

Chimie verte et catalyse

Christian Bruneau* Dr, ingénieur de recherche CNRS

Summary : *Green chemistry and catalysis*

The respect of environment in the production of bulk compounds or chemical specialties is a requirement for the chemistry of the future. Because it is one of the best means to generate selective reactions producing a few byproducts and induce new reactivities, and because it is sparing of energy and matter, catalysis in all its forms represents a major asset for clean chemistry.

Mots clés : *Chimie propre, catalyse, environnement.*

Key-words : *Clean chemistry, catalysis, environment.*

Le concept de « **chimie verte** » est lié à une volonté nouvelle des chimistes d'exercer une action préventive et durable sur l'environnement. Il s'agit non seulement d'avoir un contrôle sur l'utilisation de réactifs non toxiques, mais aussi de repenser les procédés connus en termes de sélectivité, d'économie d'énergie et de matière, et d'en créer de nouveaux qui répondent à ces critères. Le traitement des déchets et le recyclage des solvants constituent pour l'industrie chimique un problème crucial car il implique des coûts de procédés importants, la destruction de ressources et la protection de l'environnement. Il est temps de substituer à cette vision essentiellement curative de la chimie une stratégie préventive basée sur l'élaboration de procédés de synthèse propres, économes en matière et en énergie et respectueux de l'environnement (*figure 1*).

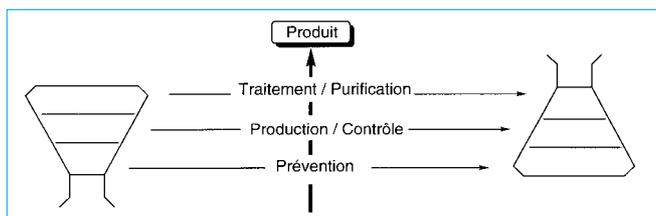


Figure 1 - Prévention/production et contrôle/purification et traitement : il faut inverser l'importance de ces trois étapes de la production industrielle du produit chimique pour protéger l'environnement.

Il faut donc imaginer de nouveaux procédés permettant d'éliminer l'intervention de produits nocifs, concevoir de nouvelles réactions chimiques plus sélectives, opérant dans des conditions douces, limitant les opérations de séparation et de traitement des sous-produits ou utilisant des matières premières nouvelles.

La **catalyse** représente une alternative pour résoudre de nombreux problèmes vers la chimie verte :

- utilisation de réactifs de départ non toxiques,
- coût énergétique plus faible lié à l'activation des molécules par les catalyseurs,

* Université de Rennes I, Laboratoire de chimie de coordination et catalyse, campus de Beaulieu, avenue du Général Leclerc, 35042 Rennes Cedex. Tél. : 02.99.28.62.83. Fax : 02.99.28.69.39. E-mail : Christian.Bruneau@univ-rennes1.fr

- combinaison sélective de molécules avec un haut rendement pour ne fournir que le seul produit désiré sans déchet.

Les possibilités de la synthèse chimique par catalyse doivent aussi s'enrichir des possibilités de réactions sans solvants ou en milieu aqueux et de l'utilisation des solvants de nouvelle génération comme les fluides supercritiques et les sels fondus (solvants ioniques) faciles à récupérer ou à éliminer, et tirer le meilleur parti de technologies en émergence telles que les ultrasons ou les micro-ondes.

L'utilisation de produits naturels et de molécules simples et abondantes dans notre environnement comme matières premières non toxiques représente également une voie vers la chimie propre. La catalyse, par son aptitude à activer des petites molécules (hydrogène, gaz carbonique, eau, éthylène, propylène...) de façon sélective, permet leur transformation en produits à forte valeur ajoutée, tels que des intermédiaires à propriétés biologiques pour la pharmacie ou les produits de grande consommation comme les polymères organiques.

La découverte de nouveaux catalyseurs enrichit chaque jour la panoplie du chimiste pour la mise au point de nouveaux produits inaccessibles jusqu'alors par la chimie traditionnelle et l'amélioration des procédés existants pour le respect de l'environnement.

La catalyse et l'utilisation de réactifs non toxiques sans production de déchets

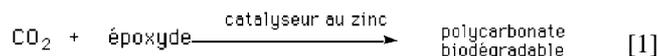
Le manque de tolérance vis-à-vis de l'environnement de certains procédés de synthèse de produits de grande utilité nécessite d'innover pour ouvrir de nouvelles voies d'accès à ces produits indispensables, mettant en œuvre des procédés propres.

Sans utilisation de réactifs toxiques

Des efforts sont entrepris pour découvrir des voies de synthèse qui remplacent celles impliquant des réactifs toxiques. Des exemples se rencontrent dans la valorisation

du CO₂ pour remplacer les dérivés du phosgène. On sait mettre à profit en chimie fine le dioxyde de carbone pour la synthèse d'intermédiaires de synthèse optiquement actifs ou à la préparation de polycarbonates (matériaux transparents).

