

**Présentation des projets financés au titre de l'édition
 2008 du Programme « Chimie et procédés pour le
 développement durable »**

ACRONYME et titre du projet	page
BIOPOLYCAT - Systèmes catalytiques pour la polymérisation par ouverture de cycle de nouveaux monomères issus de la biomasse par un concept de polymérisation original.....	3
BIOPSIL - Systèmes catalytiques écocompatibles à base de biopolymères et de liquides ioniques : catalyseurs homogènes hétérogénéisés efficaces, recyclables et réutilisables.....	4
BMZ-MCRS - Développement de nouvelles réactions multicomposants pour la synthèse efficace et eco-compatible d'hétérocycles d'intérêt médicinal.....	6
CAPROCELL - Procédé propre de production de cellulose à partir de pâte cellulosique par catalyse du peroxyde d'hydrogène	7
CO2 GREEN - Le dioxyde de carbone : une source de carbone durable pour les procédés de synthèse catalysés par des complexes de métaux de transition.....	9
CRAZYPOLYSACCHARIDES - Criblage d'activité enzymatique sans a priori sur une collection de polysaccharides de structures connues et inconnues	11
DOMINO-CO - Réactions domino allylation / carbonylation : Concept et applications.....	13
ENZYPRO - Synthèse enzymatique en milieu supercritique d'esters avec label naturel	15
ERISS - Nouvelles stratégies d'élaboration d'un ergol liquide utilisé pour la propulsion de la station spatiale internationale	17
EXPENANTIO - Vers une voie durable pour la synthèse de molécules chirales: approches expérimentales et théoriques innovantes pour la compréhension des bases moléculaires de l'énantiosélectivité des lipases et des estérases.....	19

FLUOSENSIL - Capteurs fluorescents à base de liquides ioniques à tâche spécifique pour la quantification de traces de métaux lourds dans l'eau	21
HAMAC - Hybrides: Métalloenzymes artificielles pour la catalyse asymétrique .	23
HEXOSIC - Développement d'un Réacteur-échangeur en carbure de silicium ..	25
MESASCOLL - Matériaux mésoporeux chiraux et recyclables à base de nanoparticules métalliques pour l'hydrogénation asymétrique d'arènes	27
MUSE - Couplage Ugi-Smiles : de l'accès éco-compatible à des produits pharmaceutiques à la synthèse de nouveaux ligands pour les métaux lourds ...	28
OUTREMER - Procédé Zéro Rejet de Fabrication de Pigments Outremer	30
PENTOVAL - Production par voie biotechnologique d'acides pentanoïques à partir de co-produits de bioraffineries	31
SUSE - Synthèse de carbonates organiques à partir du dioxyde de carbone : vers une chimie durable.....	32
SOPOL - Solubilisation de protéines intégrales de l'oléosome de graines par des polymères amphiphiles: études structurales pour la valorisation	34

Programme « Chimie et procédés pour le développement durable »

Edition 2008

Titre du projet **BIOPOLYCAT** - Systèmes catalytiques pour la polymérisation par ouverture de cycle de nouveaux monomères issus de la biomasse par un concept de polymérisation original

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 thermo-mécaniques 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

CNRS - Equipe Catalyse et Organométalliques – UMR 6226
CNRS, délég. Midi-Pyrénées - UPS LHFA UMR 5069
INSA - LCPNO CNRS UPS UMR 5215

Coordinateur

Mme Sophie GUILLAUME (sophie.guillaume@univ-rennes1.fr)

Aide de l'ANR

554 013 €

Début et durée

01/12/2008 - 36 mois

Référence

ANR-08-CP2D-01-01

Programme « Chimie et procédés pour le développement durable »

Edition 2008

Titre du projet **BIOPSIL** - Systèmes catalytiques éocompatibles à base de biopolymères et de liquides ioniques : catalyseurs homogènes hétérogénéisés efficaces, recyclables et réutilisables

