

Présentation des projets financés au titre de l'édition 2008 du  
Programme « EFC: Environmentaly Friendly homogeneous and  
heterogeneous Catalysis»

<b>ACRONYME</b> et titre du projet .....	page
<b>ACTCO2</b> - Activation de CO <sub>2</sub> à la surface de ZnO et réaction vis à vis de coadsorbats nucléophiles .....	2
<b>AMMOXAN</b> - Développement de nouveaux catalyseurs d'ammoxydation à base de nitrures et d'oxy-nitrures de métaux de transition.....	3
<b>BIOTANDEM</b> - Conversion de dérivés de la biomasse par réaction tandem Métathèse/Hydroformylation .....	5
<b>CAPONE</b> - Carbènes incorporés dans des supports poreux organiques et minéraux ...	6
<b>GLOBUCAT</b> - Vers des procédés chimiques pour un développement durable: immobilisation de catalyseurs moléculaires organique et métallique et leurs applications en chimie fine.....	8

**Titre du projet** ACTCO2 - Activation de CO<sub>2</sub> à la surface de ZnO et réaction vis à vis de coadsorbats nucléophiles

**Résumé**

Dans le contexte général de l'appauvrissement des ressources fossiles et afin de répondre à des critères sociétaux et industriels sur la protection de l'environnement, une attention croissante est désormais accordée aux matériaux polymères issus de ressources renouvelables (la biomasse) dans le cadre du développement durable et de la chimie verte. Les polyesters synthétiques sont des polymères versatiles présentant des propriétés thermomécaniques et physiques intéressantes, ce qui les placent parmi les meilleurs candidats pour des applications notamment biomédicales (e.g; réparation et régénération tissulaires, systèmes de libération contrôlés de principes actifs ou de gènes) mais aussi comme des substituts des plastiques de commodité (e.g; emballage, films...). Cependant, le nombre limité de polyesters actuels issus des monomères disponibles ne permet pas de remplacer tous les thermoplastiques. Ainsi, développer les polyesters à partir de la biomasse présente des intérêts majeurs. Les efforts doivent être consacrés à l'élaboration de systèmes catalytiques compatibles avec l'environnement et extrêmement efficaces pour la préparation de polyesters dérivés de la biomasse. Aussi, dans le cadre de ce projet académique -aussi orienté vers des considérations industrielles-, nous proposons de 1) élaborer et préparer des monomères hétérocycliques originaux comme nouveaux produits issus de la biomasse, et 2) utiliser et développer des systèmes catalytiques innovants pour la polymérisation par ouverture de cycle, notamment des systèmes 2a) organiques, 2b) organométalliques et 2c) bifonctionnels "dual". Ces travaux seront réalisés selon une approche expérimentale et théorique.

**Partenaires**

LRS - UMR 7609 - (partenaire coordinateur)  
Ruhr-Universität Bochum, Fakultät für Chemie und Biochemie,  
Physikalische Chemie I

**Coordinateur**

Mme Hélène LAURON-PERNOT - LRS - UMR 7609  
[helene.pernot@upmc.fr](mailto:helene.pernot@upmc.fr)

**Aide de l'ANR**

254 914 €

**Début et durée**

01/02/2009 - 36 mois

**Référence**

ANR-08-EFC-01

**Titre du projet** AMMOXAN - Développement de nouveaux catalyseurs d'ammoxydation à base de nitrures et d'oxy-nitrures de métaux de transition

#### Résumé

La catalyse organométallique joue un rôle essentiel pour le développement de nouveaux procédés plus respectueux de l'environnement. Environ 85% des procédés chimiques font appel à la catalyse et 75% exploite la catalyse hétérogène du fait des avantages liés à la facilité de séparation du produit et du catalyseur et du recyclage efficace de ce dernier. Néanmoins, la catalyse homogène présente des avantages non négligeables en termes d'activité et de sélectivité. Les catalyseurs utilisés en catalyse homogène associent un métal de transition et un ligand spécialement façonné pour donner au complexe ses propriétés catalytiques, ce qui leur confèrent le plus souvent un coût élevé. Le recyclage des catalyseurs homogènes est donc un enjeu pertinent aussi bien d'un point de vue environnemental qu'économique.