Exemple 1 :



La valorisation de CO₂ 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 (effet de serre).

Sans production de déchets

La production de produits secondaires dans un procédé nécessite toujours la séparation du produit utile des sous-produits et entraîne un coût en énergie (distillation) ou en solvant (chromatographie, recristallisation...) avec perte de matière, de temps et d'argent. Ce type de procédé doit être réétudié avec la nécessité de n'utiliser que des matières premières appropriées sans consommation inutile des ressources.

La catalyse : un outil d'économie et de sélectivité

Catalyse : économie d'énergie

La catalyse a pour effet d'abaisser l'énergie d'activation d'une réaction donnée. La conséquence directe est une économie globale de l'énergie fournie dans le procédé de synthèse.

Catalyse : sélectivité et économie de matière

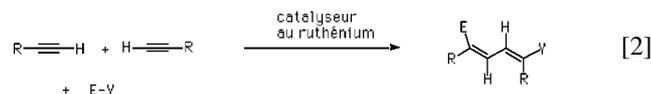
La diminution de l'énergie à fournir dans un procédé a aussi l'avantage de permettre des réactions chimiques à plus basse température et d'augmenter la sélectivité des procédés pour la formation des produits désirés, ce qui limite la formation de produits secondaires et par conséquent les séparations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

Une sélectivité particulièrement intéressante en chimie fine est l'énantiosélectivité qui, grâce à des procédés catalytiques performants, donne accès à des molécules optiquement actives présentant des applications dans les domaines de la santé, des parfums et arômes.

Des efforts sont entrepris pour la découverte de réactions impliquant la combinaison de réactifs multiples en un seul dérivé, si possible sans solvant, de type : A + B → C sans déchets. De telles réactions catalytiques se font avec rétention de tous les atomes mis en jeu, donc avec économie de matière, ce qui implique absence de séparation, économie d'énergie, de temps et d'équipement.

Par exemple, la maîtrise des combinaisons multiples de trois réactifs en un seul par catalyse (A + B + C → D) en est à ses débuts [2] et ouvre la voie aux réactions catalytiques multi-composants.

Exemple 2 :

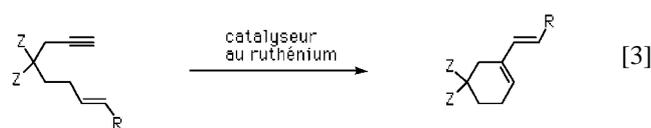


Catalyse : création de réactions nouvelles

La motivation des chimistes pour atteindre des molécules ou matériaux utiles par des procédés propres les a entraînés vers la création de nouvelles combinaisons de réactifs en présence d'un catalyseur, combinaisons que la chimie classique ne pouvait imaginer il y a seulement une décennie.

C'est le cas, par exemple, de l'activation de liaisons carbone-hydrogène ou carbone-carbone inertes qui ont conduit à des créations de liaisons et à des réarrangements carbonés inusuels [3].

Exemple 3 :



Les développements s'orientent vers les réactions *en cascade* :

- par la réalisation de plusieurs réactions catalytiques successives sous l'impact de plusieurs catalyseurs dans le même réacteur,

- par la création de plusieurs liaisons successivement réalisées par la même espèce catalytique. De récents exemples de chimie fine ont été réalisés notamment en présence de catalyseurs du palladium [4]. Ces nouvelles combinaisons impliquent généralement des étapes élémentaires dont la succession est rendue possible par la formation d'intermédiaires réactionnels communs (réaction de Heck-carbonylation [5], réaction de Heck-activation allylique [6]...). Elles ouvrent un accès à des molécules inédites, éliminent les étapes de protection des fonctions chimiques et permettent de raccourcir les synthèses multi-étapes.

Catalyse en milieux inusuels

La nécessité de diminuer l'utilisation des solvants organiques et les séparations conduit à rechercher des processus d'activation dans des milieux et conditions inusuels.

- Les milieux ioniques (sels fondus tels que des sels d'imidazolium [7], des organoaluminates [8]) permettent de réaliser les réactions catalytiques et offrent des conditions de séparation avantageuses par simple séparation de phases.

- Les solvants en phase supercritique tels que l'eau, l'ammoniac, certains organofluorés, le dioxyde de carbone... offrent l'avantage de solubiliser les partenaires catalytiques, de conduire à une récupération simple des produits, et parfois d'améliorer les performances du catalyseur et de permettre son recyclage à moindre coût [9]. Des exemples d'utilisation du CO₂ supercritique, par exemple, ont été décrits dans des réactions de type hydroformylation d'oléfines [10], hydrogénation énantiosélective [11]..., et dans des réactions où le solvant est aussi réactif comme dans le cas de la synthèse de formiates, d'amides [12] ou de carbonates cycliques [9] à partir de CO₂.

