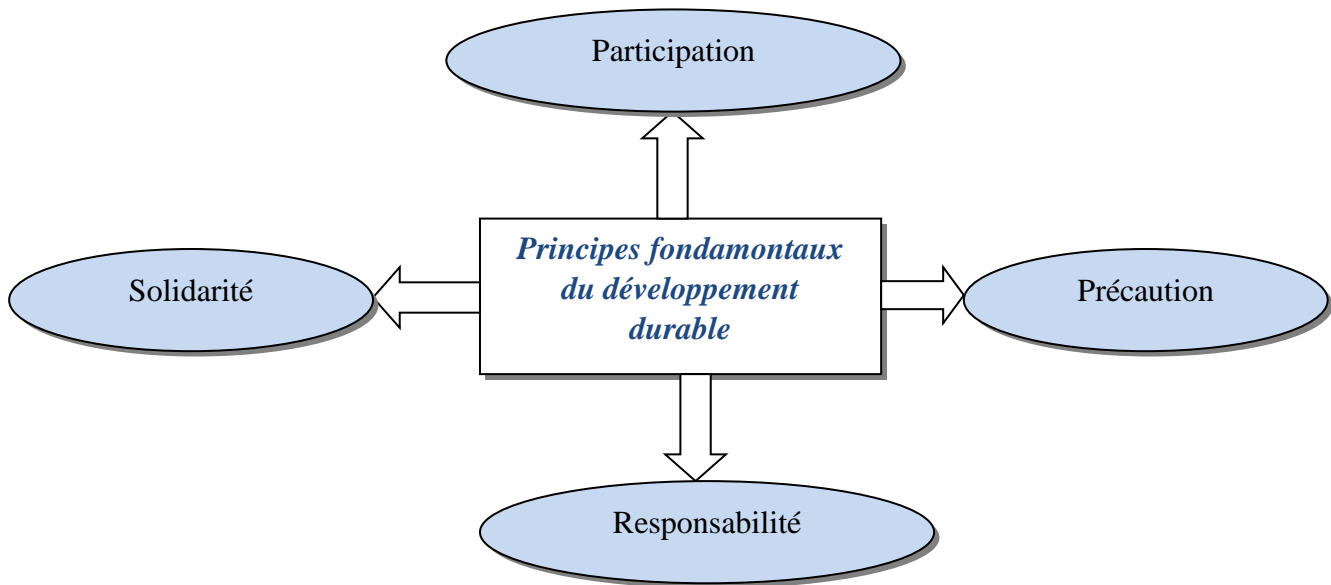
Effectivement, le développement durable suppose en réalité un monde d'organisation qui est basé sur trois piliers à savoir :

- L'équité sociale
- La qualité environnementale
- L'efficacité économique



## I-4- Les quatre principes fondamentaux du développement durable

Le développement durable est basé sur quatre principes fondamentaux pour réussir, dont la solidarité, la participation, la précaution et la responsabilité.



### I-4-1-La solidarité

Cette solidarité doit être retrouvée entre les pays, peuples et parfois entre les membres d'une société.

### I-4-2-La précaution

Prendre des décisions afin de ne pas causer de catastrophes (pollution, effet de serre, accidents.....etc) pour la santé et l'environnement à titre d'exemple limiter les émissions de CO<sub>2</sub> pour freiner le changement climatique.

### I-4-3-La responsabilité

C'est la responsabilité de chaque citoyen et chaque industriel ou agriculteur c'est-à-dire faire payer une taxe aux industries qui polluent l'environnement.

### I-4-4-La participation

Mettre en place des conseils d'enfants et de jeunes donc participation de chacun afin de réaliser une réussite des projets durables.

*CHAPITRE II*  
*La chimie verte*

## II-La chimie verte

### II-1-Définition

La chimie verte (*Green chemistry*) concerne la réduction du risque par la réduction de l'exposition à des produits dangereux. Conception de produits et de processus chimiques qui réduisent (éliminer) l'usage et la formation de substances toxiques " Chimie dans une optique de développement durable ". En effet, la chimie verte est un domaine de recherche qui est récent. En ces dernières années (25 ans) de plus en plus de chercheurs s'y consacrent pour son succès.

La chimie verte  $\neq$  chimie du végétal

- parfois appelée chimie durable, renouvelable ou bien propre.
- Qu'est ce que la chimie verte ?

C'est l'ensemble des principes et des techniques visant à réduire ou éliminer l'usage ou bien la formation des substances dangereuses ou bien toxiques dans la conception, la production et l'utilisation des produits chimiques.

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

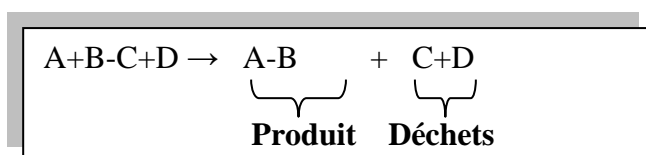
Les principes de la chimie verte sont rappelés ci - dessous - Elle s'attache autant tout à produire en minimisant les déchets, réduisant au maximum l'emploi de produits toxiques et en utilisant des réactions rapides et efficaces.

1. Prévention des déchets " Eviter les déchets ".
2. Economie d'atomes.
3. Synthèses chimiques moins nocives ou dangereuses.
4. Conception de produits chimiques plus sécuritaires.
5. Réduction des solvants et auxillaires plus sécuritaires.
6. Amélioration du rendement énergétique (efficacité énergétique).

7. Utilisation de matières premières renouvelables.
8. Réduction de la quantité de produits dérivés.
9. Catalyse sélectives (l'utilisation de la catalyse).
10. Conception de substances non- persistantes.
11. Analyse en temps de la lutte contre la pollution.
12. Chimie essentiellement sécuritaire afin de prévenir les accidents.

### **II-2-1-Préventions des déchets**

Prévenir et limiter la production ou la formation des déchets. Mieux vaut éviter de produire les déchets que d'avoir ensuite à les traiter.



### **II-2-2-Economie d 'atome**

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

### **II-2-3-Synthèses chimiques moins nocives**

Faire des réactions chimiques avec des produits / Réactifs avec peu ou pas de toxicité en utilisant alors des voies enzymatiques ou biocatalyses.

### **II-2-4 -Conception de produits chimiques**

Concevoir des produits et des composés chimiques avec peu ou pas de toxicité.

### **II-2-5 -Réduction des solvants et Auxillaires de synthèse**

Minimiser l'utilisation de composés réactionnels intermédiaires.

### **II-2-6-Amélioration du rendement énergétique**

Recherche l'efficacité énergétique de la réaction c'est-à-dire travailler à température ambiante et pression normale quand cela est possible.

### **II-2-7-Utilisation de matières premières renouvelables**

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

- Fossile : C'est le reste des végétaux.
- Hydrocarbure : Composés organiques contenant essentiellement des atomes de carbones et hydrogènes

### **II-2-8 -Réduction de la quantité de produits dérivés**

Modification du procédé physico- chimique "électrochimie ou biosynthèse c-à-d : Synthèse courtes + limites les produits secondaires.

### **II-2-9-Catalyse sélective**

Utiliser au maximum les catalyseurs dans la réaction chimique afin de minimiser les quantités de réactifs utilisés et déchets produits " il faut favoriser l'utilisation de réactifs catalytiques les plus sélectifs possible.

### **II-2-10-Conception de substances non-persistantes**

Les produits chimiques doivent être conçus à pouvoir se dissocier en produits de dégradation non nocifs, cela dans le but d'éviter leur persistance dans l'environnement.

### **II-2-11-Analyse en temps réel de la lutte contre la pollution**

Des méthodologies analytiques doivent être élaborées afin de permettre une surveillance et un contrôle en temps réel et en cours de production avant qu'il y ait apparition de substances dangereuses.

### **II-2-12-Chimie essentiellement sécuritaire afin de prévenir les accidents**

Prévention du risque industriel, concevoir des produits chimiques dans des formes appropriées (liquide, solide ou gaz) afin de limiter les risques d'accident à titre d'exemple exposition, incendies et également diffusion dans l'environnement.

## **II-3-Les défis et les opportunités**

### **II-3-1-Les défis**

De nos jours, la chimie verte doit prouver son efficacité industrielle, économique et ainsi environnementale, pour cela elle doit répondre à quatre défis principaux qui s'imbriquent entre eux dont :

- 1/ Défi Technologique.
- 2/ Défi Industriel.
- 3/ Défi Sociétal.
- 4/ Défi Economique

Les avancées technologiques constituent probablement l'une des principes ; forces motrices du développement de la chimie verte.

Les chercheurs doivent trouver des solutions nouvelles ou qui se substituent à celles déjà en place à condition qu'elles soient compétitives (défi économique), qu'elles s'intègrent à un bilan global (défi industriel).

### **II-3-2-Les opportunités**

La chimie verte et la chimie du végétal représentent donc des opportunités pour les industries tant en termes de gain de compétitivité, que de diversification de marchés (développement de la chimie du végétal pour des agro-industriels, nouveaux débouchés pour le secteur agricole) ou d'attractivité.

#### **II-3-1-1-Le défi industriel**

En effet, l'industrie doit faire face à :

- L'augmentation des prix des matières issues du pétrole ainsi qu'à l'épuisement prochain de ces ressources.
- Une obligation de réduction drastique des émissions polluantes des procédés chimiques et en particulier de la libération des gaz à effet de serre.
- Une pression réglementaire forte concernant l'utilisation des matières premières, des intermédiaires de synthèse et des produits de l'industrie chimique mais également avec plusieurs autres directives européennes concernant la fin de vie des matériaux.

### **II-3-1-2-Le défi technologique**

Les technologies peuvent répondre à un ou plusieurs des principes de la chimie verte et s'expriment à travers 3 principales thématiques :

- Celles des processus.
  - Des produits de substitution.
  - La sécurité.

### **II-3-1-3-Le défi économique**

Il est important de signaler aux opérateurs économique ce qui suit :

- Leur faire accepter que les exigences du développement durable influent sur la croissance d'aujourd'hui et qu'il est indispensable d'anticiper les conditions de celles de demain.
- Les sensibiliser au fait que le développement durable peut être un facteur de différenciation concurrentielle.

### **II- 3-1-4-Le défi social**

Aujourd'hui, les préoccupations environnementales se généralisent même si la modification des comportements parfois du temps à se mettre en place.