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 issu 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 (mésopore ou microporosité). De plus, dans l'optique de proposer des matériaux catalytiques complètement biodégradables, des liquides ioniques originaux biodégradables seront synthétisés et associés aux 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 - LCMT- UMR 6507
CNRS - LCMT-Soufre et Phosphore UMR 6507
Centre commun ARMINES - LGEI - Ecole des Mines d'Alès

Coordinateur
Aide de l'ANR
Début et durée
Référence

Mme Isabelle DEZ (isabelle.dez@ensicaen.fr)
367 259 €
01/12/2008 - 36 mois
ANR-08-CP2D-02-01

Programme « Chimie et procédés pour le développement durable »

Edition 2008

Titre du projet

BMZ-MCRS - Développement de nouvelles réactions multicomposants pour la synthèse efficace et eco-compatible d'hétérocycles d'intérêt médical

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 substantielle 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 médicale. Notre groupe "à Institut de Chimie des Substances Naturelles" a été activement impliqué dans ce domaine florissant 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

CNRS - Inst. de Chimie des Substances Naturelles, UPR2301
Targeon SAS

Coordinateur

M. Jieping ZHU (zhu@iscn.cnrs-gif.fr)

Aide de l'ANR

598 474 €

Début et durée

01/12/2008 - 48 mois

Référence

ANR-08-CP2D-03-01

Programme « Chimie et procédés pour le développement durable »

Edition 2008

Titre du projet

CAPROCELL - Procédé propre de production de cellulose à partir de pâte cellulosique par catalyse du peroxyde d'hydrogène

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'O₂ et au H₂O₂ 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 H₂O₂ 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 H₂O₂ 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 H₂O₂ 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 (H₂O₂) 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

Grenoble INP - LGP2 UMR 5518
 UJF - DCM UMR 5250
 Arkema - CRRA
 Confidentiel-Entreprise

**Coordinateur
 Aide de l'ANR**

M. Dominique LACHENAL (Dominique.Lachenal@efpg.inpg.fr)
 600 529 €

Début et durée

01/12/2008 - 36 mois

Référence

ANR-08-CP2D-04-01

Programme « Chimie et procédés pour le développement durable »

Edition 2008

Titre du projet

CO2 GREEN - Le dioxyde de carbone : une source de carbone durable pour les procédés de synthèse catalysés par des complexes de métaux de transition

Résumé

Ce projet s'inscrit dans le cadre du programme franco-finlandais de cet appel d'offre ANR. L'utilisation des ressources renouvelables est devenue une nécessité pour l'industrie chimique et plus particulièrement celle dédiée à la chimie organique. L'épuisement et l'augmentation des coûts des matières fossiles conduisent à rechercher des matières premières carbonées alternatives ainsi que des procédés chimiques industriels novateurs. Le dioxyde de carbone est à priori une source de carbone durable supplétive des matières premières fossiles, ayant l'avantage d'être naturellement abondant et bon marché, ininflammable et non toxique. En présence d'un catalyseur, le dioxyde de carbone peut réagir avec différents substrats pour produire des produits organiques à forte valeur ajoutée. Toutefois, le carbone étant sous sa forme la plus oxydée, l'obstacle majeur à l'utilisation du CO₂ comme ressource verte reste son bas niveau d'énergie (stabilité). En conséquence, seuls quelques procédés industriels utilisent actuellement le CO₂ comme matière première. Ainsi sa conversion en une forme plus réactive est indispensable et nécessite l'emploi de catalyseurs pour franchir les barrières énergétiques élevées stabilisant la molécule de CO₂. Pour atteindre ce but, la réduction catalytique du CO₂ apparaît comme une méthode attractive. Cette réduction peut être réalisée par un processus électrochimique ou photocatalytique, utilisant des catalyseurs à base de métaux de transition. Pour des raisons évidentes, les produits de cette réduction, comme le monoxyde de carbone, peuvent ensuite être utilisés dans d'importants procédés industriels tels que par exemple la carbonylation, les réactions de Fisher Tropsch ou d'hydroformilation. La réaction d'hydroformilation des alcènes, avec le mélange monoxyde de carbone (CO) et hydrogène (H₂), est actuellement un des meilleurs exemples commerciaux de catalyse homogène utilisant l'activation catalytique par des métaux de transition. Dans ce contexte, il a été démontré récemment que la réduction du CO₂ pouvait être combinée à la réaction d'hydroformylation. Ainsi, le programme de recherche fondamentale que nous proposons est relatif à la combinaison de la réduction du CO₂ avec d'autres procédés catalytiques. Le but ultime est de remplacer le CO, matière première, par le CO₂ en concevant de nouveaux catalyseurs moléculaires efficaces, de type métallique, et susceptibles d'ouvrir de nouvelles voies de catalyse. Plusieurs approches seront envisagées, en particulier,