Nous proposons de développer de nouveaux matériaux catalytiques qui combinent les avantages de la catalyse homogène (forte activité et sélectivité) et hétérogène (facilité de séparation du couple produit/catalyseur, recyclage et réutilisation aisées du catalyseur). Ces nouveaux matériaux catalytiques associeront un biopolymère issus des ressources naturelles (chitosane, alginate) comme support et une couche multiple de liquide ionique (de préférence biodégradable) dans lequel sera solubilisé le catalyseur homogène. Afin de proposer des catalyseurs efficaces, nous accorderons une attention particulière à la mise en forme du biopolymère (billes, éponges, membranes, fibres...) et à leur structure (méso ou microporosité). De plus, dans l'optique de proposer des matériaux catalytiques complètement biodégradables, des liquides ioniques originaux biodégradables seront synthétisés et associés au biopolymères. La biodégradabilité des matériaux BioPSIL sera évaluée. Afin de mieux comprendre les propriétés qui sont responsables de l'efficacité du matériau catalytique BioPSIL, une étude des interactions entre le liquide ionique, le support et le métal de transition sera réalisée.

Les matériaux catalytiques BioPSIL seront évalués dans quatre réactions catalytiques: la réaction de "Tsuji-trost", une réaction clé pour la construction de liaisons C-C, l'hydrogénation de nitrophénols qui présente un intérêt en dépollution, la formation catalytique de liaisons C-P qui donne un accès aisé aux ligands

phosphine et la réaction de métathèse, une réaction incontournable en synthèse organique et en chimie des polymères.

Ces quatre réactions sont catalysées par des complexes de métaux de transition (palladium ou ruthénium), qui sont toxiques et coûteux. Le recyclage et la réutilisation du catalyseur est donc un enjeu important tant sur le plan économique qu'écologique. De plus les réactions choisies présentent des caractéristiques très différentes (milieu neutre ou basique, réactifs liquides ou gazeux, complexes du palladium ou du ruthénium...) ; ce qui permettra d'évaluer les limites du matériau catalytique. L'étude consistera en l'évaluation des matériaux catalytiques (BioPSIL) dans des réactions modèles afin de déterminer la mise en forme la plus adaptée aux propriétés recherchées (forte activité, recyclage efficace du matériau catalytique). L'impact des paramètres catalytiques (quantité de métal, concentration en liquide ionique, ...) et celui des paramètres de la réaction (concentration en substrat, agitation ...) seront étudiés. Parmi les critères permettant d'évaluer le matériau catalytique, la conversion, le TOF, le TON, le rendement seront considérés ainsi que la stabilité du matériau catalytique (fuite du métal) et le recyclage (activité à long terme...). Finalement, la réaction sera étendue à d'autres substrats et réactifs pour évaluer les limites de ces réactions exploitant le matériau BioPSIL. Une comparaison avec les réactions réalisées en liquide ionique pur sera effectuée.

**Partenaires**

CNRS – IRCELYON - (partenaire coordinateur)  
Leibniz-Institut für Katalyse – LIKAT

**Coordinateur**

M. Jean-Marc MILLET - CNRS - IRCELYON  
[jean-marc.millet@ircelyon.univ-lyon1.fr](mailto:jean-marc.millet@ircelyon.univ-lyon1.fr)

**Aide de l'ANR**

213 938 €

**Début et durée**

01/02/2009 - 36 mois

**Référence**

ANR-08-EFC-02

**Titre du projet** **BIOTANDEM** - Conversion de dérivés de la biomasse par réaction tandem Métathèse/Hydroformylation

**Résumé**

Les réactions Multicomposants (MCRs) sont des processus permettant de combiner en une seule opération synthétique au moins trois réactifs pour conduire à des produits incorporant de manière substantielles les composants de départ. Elles font donc partie sans aucun doute de la chimie dite durable et constituent une nouvelle voie de synthèse organique idéale à partir de produits de départ facilement disponibles, mettant en jeu des opérations synthétiques simples et des procédés sans risques respectant l'environnement.

Le développement et l'application de réactions multicomposants font maintenant partie intégrante de n'importe quelle unité de recherche médicinale. Notre groupe "à Institut de Chimie des Substances Naturelles" a été activement impliqué dans ce domaine fleurissant et a acquis un solide savoir-faire. En collaboration avec Targeon, une compagnie bio- pharmaceutique émergente dans les thérapies ciblées en oncologie, nous avons l'intention de développer davantage le concept du " design substrat " pour concevoir de nouvelles MCRs originales en accord avec les critères de la chimie verte. Nous viserons aussi des macromolécules pathogènes pour le développement de composés bioactifs.

