



Rappel Hygiène et Sécurité

Le risque zéro n'existe pas, n'oublions pas que nous travaillons dans un labo de chimie,

Les thématiques sont suffisamment différentes pour multiplier les types de risques chimiques

Risques communs

- Les portes d'entrée des produits dans l'organismes :

Ingestion (par la bouche) : souvent par accident ou par imprudence (ou oubli du danger).Après avoir manipulé un produit irritant (Nocif, Irritant, Dangereux), on porte les mains à la bouche (fumer, manger, s'essuyer, frotter les yeux, porter des stylos à la bouche etc....)

Pénétration percutanée (par la peau) : en fonction de sa liposolubilité, la matière active peut franchir la barrière cutanée, le passage peut être favorisé par la présence d'un solvant d'élution (EtOH, DMSO, DMF etc...), à long terme elle peut provoquer des troubles divers (reins, foies, tout organes cibles...)

Inhalation (par les poumons) vapeurs de solvant, fines particules (silice, alumine, nanoparticules

Protections communes

Ingestion (par la bouche) : souvent par accident ou par imprudence (ou oubli du danger).Après avoir manipulé un produit irritant (Nocif, Irritant, Dangereux), on porte les mains à la bouche (fumer, manger, s'essuyer, frotter les yeux, porter des stylos à la bouche etc....)

Se laver les mains après manipulation, ne pas manger (chewing gum), ni boire dans les labos. Eviter d'utiliser les mêmes crayons (labos/bureaux)

Pénétration percutanée (par la peau) : en fonction de sa liposolubilité, la matière active peut franchir la barrière cutanée, le passage peut être favorisé par la présence d'un solvant d'élution (EtOH, DMSO, DMF etc...), a long terme elle peut provoquer des troubles divers (reins, foies, tout organes cibles...)

Porter des gants compatibles avec les produits et se laver les mains

Inhalation (par les poumons) vapeurs de solvant, fines particules (silice, alumine, nanoparticules

Manipuler sous les hottes, mettre un masque adapté à la taille des particules.

Risques spécifiques

- Cyanures : KCN, NaCN, HCN, $M(CN)_x$

Sous forme de sels KCN, NaCN = mortel

Il est possible de distinguer trois formes cliniques en cas d'intoxication à l'**acide cyanhydrique** chez l'homme :

la *forme foudroyante* (effet immédiat et entraîne la mort en quelques minutes),

la *forme aiguë* (son apparition est soit immédiate, soit après un bref temps de latence, et comprend 3 phases : excitation, dépression, convulsions)

la *forme légère* (forme bénigne avec quelques sensations de vertiges, ébriété, hébétude, état confusionnel). Des expositions par inhalation **au cyanogène** induisent des irritations nasales et oculaires. Par voie orale, les dérivés du cyanure entraînent des troubles respiratoires (tachypnée, dyspnée), neurologiques (pouvant aller jusqu'au coma) et une acidose métabolique.

$pK_a \text{ CN}^-/\text{HCN} = 9,2-9,3$ à 25°C dans l'eau

Études chez l'homme : L'inhalation de vapeurs d'HCN ou l'ingestion de 200 à 300 mg de cyanures de potassium ou de sodium entraîne une mort rapide par arrêt respiratoire (Chaumont et Weil, 1960 ; Yacoub et al., 1974). www.ineris.fr/substances/fr/substance/getDocument/3063



CYANURES SOUS CLES – NE PAS LAISSER EN LIBRE SERVICE ou TRAINER SUR LA PAILLASSE / BALANCE

Détruire avec un mélange eau de javel / KOH

Risques spécifiques

- Perchlorates ClO_4^- (propulseur de fusée et pyrotechnique) :

Le plus dangereux NH_4ClO_4 ou si beaucoup d'organique autour ou directement lié au métal dans un complexe

Explosifs, NE JAMAIS CHAUFFER



NE JAMAIS TIRER SOUS VIDE (rotavapor et boîte à gants interdite)

NE JAMAIS STOCKER EN GRANDE QUANTITE



On Jan. 7, 2010, Texas Tech University (TTU) graduate student Preston Brown was working with another graduate student to synthesize and characterize an energetic material, most likely nickel hydrazine perchlorate. **Despite being told by their adviser, chemistry professor Louisa J. Hope-Weeks, to make no more than 100 mg of the material, the students synthesized 10 g.** They then divided up the product: Brown took half to prepare the sample to run characterization tests, and the other student took half for solubility studies. Because the product was lumpy, Brown placed his portion into a mortar. **He believed that the compound was safe when “wet,”** so he added some hexane and—wearing safety goggles but working at a bench in the middle of the lab, with no blast shield—“very gently, very, very gently” used a pestle to try to break up the chunks. **When Brown thought he was done, he set down the mortar and took off his goggles. Then he decided to give the compound one last stir. The mortar exploded in Brown’s hands. Brown “lost three digits on his left and, severely lacerated his right hand, perforated his left eye, scratched his right eye and had superficial cuts to the parts of his body that were exposed,”** says an investigation report.