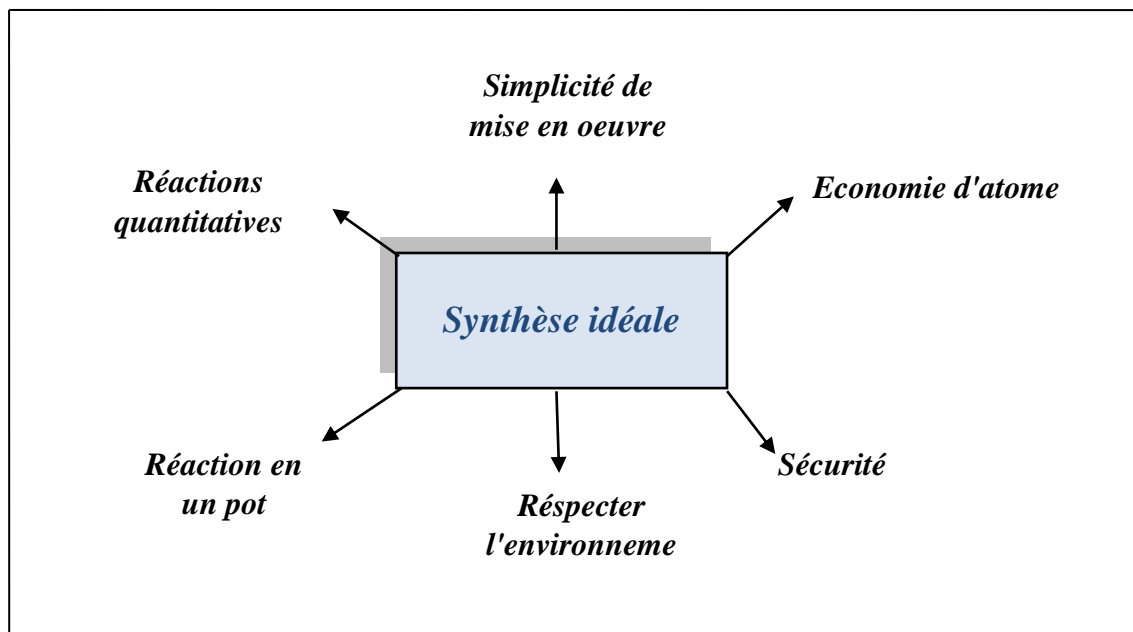
D'un côté se trouvent les attentes de la société en terme de santé, de non-toxicité des produits consommés de respect de l'environnement, d'éco-responsabilité des entreprises, et de l'autre se situent les attentes des entreprises qui doit allier les progrès environnementaux avec les exigences de compétitivité.

D'un côté comme de l'autre, la chimie verte, pour être acceptée, doit être comprise (acceptabilité sociale). De ce point de vue, la sensibilisation et la communication restent alors des facteurs clés de la réussite.

### **II-4-La synthèse idéale**

A l'heure où le terme " chimie " semble faire peur, accusé de nombreux maux (Maladies, pollutions) de manière plus ou moins justifiée. Le concept de synthèse idéale est avancé pour répondre au défi d'une chimie verte et propre plus compatible.

La synthèse idéale tient compte des préoccupations économiques (rendement élevé), sociales (sûretés des procédures ...) et environnementale (réaction sans solvant, absence de déchets de réaction) (**Figure II-1**).



**Figure II-1: Principes de la synthèse idéale**

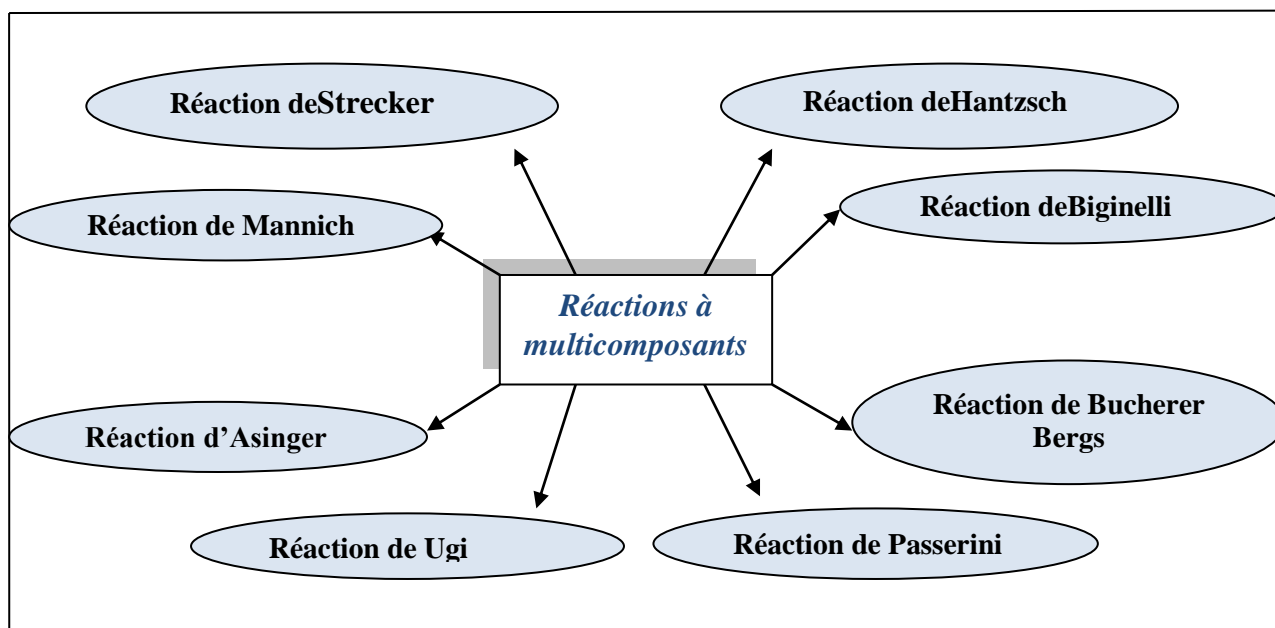
#### **II-4-1- Réaction Multicomposants**

Les réactions à multicomposants (RMC<sub>s</sub>) définies comme des réactions en un " pot " dans lesquelles trois composés ou plus réagissent entre eux pour former un produit unique.

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.

Ses réactions sont des réactions propres dans la mesure où l'utilisation de solvant est limitée à la réaction en elle-même (**Figure II-2**).

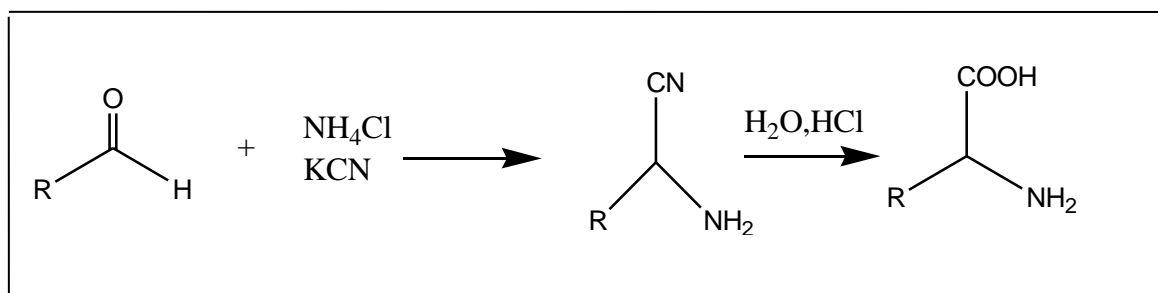




**Figure II-2 : Réactions à multicomposants**

#### II-4-1-1- Réaction de Strecker

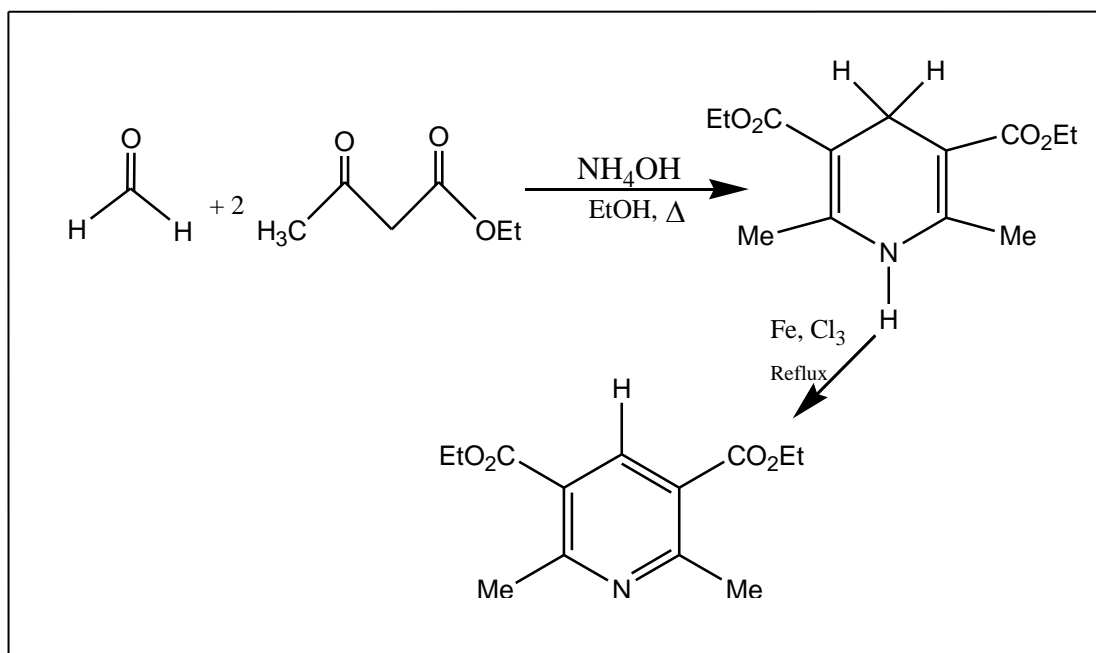
La réaction de Strecker est considérée comme la première réaction à multicomposants. En 1850 Strecker propose la condensation d'ammoniaque, d'un aldéhyde et de cyanure de potassium en un pot afin d'obtenir un acide  $\alpha$ -aminé après une hydrolyse (**Figure II-3**).



**Figure II-3: Réaction de Strecker**

#### II-4-1-2- Réaction de Hantzsch

La réaction de Hantzsch en 1882, consiste en une condensation d'un aldéhyde, d'ammoniaque et de 2 équivalents de  $\beta$ -cétocarbonyls pour obtenir une dihydropyridine (**Figure II-4**). Cette réaction est considérée comme la première synthèse à multicomposants d'un hétérocycle.