l'utilisation de métaux de la 1ère ligne de la classification périodique des éléments, le développement de procédés photochimiques ou l'utilisation de milieux liquides ioniques.

Partenaires

Univ. Joseph Fourier Grenoble 1 - DCM/CIRE UMR 5250
Finland\University of Joensuu - JoY/CC

**Coordinateur
Aide de l'ANR**

M. Alain DERONZIER (alain.deronzier@ujf-grenoble.fr)

Début et durée

225 094 €

01/12/2008 - 36 mois

Référence

ANR-08-CP2D-05-01

Titre du projet

CRAZYPOLYSACCHARIDES - Criblage d'activité enzymatique sans a priori sur une collection de polysaccharides de structures connues et inconnues

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

CNRS - Roscoff UMR 7139
INRA - BIA UR 1268
CEVA
IFREMER - BMM
Univ. de la Méditerranée - AFMB UMR 6098
CNRS - LAMBE UMR 8587

**Coordinateur
Aide de l'ANR**

M. William HELBERT (helbert@sb-roscoff.fr)
511 258 €

Début et durée

01/12/2008 - 36 mois

Référence

ANR-08-CP2D-06-01

Titre du projet

DOMINO-CO - Réactions domino allylation / carbonylation :
Concept et applications

Résumé

La préparation de composés organiques d'intérêt en chimie fine nécessite beaucoup d'étapes de synthèse et de purifications qui conduisent à la production d'une proportion importante de déchets. Ces derniers ont un impact environnemental négatif qui s'accompagne d'un surcoût important lié à leur retraitement. L'utilisation de réactions domino impliquant des étapes catalytiques sélectives et efficaces est à même d'améliorer le facteur environnemental d'une réaction. En effet, il s'agit de transformations dites "one pot" qui permettent la synthèse de produits élaborés à partir de synthons de départ simples. Les synthèses sont donc plus directes et ne nécessitent que des quantités réduites de solvant ainsi que d'un nombre limité de purifications.

L'utilisation du monoxyde de carbone comme réactif intervenant dans des transformations de type domino apporte des éléments supplémentaires tendant à améliorer le facteur environnemental d'une réaction.

En effet, en plus de permettre l'accès à une très grande diversité de fonctions carbonylées d'intérêt en synthèse organique, le monoxyde de carbone est un réactif propre inséré à 100 % dans le produit final. De plus, il s'agit d'un réactif de base produit en très grande quantité et accessible à partir de ressources renouvelables (Biosyngas). Le monoxyde de carbone est historiquement un réactif clé en chimie qui trouve donc également tout son sens dans le contexte actuel de chimie pour le développement durable. Dans le cadre de l'appel à projet CP2D, nos deux équipes de recherche ont utilisé leurs compétences reconnues concernant les réactions de carbonylation et transformations de type domino pour l'élaboration puis la concrétisation de ce projet. Il est ainsi proposé de combiner les avantages apportés par l'utilisation du monoxyde de carbone en synthèse et la mise en place de transformations de type domino pour améliorer le facteur environnemental de synthèses impliquant la réaction de substitution allylique catalysée au palladium. Ce projet est rendu possible par la complémentarité des deux laboratoires impliqués. L'objectif de ce travail est de mettre au point des réactions domino de carbonylation / alkylation allylique catalysées au palladium plus propres. Il est en particulier envisagé d'utiliser une étape de carbonylation pour la préparation des réactifs de départ à même d'intervenir dans une étape subséquente d'allylation. Dans ces séquences réactionnelles utilisant dans un