INRS : Les perchlorates d'hydrazine, éthylène diamine, guanidine, pyridine explosent sous l'influence d'un choc ou d'une élévation de température

$\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:

Chauffé rapidement il déflagre, sous l'effet d'un choc il détonne. Par chauffage, il perd de l'eau. Le composé à trois molécules d'eau explose au moindre contact!

Risques spécifiques

- Azoture $R-N_3$ et click-chemistry :



NaN_3 : Comme tous les membres de la famille des azotures, l'azoture de sodium est un composé peu stable, très sensible aux chocs, d'où son utilisation dans les airbags d'abord employé pour l'atterrissage de sondes spatiales et maintenant présents dans tous les véhicules automobiles de fabrication récente.

Plus la chaîne carbonée liée à l'azoture est courte plus l'azoture est instable :
EVITER D'EVAPORER SOUS VIDE

Réducteur : LiAlH_4 , NaBH_4 ...

- Réagissent violemment avec l'eau (dégagement de H_2)
- Ne pas jeter dans des bidons de solvants organiques

TABLEAU II

PRINCIPAUX GROUPEMENTS CHIMIQUES À CARACTÈRE EXPLOSIF

Composé acétylénique	$-\text{C} \equiv \text{C}-$	Composé azido	$-\text{C}-\text{N}_3$
Hydroperoxyde, peroxyacide	$\equiv \text{C}-\text{O}-\text{OH}$	Composé diazo	$>\text{CN}_2$
Persel, perester	$\equiv \text{C}-\text{O}-\text{O}-$	Sel de diazonium	$\equiv \text{C}-\text{N}_2^+\text{Z}^-$
Peroxyde de dialkyle	$\equiv \text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C} \equiv$	Diazirine	$>\text{C} \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \\ \text{N} \end{smallmatrix}$
Peroxyde de diacyle	$\begin{array}{c} -\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}- \\ \quad \quad \\ \text{O} \quad \quad \text{O} \end{array}$	Composé N-nitrosé	$>\text{N}-\text{NO}$
1,2-Epoxyde	$\begin{array}{c} =\text{C}-\text{C}= \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$	Composé N-nitré	$>\text{N}-\text{NO}_2$
Peroxyde métallique	$-\text{O}-\text{O}-\text{métal}$	Nitrite organique	$-\text{O}-\text{NO}$
Hypohalogénite organique	$-\text{O}-\text{X}$	Nitrate organique	$-\text{O}-\text{NO}_2$
Chlorite	$-\text{O}_2-\text{Cl}$	Triazène	$\equiv \text{C}-\text{N}=\text{N}-\underset{\text{R}}{\text{N}}-\text{C} \equiv$
Perchlorate	$-\text{O}_4-\text{Cl}$	Tétrazole	$-\text{N}=\text{N}-\text{N}=\text{N}-$
Composé de perchlore	$-\text{ClO}_3$	Arènediazoate	$\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{OR}$
Composé nitrosé	$\equiv \text{C}-\text{NO}$	Oxyde de bis-diazoarène	$\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{O}-\text{N}=\text{N}-\text{Ar}$
Composé nitré, polynitré	$\equiv \text{C}-\text{NO}_2$	Sulfure de bis-diazoarène	$\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{S}-\text{N}=\text{N}-\text{Ar}$
Nitrite d'alkyle ou d'acyle	$\equiv \text{C}-\text{O}-\text{NO}$	Oxosel de métal-ammine	$[\text{N}-\text{métal}]^+\text{Z}^-$
Nitrate d'alkyle ou d'acyle	$\equiv \text{C}-\text{O}-\text{NO}_2$	Complexe peroxy de chrome-ammine	$\text{N}-\text{CrO}_2$
Fulminate métallique	$\text{métal}-\text{C} \equiv \text{N}-\text{O}$	N-Halogénoamine, halogénoazoture	$>\text{N}-\text{X}$
Azoture	$-\text{N}_3$	Halogénoarylmétal	$\text{Ar}-\text{métal}-\text{X}$
Dérivé N-métal	$>\text{N}-\text{métal}$		$\text{X}-\text{Ar}-\text{métal}$
Composé azo	$\equiv \text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{C} \equiv$	Composé fluoroamino	$-\text{NF}_2$

- 
- Lire attentivement la fiche de sécurité (MSDS) d'un produit avant de l'utiliser,
 - Ne pas prendre de risque et ne pas mettre les autres en danger
 - Ne pas tomber dans la routine
 - Ne jamais travaillé seul (soir, WE ...)
 - Attentifs ensemble