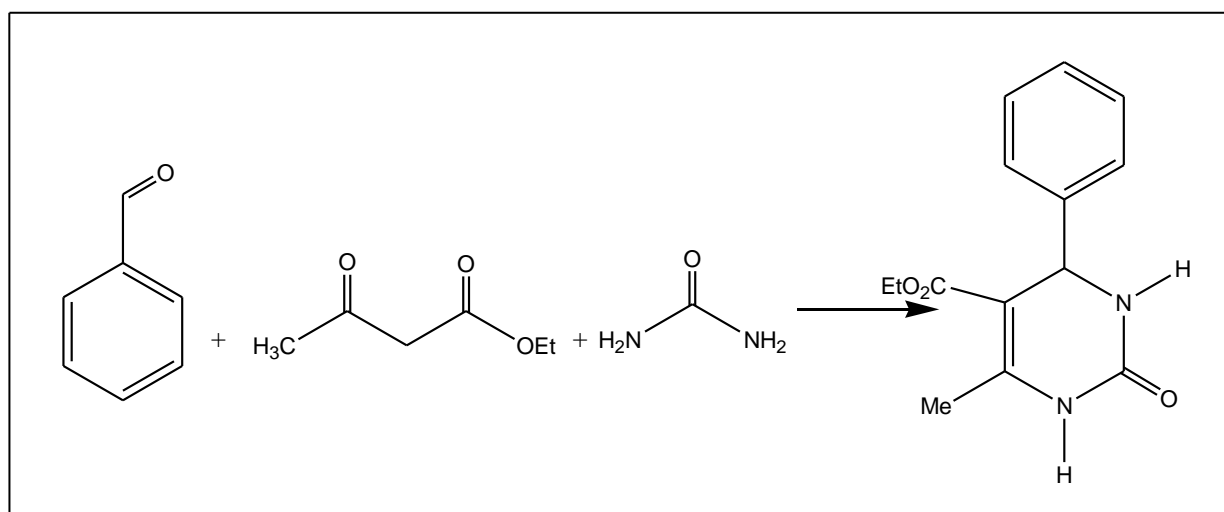


**Figure II-4: Réaction de Hantzsch**

### II-4-1-3- Réaction de Biginelli

Après la découverte de Hantzsch, Biginelli a étudié en 1893 une nouvelle réaction à 3 composants en un pot.

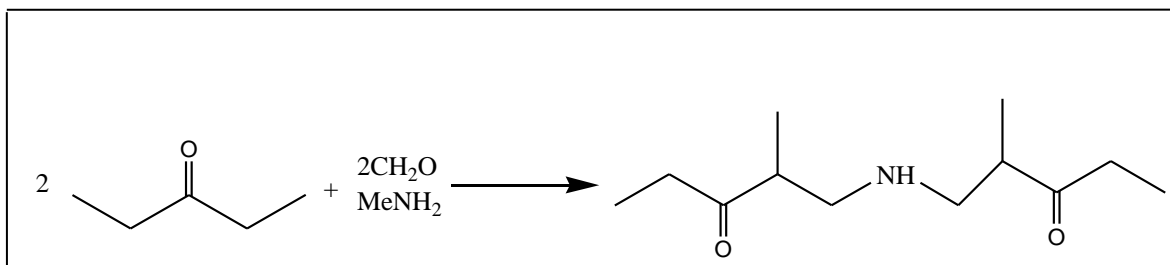
Cette réaction a été réalisée entre un aldéhyde qui se condense avec l'urée et un  $\beta$ -cétoesters en présence d'un catalyseur pour synthétiser les composés dihydropyrimidinones. Ces dernières sont très utilisés en industrie pharmaceutique (Figure II-5).



**Figure II-5: Réaction de Biginelli**

#### II-4-1-4- Réaction de Mannich

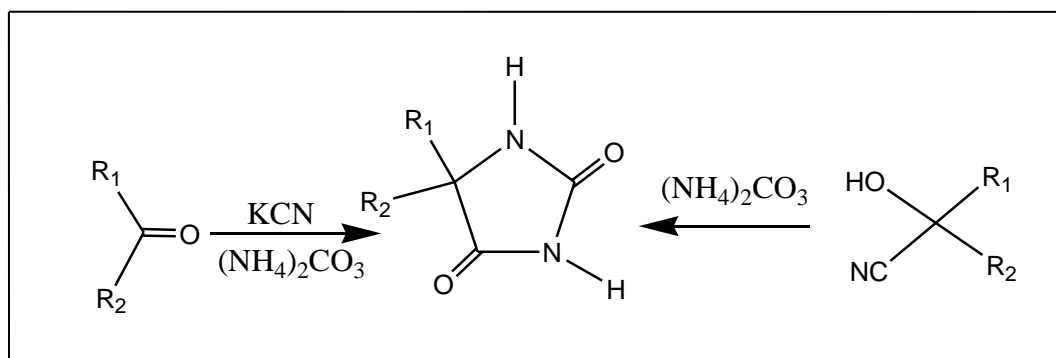
La réaction de Mannich en 1912 l'une des réactions à multicomposants la plus célèbre à cause de son utilisation dans la synthèse de la tropinone par Robinson, c'est une condensation d'une cétone, d'une amine et du formaldéhyde (**Figure II-6**).



**Figure II-6: Réaction de Mannich**

#### II-4-1-5- Réaction de Bucherer Bergs

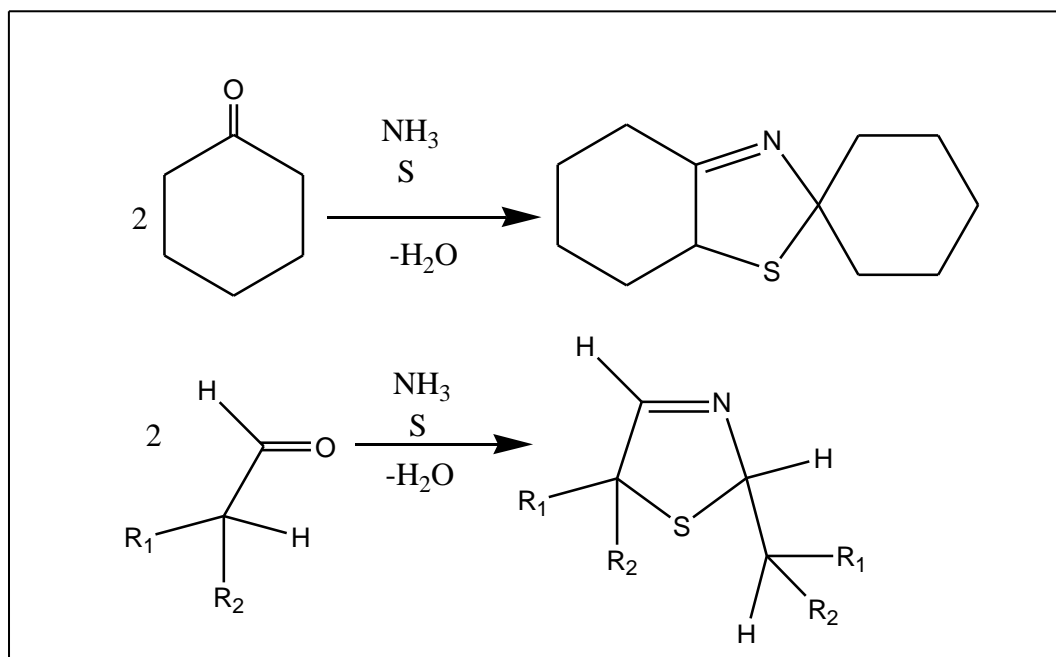
En 1934 Bucherer Bergs a proposé une réaction chimique de composé carbonylé entre un aldéhyde ou cétone ou cyanohydrine avec du carbonate d'ammonium et du cyanure de potassium pour former des hydantoines (**Figure II-7**).



**Figure II-7: Réaction de Bucherer Bergs**

#### II-4-1-6- Réaction d'Asinger

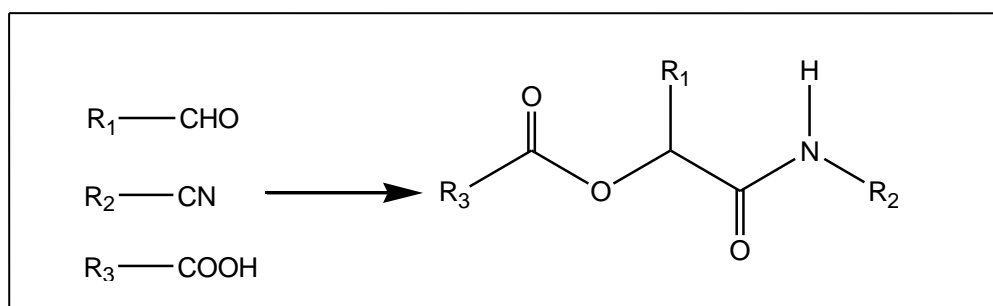
La synthèse d'Asinger a été découverte en 1956 à 4 composants dont : soufre élémentaire, cétone ou un aldéhyde  $\alpha$ -substitué, l'ammoniac et un autre composant avec un groupe carbonyle afin d'obtenir des thiazolines ou bien un mélange de plusieurs 3-thiazoline (**Figure II-8**).



**Figure II-8: Réaction d'Asinger**

#### II-4-1-7- Réaction de Passerini

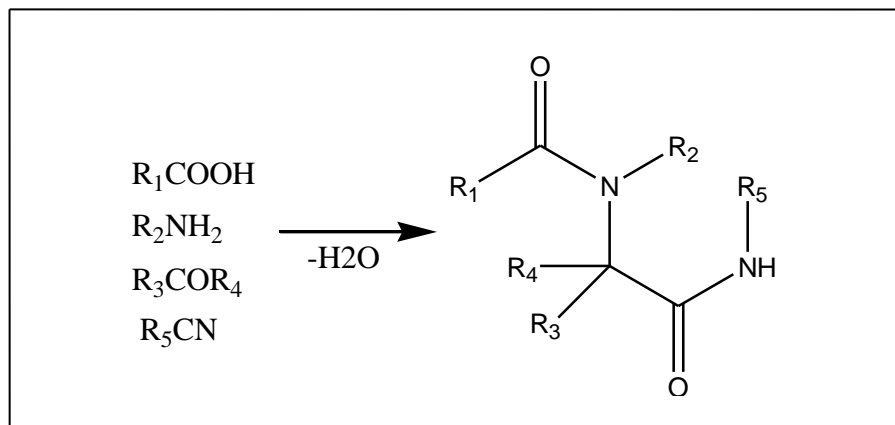
En 1921, Passerini a présenté une réaction à 3 composants dans laquelle un acide carboxylique et un isonitrile interagissent entre eux pour former en une seule étape un amide  $\alpha$ -hydroxylé (**Figure II-9**).