Récupération du catalyseur

Le recyclage d'un catalyseur très actif donnant l'accès sélectif à un produit à forte valeur ajoutée peut ne pas être une obligation si son prix de revient représente un coût modeste par rapport à la valeur du produit formé. C'est le cas de certains catalyseurs optiquement actifs utilisés en catalyse asymétrique. Même si la synthèse du catalyseur est coûteuse, la catalyse permet de produire, en une étape et en grande quantité, un intermédiaire pharmaceutique optiquement actif, sans dédoublement du mélange racémique. Des rapports produit/catalyseur chiral dépassant 2 000 000 viennent d'être obtenus [13]. La récupération du catalyseur ne s'impose pas non plus lorsqu'une très faible quantité de catalyseur est tolérée dans le composé final produit en fort tonnage comme par exemple les matières plastiques obtenues par polymérisation des oléfines en présence de catalyseurs métalliques de type métallocènes.

Cependant, dans la majorité des cas, il est nécessaire de trouver des voies de récupération du catalyseur, soit pour faciliter la séparation produit-catalyseur pour que les traces de catalyseur résiduel ne constituent pas une impureté du produit, soit pour recycler le catalyseur.

- Une voie consiste à fixer le catalyseur sur un polymère dont l'ensemble peut être solubilisé ou précipité à volonté, ce qui permet d'associer les conditions de catalyse homogène à la récupération ultérieure.

- Une autre voie en pleine expansion consiste à fixer le catalyseur sur un solide ou mieux à l'incorporer dans un solide poreux. Dans ce cas, on crée ainsi un nouveau catalyseur hétérogène qui offre des possibilités de séparation faciles.

Conclusion

Par sa capacité à transformer sélectivement dans des conditions douces des molécules en produits utiles sans pro-

duction de déchets, la catalyse sous toutes ses formes représente une voie incontournable vers la chimie propre et contribue à restaurer l'image de la chimie.

Références

- [1] Cheng M., Lobkovsky E. B., Coates G. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, p. 11018-11019 ; Inoue S., Fixation and Activation of Carbon Dioxide, *Carbon Dioxide as a Source of Carbon - Biochemical and Chemical Uses*, Aresta M., Forti G. ed., NATO ASI Series C 206, Dordrecht, **1987**, p 321-329.
- [2] Le Pailh J., Dérien S., Dixneuf P.H., *Chem. Commun.*, **1999**, p. 1437-1438.
- [3] Chatani N., Morimoto T., Muto T., Murai S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, p. 6049-6050.
- [4] Grigg R., Sridharan V., Palladium-Catalyzed Molecular Queuing Processes : Relay Switches and the Maximization of Molecular Complexity, *Transition Metal Catalyzed Reactions*, Murahashi S.-I., Davies S.G. ed., Blackwell Science, Bodmin, **1999**, p. 81-97.
- [5] Grigg R., Redpath J., Sridharan V., Wilson D., *Tetrahedron Lett.*, **1994**, 35, p. 7661-7664.
- [6] Grigg R., Sridharan V., Xu L.-H., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, p. 1903-1904.
- [7] Dullius J.E.L., Suarez P.A.Z., Einloft S., de Souza R.F., Dupont J., *Organometallics*, **1998**, 17, p. 815-819 ; Chauvin Y., Musmann L., Olivier H., *Angew.Chem., Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, p. 2698-2700.
- [8] Chauvin Y., Gilbert B., Guibard I., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1990**, p. 1715-1716.
- [9] Ikariya T., Noyori R., Organic Reactions in Supercritical Fluids, *Transition Metal Catalyzed Reactions*, Murahashi S.-I., Davies S. G. ed., Blackwell Science, Bodmin, **1999**, p 1-28 ; Jessop P.G., Ikariya T., Noyori R., *Science*, **1995**, 269, p. 1065-1069.
- [10] Rathke J.W., Klingler R.J., Krause T.R., *Organometallics*, **1991**, 10, p. 1350-1355 ; Bach I., Cole-Hamilton D.J., *Chem. Commun.*, **1998**, p. 1463-1464.
- [11] Xiao J., Nefkens S.C.A., Jessop P.G., Ikariya T., Noyori R., *Tetrahedron Lett.*, **1996**, 37, p. 2813-2816.
- [12] Jessop P.G., Hsiao Y., Ikariya T., Noyori R., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, p. 707-708 ; Jessop P.G., Hsiao Y., Ikariya T., Noyori R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, p. 8851-8852.
- [13] Doucet H., Ohkuma T., Murata K., Yokozawa T., Kozawa M., Katayama E., England A.F., Ikariya T., Noyori R., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, p. 1703-1707.