premier temps des réactifs simples, le même solvant et catalyseur à base de palladium sont utilisés pour effectuer l'ensemble des transformations. Nous allons notamment nous efforcer de montrer qu'une diversité de séquences de carbonylation / substitution allylique est possible inter ou intramoléculairement. Afin de réduire au mieux la production de sels, en particulier sur l'étape d'alkylation allylique, une approche originale alkoxy-carbonylation / allylation décarboxylante est proposée. Cette approche économique en termes de solvant, catalyseur, étape et également d'atome limite la perte du groupe partant à une molécule de CO₂ et ne nécessite pas l'intervention d'une base. De plus, afin de valoriser rapidement ces méthodologies, nous avons établi des schémas synthétiques plus élaborés conduisant à des molécules d'intérêt biologique, incluant des molécules chirales qui seraient obtenues par catalyse asymétrique, les deux partenaires ayant une expertise reconnue dans ce domaine. En complément à cette étude très orientée vers de la synthèse, nous proposons également une étude mécanistique de ces transformations à l'aide de techniques d'analyses spectroscopiques in situ. L'objectif de cette étude est d'apporter des solutions à des problèmes réactionnels rencontrés en cours du projet ainsi que de mieux appréhender comment le mode d'action du catalyseur intervient dans ces deux étapes catalytiques de carbonylation et substitution allylique combinées.

Partenaires

Ecole Nat. Sup. de Chimie de Lille - UCCS UMR 8181
Univ. Pierre et Marie Curie, Paris 6 - LCO UMR CNRS 7611

**Coordinateur
Aide de l'ANR**

M. André MORTREUX (andre.mortreux@ensc-lille.fr)
485 036 €

**Début et durée
Référence**

01/12/2008 - 48 mois
ANR-08-CP2D-07-01

Programme « Chimie et procédés pour le développement durable »

Edition 2008

Titre du projet

ENZYPRO - Synthèse enzymatique en milieu supercritique d'esters avec label naturel

Résumé

Actuellement, la plupart des esters et notamment les esters aromatiques sont produits par synthèse chimique ce qui entraîne divers inconvénients sur le plan économique (haute température, nombre d'étapes réactionnelles élevé, nécessité de post-traitements...) et environnemental (utilisation de solvants organiques par exemple). Dans ce projet, nous proposons de développer une nouvelle méthode de synthèse respectant le concept de développement durable. L'intérêt de cette méthode réside en trois points principaux. Tout d'abord, la réaction sera catalysée par des enzymes de type lipase ce qui permettra une diminution des coûts du procédé (température plus basse, réduction du nombre d'étapes réactionnelles) et une augmentation des performances du procédé (meilleure sélectivité). De plus, les enzymes seront immobilisées sur un support membranaire et la réaction aura lieu lors de la traversée de la membrane au sein d'un réacteur enzymatique à membrane fonctionnant en continu. Les enzymes immobilisées seront donc réutilisées et comme la réaction et la séparation seront couplées, la performance globale du procédé sera améliorée. Enfin, le CO₂ supercritique sera choisi comme solvant en remplacement des solvants organiques classiques de façon à protéger l'environnement et à simplifier les étapes de séparation produit/solvant.

La nouveauté scientifique du projet est liée à la conception, à la mise en œuvre et à l'optimisation de ce nouveau réacteur enzymatique fonctionnant en CO₂ supercritique. Aucun procédé existant ne présente les spécifications de ce nouveau procédé ambitieux. Ainsi, l'intégration des trois technologies (catalyse enzymatique, réacteur à membrane fonctionnant en continu, utilisation du CO₂ supercritique) au sein d'un appareil unique est originale.