**Figure II-9: Réaction de Passerini**

#### II-4-1-8- Réaction de Ugi

La réaction d'Ugi (1959) à 4 composants (**Figure II-10**), il ajoute une amine aux trois composants de la réaction de passerini afin de former un  $\alpha$ -amido-carboxamide. Cette synthèse est menée dans un solvant polaire protique ou aprotique à forte concentration.

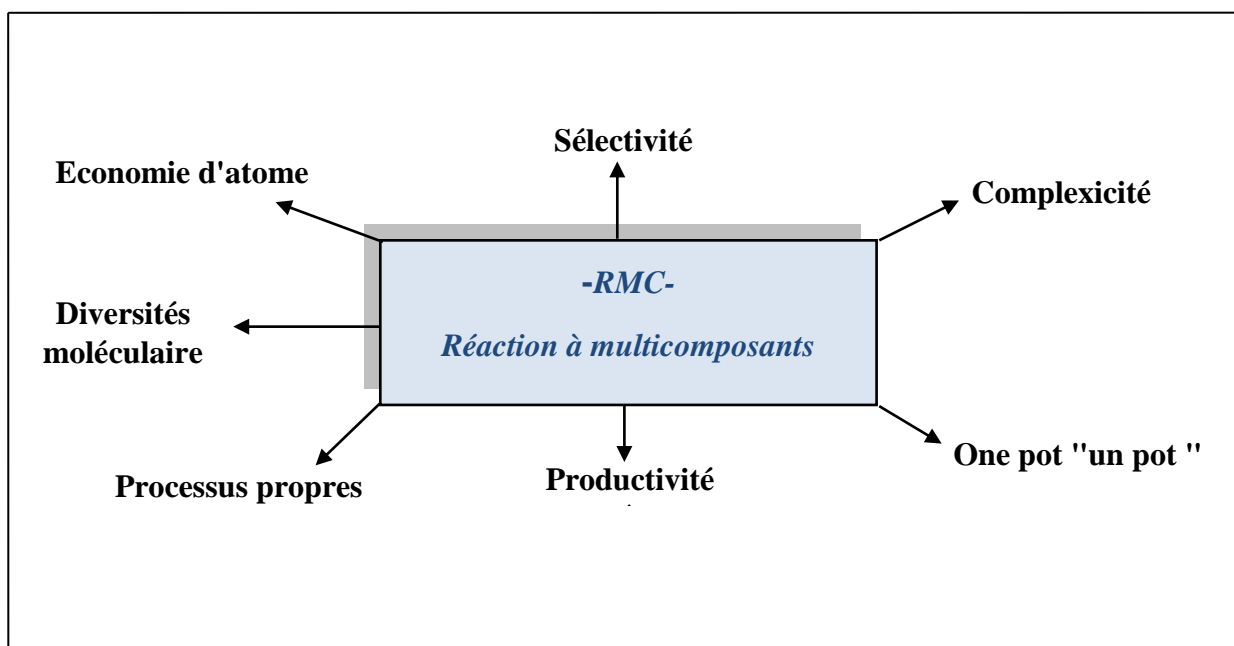


**Figure II-10: Réaction d'Ugi**

#### II-4-2-Avantages des réactions à multicomposants (RMC)

En effet, les avantages des réactions à multicomposants (**Figure II-11**) sont la sélectivité, la complexité, one pot "un pot", la productivité, processus propres, la diversité moléculaire et également l'économie d'atomes. La majorité des réactions à multicomposants sont respectueuses d'au moins 3 des 12 principes de la chimie verte dont :

- a) Economie d'atomes et ainsi d'étapes.
- b) Utilisation réduite de solvants.
- c) Absence de produits dérivés lors de la synthèse.



**Figure II-11: Avantages des RMC**

*CHAPITRE III*  
*Les notions de bases*

### III- Les notions de bases

#### III-1- Economie d'atomes et économie de matières

##### III-1-1- Economie d'atomes(EA)

L'économie d'atomes est une approche qui cherche à maximiser le nombre d'atomes de réactifs transformés en produits au cours de la synthèse.

Elle permet de réduire la quantité de résidus de réaction. Son cadre théorique propose un classement des réactions en fonction de l'économie d'atomes qu'elles offrent, classement qui permet d'optimiser les schémas de synthèses.

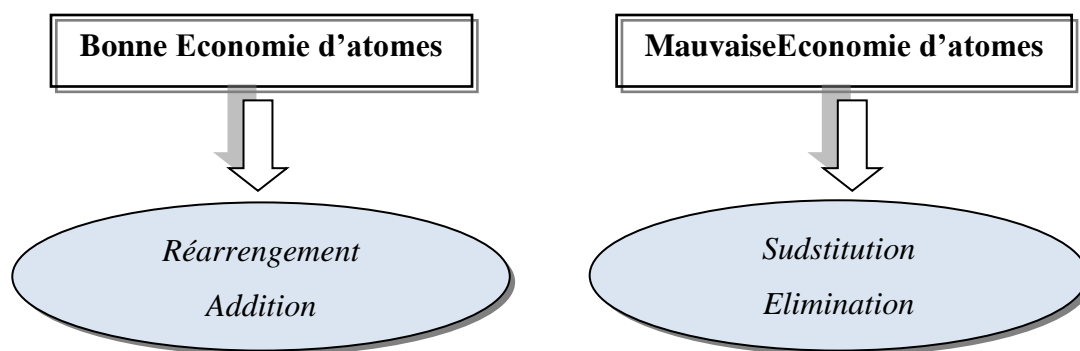
➤ On distingue alors les types de réactions suivantes :

a) Le réarrangement

b) L'addition

c) La substitution

d) L'élimination

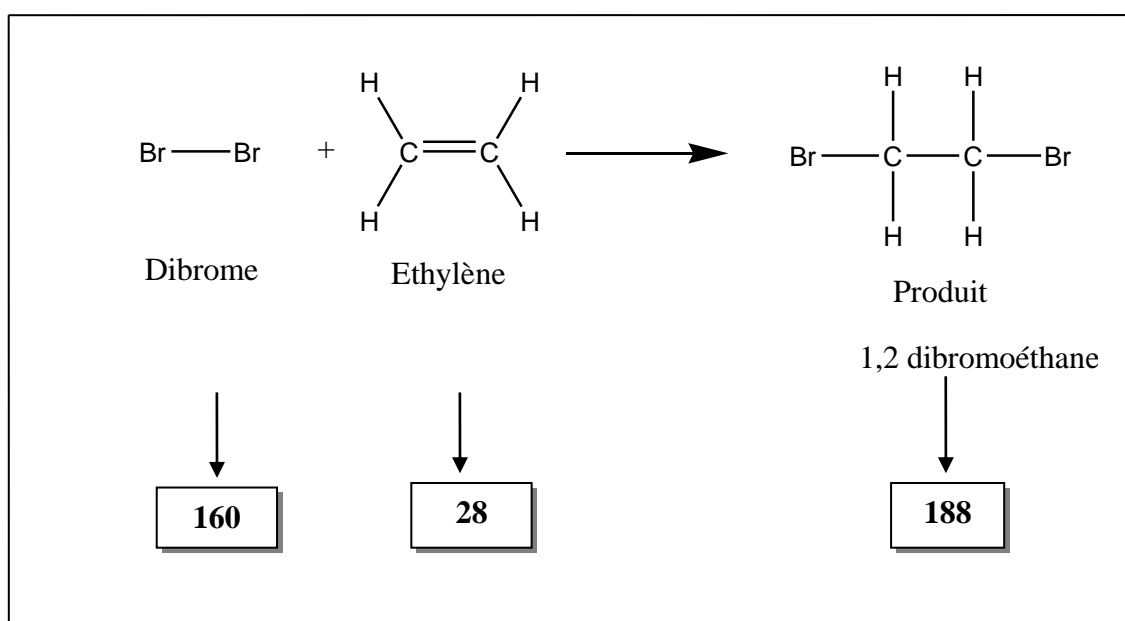


##### III-1-2- Calcul de l'économie d'atomes EA

Le concept d'économie d'atomes a été introduit par Trost. On appelle économie d'atomes (EA) la grandeur définie comme le rapport pondéré de la masse molaire des produits désirés sur la somme de masse molaire des réactifs.

$$\text{Economie d'atomes (EA)} = \frac{\text{Masse molaire des produits désirés}}{\text{Masse molaire totale des réactifs}} \times 100$$

**Exemple 1 :** Synthèse de 1,2 dibrométhane



**Remarque :**

- On remarque au cours de cette synthèse l'absence des déchets.

$$\text{EA} = \frac{\text{Masse molaire des produits désirés}}{\text{Masse totale des réactifs}} \times 100$$

$$\text{EA} = \frac{188}{(160 + 28)} \times 100$$

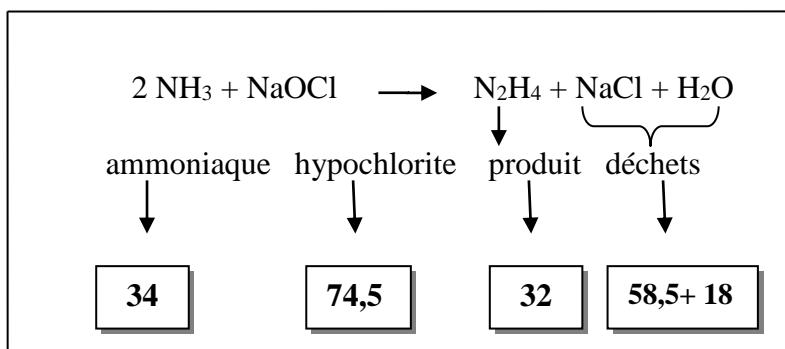
$$\text{EA} = 100\%$$



## Conclusion

Cette synthèse présente une économie d'atomes de 100% à cause de l'absence des déchets donc une bonne économie d'atomes EA nécessite l'absence des déchets.

### Exemple 2 : Synthèse de l'hydrazine



$$\text{Economie d'atomes} = \frac{32}{(34+74,5)} \times 100 \quad \text{donc} \quad \text{EA} = 29,5\%$$

## Conclusion

Pour cette synthèse on remarque que l'économie d'atome (EA) est faible à cause des déchets (NaCl et H<sub>2</sub>O) donc EA ↘ les déchets ↗ .