**Partenaires**

CATOM - Sciences chimiques de Rennes - Catalyse et Organométalliques (partenaire coordinateur)  
Lehrstuhl für Technische Chemie und Petrolchemie - Institut für Technische Chemie und Makromolekulare Chemie – RWTH

**Coordinateur**

M. Christian BRUNEAU - CATOM  
[christian.bruneau@univ-rennes1.fr](mailto:christian.bruneau@univ-rennes1.fr)

**Aide de l'ANR**

138 112 €

**Début et durée**

01/02/2009 - 24 mois

**Référence**

ANR-08-EFC-03

**Titre du projet** CAPONE - Carbènes incorporés dans des supports poreux organiques et minéraux

**Résumé**

Les pâtes cellulosiques destinées à la fabrication des papiers sont produites par délignification du bois. L'obtention de fibres blanches nécessite un traitement complémentaire de blanchiment afin d'éliminer les restes de lignine fortement colorés. Ces fibres de cellulose sont utilisées principalement pour la production de papier blanc pour impression. Une très faible proportion est destinée, après traitement chimique supplémentaire, à la production de cellulose pure pour usages chimiques. Cette dernière application offre une bien meilleure valeur ajoutée et suscite aujourd'hui un grand intérêt du fait du potentiel offert par la cellulose pour la synthèse de polymères et de produits divers issus de la biomasse, matière première renouvelable. Les obstacles à une utilisation chimique plus importante de la cellulose sont sa contamination par des hémicelluloses, son manque de réactivité en raison de sa structure fibreuse et son trop grand degré de polymérisation. Ainsi ce qui représente un atout pour la fabrication du papier devient un handicap pour la production de cellulose de masse moléculaire modulable. L'opération préalable de blanchiment nécessaire pour toutes ces applications est difficile. On essaie aujourd'hui de la réaliser avec des réactifs oxygénés (oxygène, peroxyde d'hydrogène) appliqués en milieu alcalin en remplacement des agents chlorés usuels (chlore, dioxyde de chlore) responsables de la génération de composés organochlorés toxiques. La combinaison de traitements à l'O<sub>2</sub> et au H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ne permet malheureusement pas d'obtenir un blanchiment complet de sorte que les papetiers continuent à faire appel à des agents chlorés. L'objectif de ce projet est de développer un procédé catalytique de blanchiment au H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> permettant à la fois de dégrader plus complètement la lignine résiduelle, d'éliminer l'essentiel des hémicelluloses et d'obtenir des celluloses réactives de degré de polymérisation variable. Ce procédé propre serait installé en parallèle de la ligne de production de pâte cellulosique papetière blanche et permettrait à l'industrie des pâtes et papiers de devenir en même temps productrice importante de cellulose pour usage chimique. Pour cette industrie la diversification de la production par des produits à plus forte valeur ajoutée, recyclables, biodégradables, issus d'une matière première renouvelable est une chance à saisir. Ce projet sera conduit par deux laboratoires universitaires le LGP2 et le DCM en partenariat avec deux industriels, un producteur de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et un producteur de pâtes cellulosiques blanchies. Des études récentes ont montré que des complexes de

métaux de transition en particulier du cuivre exerçaient une action catalytique sur les réactions de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en milieu alcalin avec la pâte cellulosique. Si le blanchiment est fortement amélioré, les hydrates de carbone (hémicelluloses et cellulose) réagissent aussi de façon beaucoup plus importante. Ceci se traduit par une oxydation et une solubilisation accrues des hémicelluloses et une dépolymérisation plus grande de la cellulose. Ce procédé catalytique est donc peu sélectif de la lignine résiduelle. Cependant ce défaut pourrait devenir un avantage pour la production de cellulose pure pour application chimique. En effet, la production de ces pâtes spéciales requiert un blanchiment très efficace mais aussi la dissolution des hémicelluloses ainsi que l'obtention d'une cellulose réactive et partiellement dépolymérisée. La modification de la structure chimique du catalyseur (i.e. son ligand) permettra d'orienter l'activité du complexe dans le sens d'une plus ou moins grande dégradation des hydrates de carbone, afin de rendre la cellulose apte à la production de produits pour le textile, l'emballage, les cosmétiques, les peintures, le médical... Plusieurs complexes du type Cu-polypyridinyl possédant des affinités diverses pour les hydrates de carbone, seront étudiés et appliqués sur des substrats lignocellulosiques. L'approche et le réactif retenus (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) permettront la combustion totale de l'effluent et la régénération de la soude utilisée, rendant le procédé propre. Il est attendu que cette cellulose, entièrement produite en milieu alcalin, sera plus réactive que les celluloses actuellement sur le marché..