Ce nouveau procédé sera appliqué à la synthèse d'esters présentant un intérêt fort en industrie cosmétique ou alimentaire. Il est important de préciser que, grâce à cette nouvelle méthode de synthèse, les composés produits pourront obtenir un label naturel ce qui augmentera leur intérêt.

Dans le but de développer et d'optimiser ce nouveau procédé durable, un pilote sera conçu et construit, des études expérimentales seront réalisées et le procédé sera modélisé. Les recherches expérimentales se focaliseront sur trois points : recherche des enzymes commerciales les plus appropriées pour catalyser des réactions spécifiques d'intérêt industriel,

développement et optimisation d'une membrane enzymatique, étude et optimisation du procédé de synthèse d'esters au sein d'un réacteur enzymatique à membrane fonctionnant avec du CO2 supercritique. La modélisation et la simulation du procédé permettront d'améliorer l'optimisation du système. Enfin, le nouveau procédé développé et optimisé dans le cadre de ce projet et le procédé classique de synthèse chimique seront comparés en terme de bilan énergétique, de coût du procédé et de qualité du produit obtenu. L'intérêt du nouveau procédé d'un point de vue développement durable sera finalement évalué.

Partenaires

ENSCM- IEM - UMR 5635
MANE
SEPAREX (SPX)

Coordinateur

Mme Delphine PAOLUCCI-JEANJEAN
(delphine.paolucci@iemm.univ-montp2.fr)

Aide de l'ANR

713 524 €

Début et durée

01/12/2008 - 36 mois

Référence

ANR-08-CP2D-08-01

Programme « Chimie et procédés pour le développement durable »

Edition 2008

Titre du projet

ERISS - Nouvelles stratégies d'élaboration d'un ergol liquide utilise pour la propulsion de la station spatiale internationale

Résumé

Le projet étudié concerne la recherche d'une nouvelle stratégie d'élaboration d'un ergol liquide, par intensification du procédé Raschig, qui s'inscrit dans le cadre du développement durable. Il est global et intègre les segments synthèse, extraction et purification. Il vise à remplacer un atelier de production industrielle. La future unité a vocation à fabriquer principalement des ergols ultra purs, pour l'industrie aérospatiale, mais aussi, par sa polyvalence, des hydrazines relevant du secteur des sciences de la vie (produits pharmaceutiques, cosmétiques...). Ces travaux sont effectués avec un partenaire privé dans le cadre d'une recherche industrielle.

Les critères et les innovations recherchés se situent à plusieurs niveaux :

1. Au niveau de la synthèse : par une diminution des quantités de matières premières injectées, ce qui nécessite une nouvelle analyse des mécanismes réactionnels et l'introduction d'une technologie innovante en génie des procédés, celle des micromélangeurs et microréacteurs. Cette dernière est incontournable pour assurer la faisabilité de réactions conduites dans des conditions extrêmes d'exothermicité (multi-injection). D'autre part, dans un marché mondialisé soumis à des fluctuations, les microsystèmes permettent d'adapter en permanence la taille de l'unité aux volumes de production.

2. Au niveau de l'isolement : par la recherche d'une nouvelle procédure d'extraction et de purification sélective et multifonctionnelle, permettant un gain en énergie, une économie de réactifs et une réduction drastique des opérations unitaires, évaluée par le projet aux environs de 70 %.