### Exemple 3: Hydrogénation du benzène

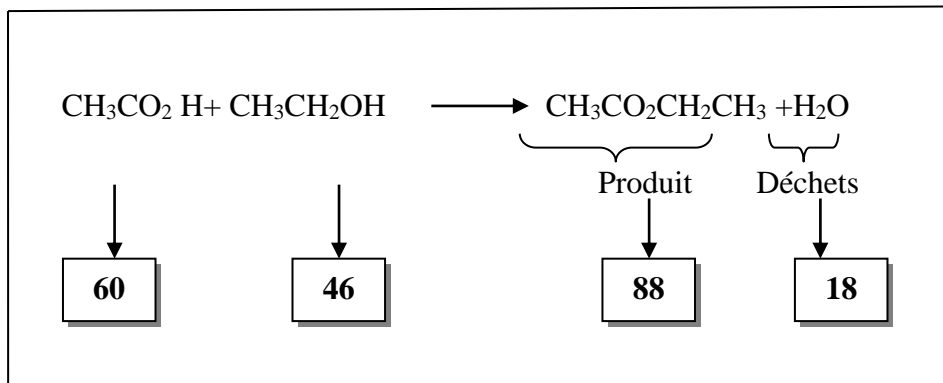


$$\text{EA} = \frac{M(\text{C}_6\text{H}_{12})}{M(\text{C}_6\text{H}_6) + 3M(\text{H}_2)} \times 100 = 84/84 = 100\%$$

## Conclusion

L'économie d'atomes de cette réaction égale à 100% ceci est justifié par l'absence des déchets au cours de la réaction donc EA = 100% implique déchets = 0.

#### Exemple 4: Estérification d'acide éthanoïque



$$\text{EA} = \frac{M(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)}{M(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}) + M(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})} \times 100$$

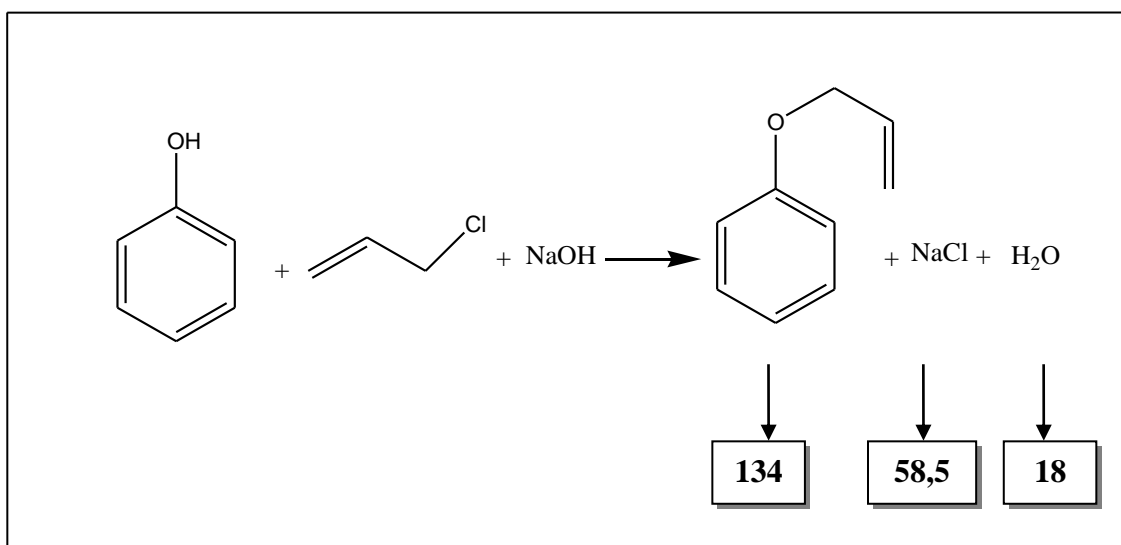
$$\text{EA} = \frac{88}{(60+46)} \times 100 \quad \text{donc EA} = 83\%$$

#### II-1-3-Economie de matières Em

Le facteur environnemental ou l'économie de matières (**Em**) est introduit par le savant Reger Sheldon. Il est défini comme le rapport massique des déchets sur les produits désirés. Sa valeur idéale est la plus faible possible, en tendant vers le zéro "0".

$$\text{Economie de matières (Em)} = \frac{\sum \text{Masses molaires des déchets}}{\text{Masse molaire du produit}}$$

#### Exemple 1

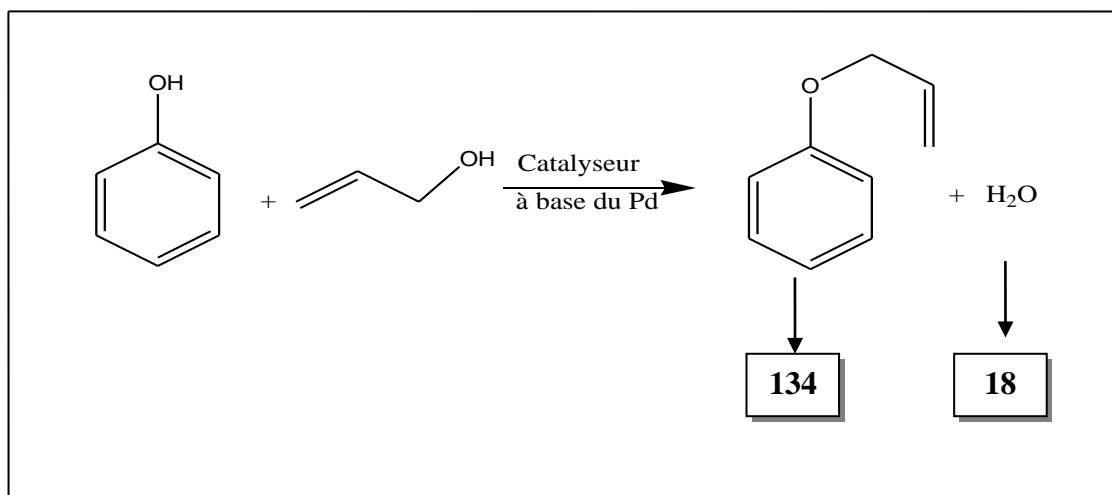


$$Em = \frac{\sum \text{Masses molaires des déchets}}{\text{Masse molaire du produit}}$$

$$Em = \frac{M(\text{NaCl}) + M(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O})}$$

$$Em = \frac{58,5 + 18}{134} \quad \text{donc } Em = 0,57$$

### Exemple 2



$$Em = \frac{\sum \text{Masses molaires des déchets}}{\text{Masse molaire du produit}}$$

$$Em = \frac{M(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O})}$$

$$Em = \frac{18}{134} \quad \text{donc } Em = 0,13$$

## **III-2-La Catalyse**

### **III-2-1-Définition**

La catalyse est l'une des approches utilisée pour rendre les transformations chimiques efficaces et moins énergétiques.

Elle permet de réduire la quantité des déchets produits par rapport aux transformations (stœchiométrique) c-à-d- il ne reste pas à la fin un excès de réactifs qui n'a pu réagir.

Dans ce sens, la catalyse constitue un pilier de la chimie verte, soit l'une des approches affichant des gains importants en matière d'efficacité globale de réactions chimiques.

### **III-2-2-Les avantages d'une catalyse**

En générale, la catalyse joue un rôle central dans la chimie verte, elle permet de :

- a- Réduire la consommation d'énergie, ce qui présente un intérêt économique et environnemental.
- b- Diminuer les quantités de réactifs utilisés.
- c- Réduire les quantités de déchets par rapport aux réactions stœchiométriques.

### **III-2-3-Définition d'un catalyseur**

Les réactions catalytiques sont des réactions réalisées en présence d'un catalyseur qui réduit les besoins en énergie. Cet élément solide ou bien liquide augmente la vitesse de la réaction sans être consommé, en abaissant la barrière énergétique, autrement dit le seuil d'énergie nécessaire pour permettre à la réaction de se produire.

Le catalyseur est en général en quantité beaucoup plus faible que les réactifs et n'est pas consommé et est trouvé inchangé à la fin de la réaction.

### **III-2-4-Importance de la catalyse pour chimie verte**

La catalyse présente une alternative pour résoudre de nombreux problèmes de la chimie verte dont :

- Utilisation de réactifs de départ non toxiques.

- Cout énergétique plus faible lié à l'activation des molécules par les catalyseurs.
- Combinaison sélective de molécules avec un haut rendement pour ne fournir que le seul produit désiré sans déchets.

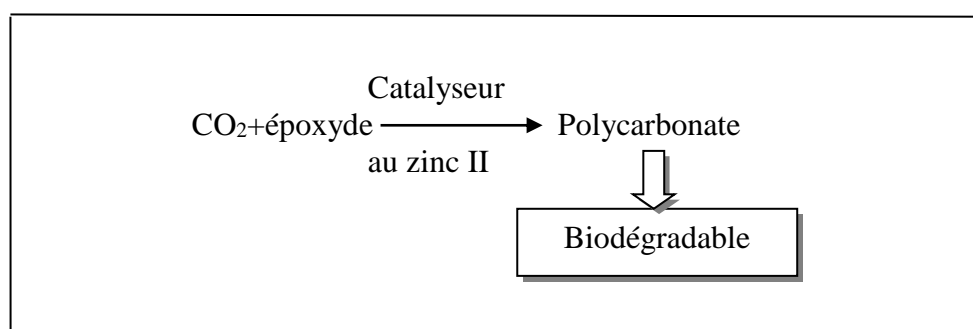
### III-2-5-La catalyse et l'utilisation de réactifs non toxiques sans production de déchets

En général, le manque de tolérance vis -à-vis de l'environnement de certains procédés de synthèse de produits de grande utilité nécessite d'innover pour ouvrir de nouvelles voie d'accès à ces produits indispensables, mettant en œuvre des procédés plus propres.

#### III-2-5-1-Sans utilisation de réactifs toxiques

En effet, plusieurs efforts sont entrepris pour découvrir des voies de synthèse nouvelle qui remplacent celles impliquant des réactifs toxiques à titre d'exemple la valorisation du CO<sub>2</sub> pour remplacer les dérivés du phosgène (gaz très toxique à température ambiante).

On sait donc mettre à profit en chimie fine le dioxyde de carbone pour la synthèse d'intermédiaires de synthèse optiquement actifs ou à la préparation de polycarbonate (un matériau transparent biodégradable) (**Figure III-1**).



**Figure III-1 :Synthèse d'un polycarbonate**

Dans ce sens, la valorisation du CO<sub>2</sub> en synthèse organique est particulièrement intéressante car elle permet d'utiliser une matière première non toxique et bon marché et contribue à en diminuer les rejets dans l'atmosphère dans ce cas en diminuant l'effet de serre.