**Partenaires**

Institut Charles Gerhardt de Montpellier, Equipe Architectures Moléculaires et Matériaux Nanostructurés - UMR5253 (partenaire coordinateur)  
Max-Planck-Institut of Colloids and Interfaces, Department of Colloid Chemistry – MPIKG

**Coordinateur**

M. Peter HESEMANN - ICGM - AM2N  
[peter.hesemann@enscm.fr](mailto:peter.hesemann@enscm.fr)

**Aide de l'ANR**

152 880 €

**Début et durée**

01/02/2009 - 36 mois

**Référence**

ANR-08-EFC-04

**Titre du projet** **GLOBUCAT** - Vers des procédés chimiques pour un développement durable: immobilisation de catalyseurs moléculaires organique et métallique et leurs applications en chimie fine

### Résumé

Les polysaccharides sont la plus diverse et abondante source de matière renouvelable présente sur terre et dans les océans. A l'exception des polysaccharides utilisés traditionnellement en industrie alimentaire et non-alimentaire, la structure et les propriétés fonctionnelles de la majorité d'entre eux sont inconnues et inexplorées. L'analyse structurale des polysaccharides profite très largement de l'utilisation des enzymes de dépolymérisation : les glycoside hydrolases (GH) et polysaccharide lyases (PL). Les enzymes ont l'avantage de produire des séries discrètes d'oligosaccharides dont la caractérisation est déterminante pour résoudre la structure des polysaccharides. De plus, ces oligosaccharides peuvent avoir des propriétés fonctionnelles originales (e.g. propriétés biologiques) et pourraient être utilisés comme précurseurs pour la synthèse chimique. Les GH et PL ont été classifiées en fonction des réactions qu'elles catalysent (env. 160 numéro E.C.) et par homologie de séquences (110 familles de GH, classification CAZY). Avec les nombreux programmes de génomique entrepris ces dernières années est associée une production exponentielle de séquences de gène. Cependant, on constate que malgré l'énorme quantité de gènes, la découverte de nouvelles GH et PL reste constante. Les nouvelles séquences permettent de compléter les familles d'enzymes existantes (E.C. et CAZY) mais pas de découvrir de nouvelles fonctions enzymatiques. Les fonctions de la plupart des GH et PL restent putatives ou inconnues. Des collections importantes de micro-organismes (i.e. bactéries) qui peuvent être cultivés sur des milieux artificiels ont été constituées. La capacité de ces micro-organismes à produire et à dégrader les polysaccharides est quasiment inexploitée. Dans ce contexte, nous proposons de mettre en place une plateforme de criblage moyen débit d'activités GH et PL sur une collection de polysaccharides de structures connues ou inconnues. Nous envisageons d'incuber à l'échelle du microlitre les polysaccharides avec des extraits bactériens ou des GH et PL putatives recombinantes. La détection s'effectuera par spectrométrie de masse qui offre l'avantage expérimental de nécessiter des quantités très faibles de matériel et qui permet également de fournir des données structurales des produits de dégradation. A l'issue du projet, nous aurons découvert de nouvelles activités GH et PL qui permettront, à terme, i) de



déterminer la structure de polysaccharides inconnus ou peu connus, ii) de produire des oligosaccharides possédant des structures et des propriétés originales et iii) d'enrichir notablement le catalogue d'outils enzymatiques.

**Partenaires**

Laboratoire de Chimie de Coordination – CNRS (partenaire coordinateur)  
Institut fur Organische Chemie, Universitat Regensburg, Germany

**Coordinateur**

M. Jean Pierre MAJORAL - Laboratoire de Chimie de Coordination  
[majoral@lcc-toulouse.fr](mailto:majoral@lcc-toulouse.fr)

**Aide de l'ANR**

249 598 €

**Début et durée**

01/02/2009 - 36 mois

**Référence**

ANR-08-EFC-05