3. Maintenir le caractère discriminant du procédé actuel par rapport à la concurrence (chimie « propre » en solution aqueuse ne faisant intervenir aucun solvant organique). Contrairement au couple cryogénique H₂/O₂, les propergols liquides stockables sont incontournables pour les missions dans l'espace de longue durée. Ainsi, l'AVT (Automated Transfer Vehicle), élaboré par EADS Space Transportation et qui transporte 6 tonnes de propergols, sera utilisé pour le ravitaillement de la Station Spatiale Internationale (ISS) et pour la propulsion de cette dernière lors de la remontée périodique de son orbite (30 km/an). Au niveau mondial, les besoins vont s'amplifier par le développement, au-delà de 2015, des projets de l'Agence Spatiale Européenne (évolution de l'AVT) et de la NASA (projet « Constellation »), qui prévoit toute une flotille de véhicules

spatiaux habités et de cargos (conçus pour soutenir l'activité humaine en orbite basse, la desserte de la Station Spatiale Internationale et l'installation d'une base sur la lune en 2018). L'accès à l'espace des nouvelles puissances émergentes intensifie également ces marchés (Inde, Chine, Brésil). Le laboratoire Hydrazines et Procédés (LHP) a acquis depuis de nombreuses années une expertise internationale reconnue (NASA, Defense Energy Center Support/DESC...) dans le domaine de la chimie fondamentale des interactions N-N pour la propulsion et la chimie fine. Ce savoir faire s'appuie sur la synergie entre les deux équipes du laboratoire : la mécanistique réactionnelle au sens large du terme (synthèse) et la thermodynamique des systèmes multiconstitués (extraction et traitement de milieux complexes). L'interaction qui en résulte permet de maîtriser toute la chaîne d'un procédé depuis les réactifs de départ jusqu'au produit de pureté contrôlée (génie des procédés). Le LHP est à l'origine de la conception de plusieurs prototypes pilotes industriels et d'unités de production dans divers groupes industriels relevant de l'espace ou de la pharmacie. Il collabore dans le cadre de contrats avec divers organismes nationaux (CNES, DGA, DCN). Il compte à son actif 30 brevets, 50 publications et 100 communications internationales.

Partenaires

Univ. Claude Bernard Lyon 1 - LHP - UMR 5179
Sté Nat. des Poudres et Explosifs - Matériaux Energétiques

Coordinateur

M. Henri DELALU (henri.delalu@univ-lyon1.fr)

Aide de l'ANR

616 585 €

Début et durée

01/12/2008 - 36 mois

Référence

ANR-08-CP2D-09-01

Titre du projet

EXPENANTIO - Vers une voie durable pour la synthèse de molécules chirales: approches expérimentales et théoriques innovantes pour la compréhension des bases moléculaires de l'énantiosélectivité des lipases et des estérases

Résumé

On observe actuellement une forte croissance de la demande de composés stéréochimiquement purs, et ceci, dans un contexte général d'un développement nécessaire de la chimie « verte ». Le projet que nous présentons permet de répondre à ces deux demandes. En effet, il a pour but :

1) de mener des travaux de recherche fondamentale, associant étroitement des méthodes expérimentales «propres» et des méthodes in silico innovantes, visant à mieux comprendre les causes moléculaires de la stéréosélectivité des lipases et des estérases, de façon à pouvoir améliorer encore leur sélectivité par des méthodes rationnelles,

2) d'utiliser les résultats fondamentaux obtenus dans le projet, en vue de l'éco-conception de procédés de synthèse catalysés par la lipase, pour la production d'alcools chiraux, qui sont des intermédiaires de synthèse asymétrique pour la chimie. Ceci permettra une exploitation efficace et à court terme de ce travail. En utilisant différentes nouvelles approches de modélisation moléculaire, nous étudierons tout d'abord certains phénomènes qui sont à l'origine de l'énantiopréférence des lipases et des estérases, et qui n'ont été jusqu'ici que peu étudiés. Il s'agit des phénomènes d'accessibilité différentielle des substrats au site actif, des effets d'«empreinte» du site actif provoqués par les substrats ayant une ressemblance structurale avec les produits, des effets stériques et entropiques internes et externes provoqués par les molécules de solvant durant la catalyse. Parallèlement, des études expérimentales seront menées pour valider ces résultats théoriques.