### III-2-5-2- Sans production de déchets

De nos jours, la production de produits secondaires dans un procédé nécessite toujours la séparation du produit utile des sous produits et entraîne un coût en énergie comme la distillation ou en solvant dans le cas de la chromatographie ou bien la recristallisation et toujours avec perte de matière, de temps et ainsi d'argent.

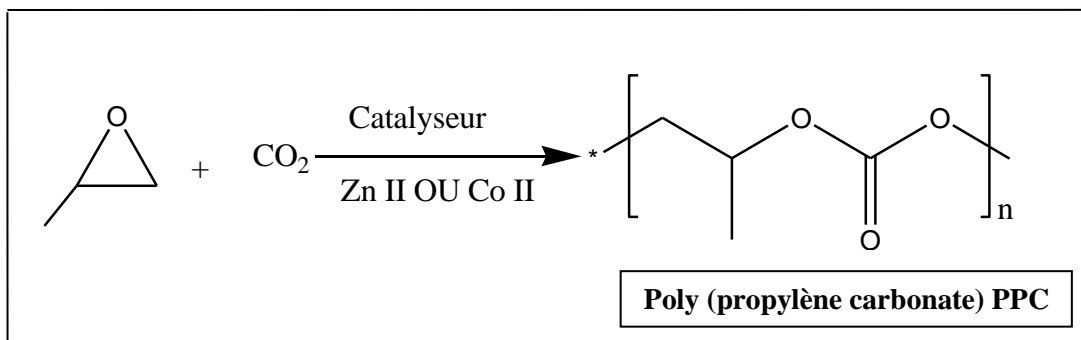
En effet, ce type de procédé doit être réétudié avec la nécessité de n'utiliser que de matières premières appropriées sans consommation inutile des ressources.

### III-2-6-La catalyse un outil d'économie et de sélectivité

#### III-2-6-1-Economie d'énergie

Effectivement, la catalyse a pour effet d'abaisser l'énergie d'activation d'une réaction chimique donnée. Dans ce cas, la conséquence directe est une économie globale de l'énergie fournie dans le procédé de synthèse.

#### Exemple 1



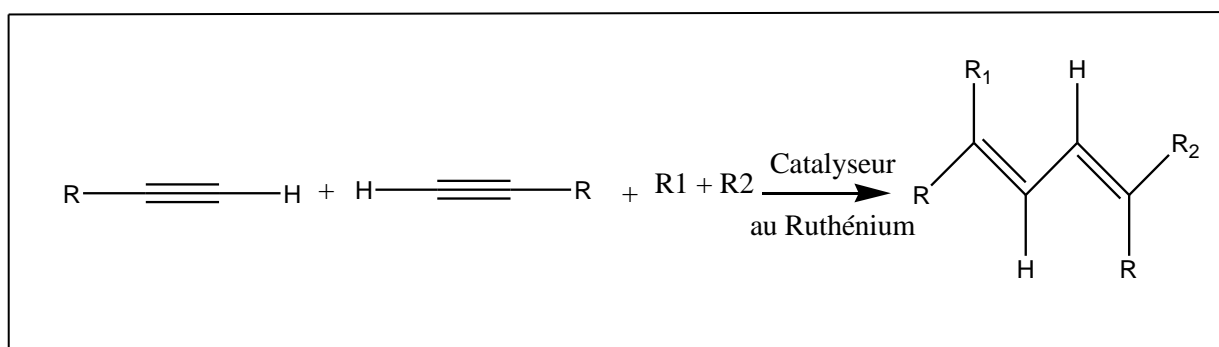
#### III-2-6-2- Sélectivité et économie de matière

La diminution de l'énergie à fournir dans un procédé a aussi l'avantage de permettre des réactions chimiques à plus basse température et d'augmenter la sélectivité des procédés pour la formation des produits désirés, ce qui limite donc la formation des produits secondaires au cours de ces réactions et par conséquent les séparations coûteuses.

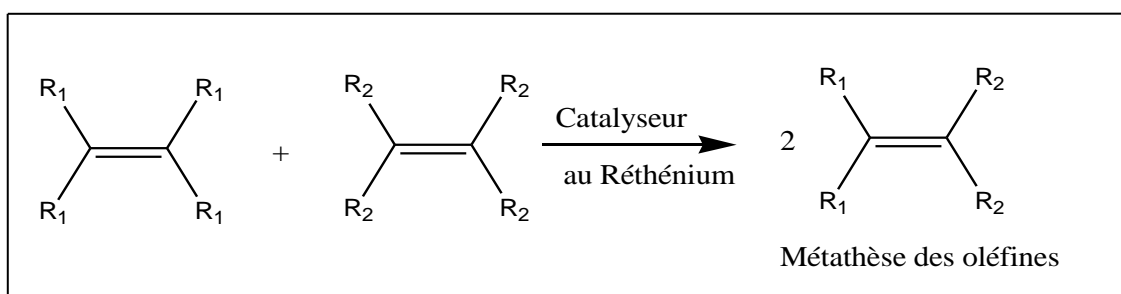
D'autres part, des efforts sont entrepris pour la découverte de nouvelles réactions impliquant la combinaison de réactifs multiples en un seul dérivé si cela possible sans utilisation des solvants.

De telles réactions catalytiques se font avec rétention de tous les atomes mis en jeu, donc il résulte une économie de matière, ce qui implique donc l'absence de séparation coûteuse, de temps, d'équipement et également une économie d'énergie.

### Exemple 1



### Exemple 2



✓ **Métathèse:** Une réaction dans laquelle s'intervertissent des fragments entre les molécules.

### **Conclusion**

Sans doute la catalyse sous toutes ses formes représente une voie incontournable vers la chimie verte (propre) et contribue à restaurer l'image de la chimie, par sa capacité à transformer sélectivement dans des conditions douces des molécules en produits utiles sans production des déchets à la fin des réactions (déchets = 0).

### **III-3-Chimie sans solvants**

### **III-3-1-Introduction**

La majorité des solvants sont des composés organiques volatils, qui peuvent donc se disperser dans l'environnement facilement. Cela s'accompagne souvent des risques puisque ils sont très souvent inflammables.

En outre, ils sont nocifs du point de vue de l'écologie et de la santé car beaucoup présentent à la fois une toxicité aiguë et également une toxicité chronique.

D'une part, ces inquiétudes sont d'autant plus justifiées que les solvants organiques sont utilisés en grandes quantités. D'autre part, les dernières études ont montré que :

**a-** 80 à 90% des déchets générés par l'industrie pharmaceutique proviennent des solvants utilisés au cours de la synthèse.

**b-** 35% des composés organiques volatiles libres dans l'atmosphère sont des solvants organiques très toxiques.

**c-** Ainsi que l'utilisation des solvants est responsable de la moitié des émissions de gaz à effet de serre dans le monde.

### **III- 3-2-Travailler sans solvant**

La mise en œuvre de réactions sans solvant permet de développer une technologie efficace, propre et ainsi économique. En effet, un réactif liquide est servi en fait de solvant aux autres réactifs de la réaction.

D'un point de vue scientifique et technique ces réactions se font en présence d'un solvant, mais elles ont la particularité de contribuer à la chimie verte (propre) en diminuant alors les masses ou bien les volumes mis en jeu, car on n'ajoute pas de solvant supplémentaire au cours de la réaction utilisée avec des grandes quantités.

En outre, les réactions solides - solide ou bien solide - gaz sont différentes de ce point de vue, car aucune solubilisation n'est possible au cours de la réaction.

### **III-3-3-Les techniques de synthèse en absence du solvant**

Actuellement, les techniques de synthèse en absence du solvant peuvent faire appel à un appareillage classique dans le cas où l'un des réactifs est liquide. Dans le cas des



réactifs solide - solide font appel à des appareillages plus spécifiques comme le mortier ou le broyeur et également des techniques d'activation d'autres qu'un effet thermique dont la photochimie ou les micro-ondes sont particulièrement adaptées puisqu'elles peuvent éliminer l'utilisation de solvant comme vecteur de chaleur ou bien comme un activateur.

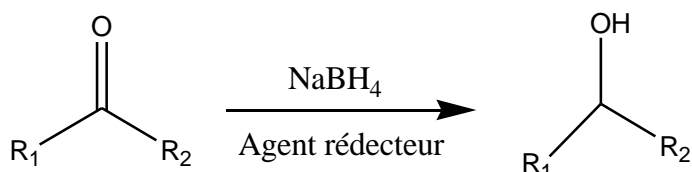
### **III-3-3-1-Mortier**

L'utilisation d'un mortier simple actionné manuellement a permis d'effectuer plusieurs réactions chimiques. Effectivement, l'action provoquée par les frottements entre le bol du mortier et le pilon fournit l'énergie nécessaire pour l'avancement d'une réaction.

Dans ce cas, le produit final peut être récupéré directement dans le mortier donc sans utilisation des solvants organiques.

#### **Exemple 1**

Récemment, la réduction de cétones en alcools est l'une des premières réactions décrites par le borohydrure de sodium selon la réaction suivante :



*Dont:* R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = ph

R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = 4-tBu-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>

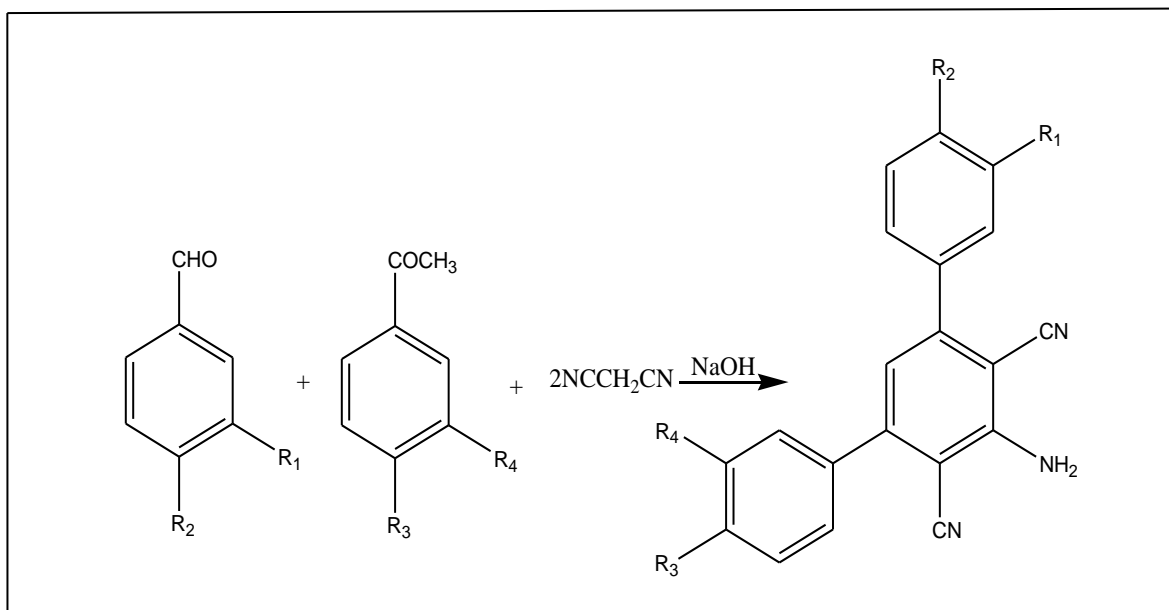
R<sub>1</sub> = phCH<sub>2</sub>, R<sub>2</sub> = ph

En effet, pour simplifier l'utilisation de ce type d'appareillage, des mortiers mécaniques ont été développés afin d'envisager des temps de broyage nettement plus longs. Dans ce cas, les alcools attendus sont obtenus par un broyage régulier et occasionnel et les réactifs sèchent pendant 5 jours puis suivi par une extraction avec l'éther ensuite une évaporation afin d'obtenir l'alcool attendu (produit final).

#### **Exemple 2**

Rong et al ont réalisé la condensation d'un aldéhyde et d'une cétone aromatique avec le malononitrile  $\text{CH}_2(\text{CN})_2$  en un seul pot.

Cette réaction déroulegénéralement pendant 5 min de broyage. Le produit attendu selon une réaction multicomposant, est isolé par une filtration simple dans l'eau distillée ensuite une recristallisation dans l'éthanol (EtOH).



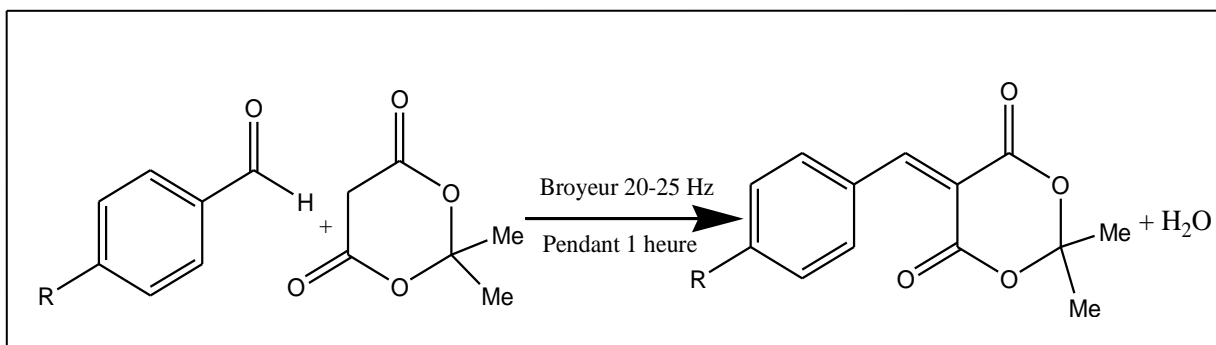
Effectivement, ces deux exemples montrent clairement que l'utilisation d'un simple mortier permet d'effectuer un certain nombre de réaction sans l'utilisation des solvants organiques pendant un temps raisonnable.

### III-3-3-2- Broyeurs

Des broyeurs à vibration et à mouvement planétaire permettent de réaliser des réactions en utilisant des réactifs solides sans avoir à les dissoudre dans un solvant mais d'effectuer des réactions avec un ou plusieurs réactifs sous forme des liquides associés à des solides.

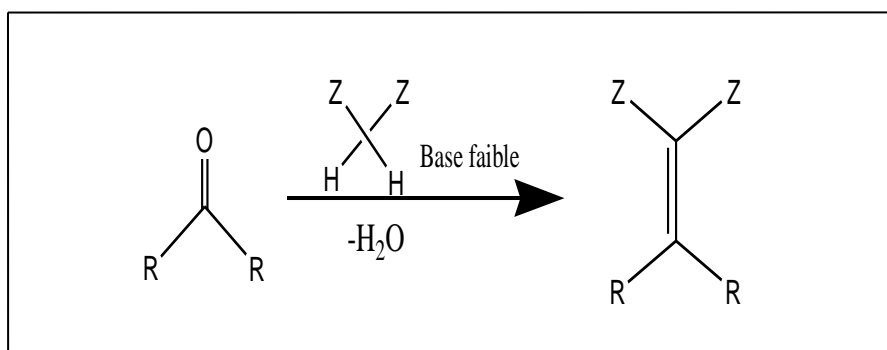
#### Exemple 1

Knoevenagel a étudié une condensation sans utilisation de solvants organique dans un vibrobroyeur. Dans cette expérience, le seul sous-produit formé est de l'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Cette dernière est éliminée par un séchage (Agent desséchant comme le  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ).



### Exemple 2

Récemment, kaupp et al ont également étudié cette condensation au vibrobroyeur avec de nombreux substrats, utilisant notamment des aldéhydes aromatiques et des différentsdicétones.



Dont Z= un groupement électroattracteur de type carbonyle, nitrile, ester ouacide carboxylique.

### **III- 3-3-3- Photochimie**

En général, les réactions photochimiques sont le plus souvent utilisées pour la préparation des molécules tendues mono ou polycliques, à travers la formation de liaison carbone-carbone (C-C), en évitant alors l'utilisation de groupes activant ou protecteurs et la formation de sous-produits.

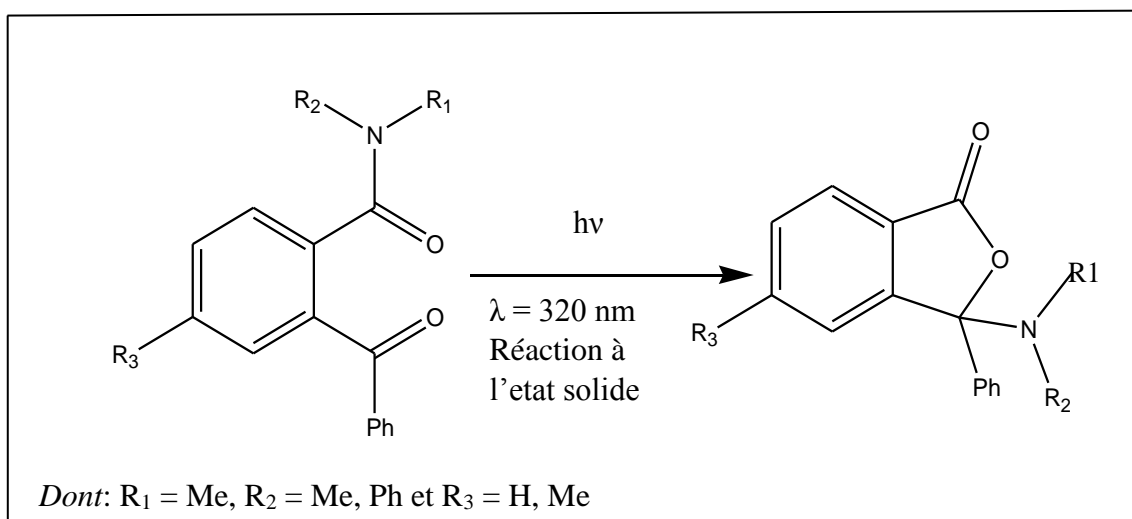
Dans ce cas, il est indispensable de connaitre le spectre d'absorption électromagnétique des substances irradiées avant de réaliser des réactions photochimiques, car il faut toujours sélectionner tout d'abord la longueur d'onde d'irradiation.

Les types de lampes UV utilisées sont UV ( $\lambda = 254$  nm à basse pression) ou UV-visible ( $\lambda > 320$  nm, à haute ou moyenne pression).

Parmi les réactions photochimiques plus connues, la synthèse de phtalides chiraux. Cette réaction a été effectuée à l'état solide.

Dans ce cas, l'échantillon solide de départ se trouve au fond d'un réacteur et il est refroidi à 15°C puis irradié avec une lampe UV-visible à mercure à haute pression environ deux heures. Les phtalides obtenus sont optiquement purs et avec un bon rendement.

### Exemple

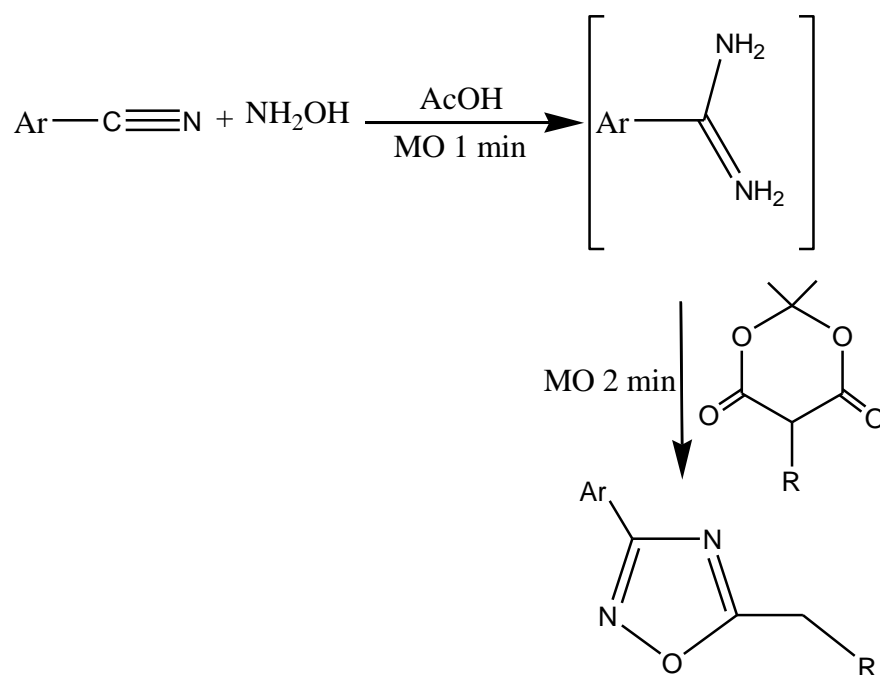


### III-3-3-4- Micro-ondes

L'utilisation des micro-ondes pour accélérer une réaction chimique est une alternative valable aux autres méthodes de chauffage dont le bain d'huile, sable et également le reflux.

En réalité, le principe des micro-ondes est un rayonnement électromagnétique à des longueurs d'onde  $\lambda$  (entre 1 cm à 1 m). Les interactions entre ce rayonnement électronique issu des micros - ondes et le substrat sont responsables de l'échauffement.

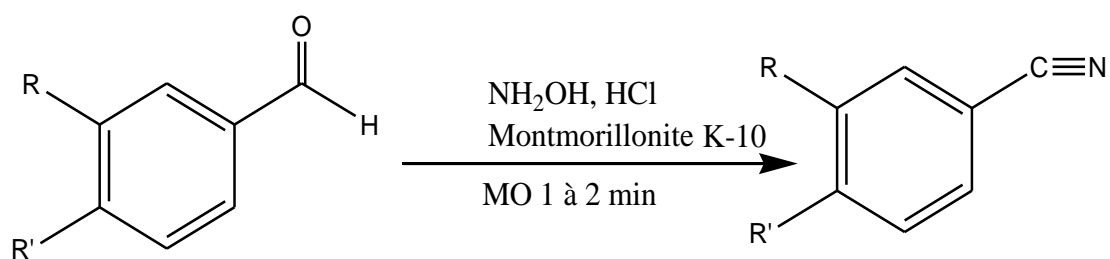
### Exemple 1



*Dont* : R = H ou Me

MO = Micro-onde

### Exemple 2



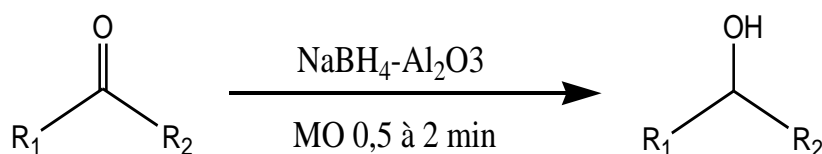
*Tel que* : R = H, Me

R' = H, Me, OMe, OH, Br ou NO<sub>2</sub>

### Remarque :

La montmorillonite (solide inorganique) est un minéral composé de silice d'aluminium et de magnésium hydraté de formule  $(\text{Na}, \text{Ca})_{0,3} (\text{Al}, \text{Mg})_2 \text{Si}_4 \text{O}_{10} (\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Les montmorillonite K-10 présentent une acidité proche de celle des acides nitriques ou sulfuriques.

### Exemple 3 :



Tel que :  $\text{R}_1 = \text{H}, \text{Me}, \text{NO}_2, \text{OMe}$

$\text{R}_2 = \text{H}, \text{Alkyl}, \text{Aryle}$

## III-4-Solvants verts pour une chimie verte

La plupart des solvants organiques ont un impact environnemental très élevé ainsi leurs usages sont soumis à des restrictions importantes car ils sont des composés organiques volatils et également sont très souvent inflammables, nocifs et toxiques (**Tableau III-1**). Cela a entraîné alors le développement de procédés faisant appels à des solvants verts comme le dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$ , l'eau, les liquides ioniques et également des solvants fluorés.

**Tableau III-1: Solvants alternatifs aux solvants traditionnels**

<i>Solvants traditionnels</i>	<i>Problèmes</i>	<i>Solvants alternatifs</i>
✓ Composés organiques volatils	✓ Toxiques ✓ Inflammables ✓ Effet de serre	✓ $\text{H}_2\text{O}$ ✓ $\text{CO}_2$ supercritique ✓ Liquides ioniques ✓ Solvants fluorés

### III-4-1- Dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>)

Aujourd'hui, le dioxyde de carbone à l'état supercritique (intermédiaire entre gaz et liquide) est utilisé comme un substitut aux solvants organiques apolaires. Il remplace le CCl<sub>4</sub> (tétrachlorure méthane), composé très toxique dans le procédé de décaféination.

Les avantages de l'utilisation du dioxyde de carbone CO<sub>2</sub> comme un solvant vert sont :

- Non-inflammable
- C'est un composé non toxique
- Renouvelable

### III-4-2- L'eau (H<sub>2</sub>O)

En effet, l'eau est un composé vert par excellence. Elle est utilisée comme un solvant de substitution de solvants organiques polaires. Le tableau (III-2) ci-après englobe les principaux avantages et inconvénients pour l'utilisation de l'eau comme un solvant vert.

**Tableau III-2: Avantages et inconvénients de l'eau comme un solvant vert**

<i>Avantages</i>	<i>Inconvénients</i>
<ul style="list-style-type: none"><li>✓ Non toxique</li><li>✓ Source abondante</li><li>✓ Aucun danger pour la santé et l'environnement</li><li>✓ Peu coûteux</li><li>✓ Non inflammable</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>✓ Chauffage et refroidissement lents</li><li>✓ Distillation coûteuse</li></ul>

Depuis les débuts de la synthèse organique, l'eau apparaît comme le solvant le plus vert. L'émergence du concept de chimie verte a généré un regain d'intérêt pour l'eau en tant que solvant.

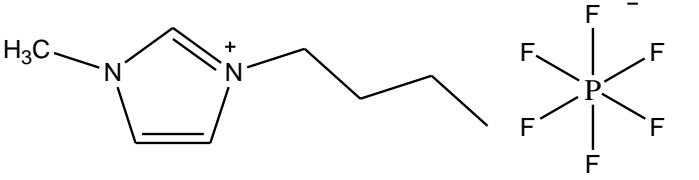
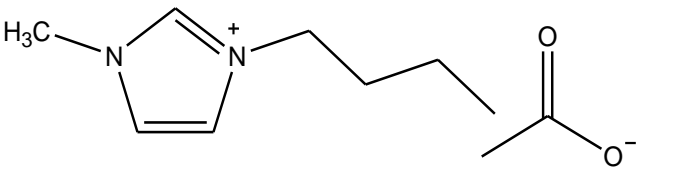
### III-4-3- Liquides ioniques

Les liquides ioniques sont des sels qui possèdent une température de fusion à 100 °C et même inférieures à la température ambiante. Ces liquides ioniques possèdent une faible viscosité et sont incolores. Ces sels forment en fait une nouvelle classe de solvants pour la chimie verte. En générale, les liquides ioniques sont formés de cations organiques complexés avec des anions inorganiques comme F<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> et Cl<sup>-</sup> ou organique (CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, CFCO<sub>2</sub><sup>-</sup> .....etc). Leurs avantages sont multiples dont :

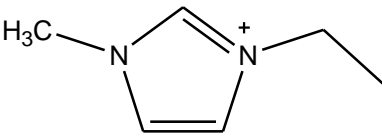
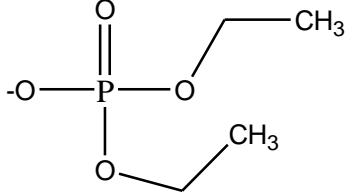
- Non inflammable c'est-à-dire diminuer les risques d'accidents.
- Ne pas être volatile aux conditions ambiantes donc pas de diffusion dans l'atmosphère.
- Pas de risque d'exposition
- Stable à haute température
- Le rendement, la vitesse de la réaction et la sélectivité sont souvent meilleurs

Le tableau (III-3) suivant résume quelques liquides ioniques les plus utilisés.

**Tableau III-3: Quelques liquides ioniques**

Liquides ioniques	Nomenclature	Structure
<p><b>BMI MPF<sub>6</sub></b></p> <p><b>Soluble :</b> L'acétone, Dichlorométhane et DMSO</p>	<p>1-butyle-3- Méthylimidazolium hexafluorophosphate</p>	 <p>Cation organique                      Anion inorganique</p>
<p><b>BMIM Acétate</b></p> <p><b>Soluble :</b> H<sub>2</sub>O, L'acétonitrile, l'acétone et Dichlorométhane</p>	<p>1-Butyle-3- Méthylimidazolium acétate</p>	 <p>Cation organique                      Anion organique</p>



<p><b>EMIM diéthyl-phosphate</b></p> <p><u>Soluble</u> : H<sub>2</sub>O, Méthanol et Ethanol</p>	<p>1-éthyle-3-méthylimidazolium-diethylphosphate</p>	 <p>Cation organique</p>	 <p>Anion inorganique</p>
--	--	--	--

### III-4-4- Solvants fluorés

Plusieurs solvants fluorés ou des gaz présentent une toxicité, un impact environnemental et ainsi un cout réduit par rapport à ceux duhalogénoalcane gazeux comme le HFC (Hydrofluorocarbure) et HFE (Hydrofluoroéther).

Ces derniers sont des gaz très toxiquescontenus dans les réfrigérants et le système de climatisation « connues pour l'industrie du froid » et ce sont des gaz à effet de serre. L'hydrofluoro-olène (HFO) est un solvant fluoré possèdent un profil de toxicité plus faible que hydrofluorocarbure et hydrofluoroéther.

#### *Conclusion*

Effectivement, il faut toujours garder à l'esprit que la simple possibilité d'effectuer une réaction chimique dans un des nouveaux solvants n'en fait pas automatiquement un solvant vert car seulement par son utilisation commercial au sein d'un procédé qu'un solvant ayant un impact environnemental moindre vis-à-vis d'une méthode peut être dit « vert » et en conséquence nous pouvons au moins d'atteindre le concept d'une chimie verte à l'avenir.

# *CONCLUSION GENERALE*

## *Conclusion générale*

De nos jours, pas de solution pour tous les problèmes concernant l'environnement mais la chimie verte ou la chimie propre reste toujours une approche fondamentale pour la prévention de la pollution.

Elle est une approche radicalement nouvelle à plusieurs problèmes posés par les activités chimiques industrielles. Jusqu'à maintenant, les industriels et les chimistes cherchaient toujours à minimiser l'exposition aux dangers en contrôlant alors les substances toxiques à tous les stades des procédés dont l'utilisation, le traitement et l'élimination.

Effectivement, le principal défi de la chimie verte est sans doute de développer des procédés nouveaux qui présentent un avantage économique sur les procédés traditionnels pour être adoptés par l'industrie. Cette chimie propose une réponse aux enjeux du développement durable.

Enfin, la chimie verte ou la chimie propre reste une solution d'avenir pour protéger l'environnement et notre planète et ses ressources naturelles donc elle est réinventée pour un environnement plus propre. La chimie verte reste comme une approche fondamentale pour la prévention de la pollution car pas d'une solution pour tous les problèmes concernant l'environnement.

## **Référence**

- Green chemistry: Theory and practice, edited by Paul .T. Anastas and john C-Warner. Oxford University press (2001).
- Les 12 principes de la chimie verte, édictés par p. Anastas et John C .Warner (1998).
- Xavier Bataille et Erwan Beauniveau, Synthèse parallèle basé sur la réaction de Biginelli une approche de la chimie verte, l'actualité chimique (2009).
- Repris par S. Sarrada dans la chimie d'une planète durable (Editions du pommier) (2011).