Premièrement, des modifications rationnelles seront effectuées par mutagenèse dirigée sur les enzymes, grâce à l'assistance de la modélisation moléculaire. Deuxièmement, les paramètres cinétiques et thermodynamiques de réactions stéréosélectives catalysées par des lipases ou des estérases sauvages ou modifiées, seront mesurés expérimentalement. Dès lors que les substrats sont suffisamment volatiles, les réactions seront effectuées en réacteur solide/gaz continu (réacteur dans lequel l'enzyme à l'état de lit fixe solide est percolée par un gaz vecteur transportant les substrats à l'état gazeux, additionnés éventuellement d'autres composés gazeux non réactants). Ce système permet de fixer indépendamment les activités thermodynamiques de toutes les espèces présentes au voisinage

de l'enzyme, et par conséquent d'avoir un accès aux paramètres cinétiques et thermodynamiques «intrinsèques» de l'enzyme, ainsi qu'à l'effet «intrinsèque» des molécules non-réactantes. Ces paramètres sont fort utiles pour mieux comprendre les interactions entre enzyme, substrat et solvant, qui régissent la sélectivité.

A côté de ces études très fondamentales, l'irradiation sous micro-ondes sera étudiée comme moyen d'activation alternatif des réactions sélectives catalysées par la lipase ou l'estérase, et dans le but également, de réduire les coûts énergétiques. La sélectivité des enzymes natives ou modifiées sera étudiée en détail sous irradiation micro-onde, en relation avec les autres paramètres ayant une influence sur ce paramètre (température, type de solvant, présence d'eau dans le milieu). Par ailleurs, les liquides ioniques, dont l'effet sur la stéréosélectivité des enzymes a déjà été mentionnés, seront étudiés.

Les enzymes modifiées et les conditions de réaction les plus prometteuses en terme de sélectivité, seront finalement utilisées pour la production "propre" de polyacetate et polypropionate, par acylation enzymatique de 1,2,3-triols présentant une pseudo-symétrie en C2, ainsi que pour la production de pseudo-ceramides, par acylation sélective d'aminoalcools catalysée par la lipase. Des alcools chiraux énantiomériquement purs seront produits à l'échelle pré-pilote (g) et pilote (kg) en réacteur solide/gaz, réacteur qui permet en outre, de réduire à 0 l'utilisation des solvants organiques servant classiquement de milieu en phase liquide.

Partenaires

CNRS - LIENSs - BIEN - UMR 6250
CNRS - CNRS/LIENSs - MAB - UMR 6250
CNRS - U3B - UMR 6204
CNRS - IBCP - UMR 5086

KTH (dept. of Biochemistry -School of Biotechnology)

Coordinateur

Mme Marianne GRABER (mgrab@univ-lr.fr)

Aide de l'ANR

616 455 €

Début et durée

01/12/2008 - 48 mois

Référence

ANR-08-CP2D-10-01

Titre du projet

FLUOSENSIL - Capteurs fluorescents à base de liquides ioniques à tâche spécifique pour la quantification de traces de métaux lourds dans l'eau

Résumé

La Directive Cadre Européenne 2000/60/EC (DCE/2000) et ses déclinaisons nationales traduisent le formidable enjeu que représente l'objectif de la restauration des milieux d'ici 2015, et plus particulièrement les concepts de "bon état chimique" des eaux et de "bon état écologique", qu'elle impose. La mise en application de ces textes réglementaires est un puissant moteur pour le développement nécessaire d'outils de mesure, contrôle et surveillance des performances environnementales. Or, cette évaluation requiert une métrologie adaptée à des situations spatio-temporelles variables et même parfois largement imprévisibles induisant des spécificités d'échelle spatio-temporelle non prises en compte par les méthodes actuelles d'analyse en laboratoire (mesures nécessairement différées). Parmi les polluants à détecter, les éléments traces, spécialement les métaux lourds (plomb, mercure, cadmium), sont considérés comme une des principales sources de pollution dans l'environnement, puisqu'ils présentent, même à faible dose, une toxicité à long terme. Dans le cadre de la DCE 2000/60/EC les valeurs provisoires retenues (DCE/2005/14) définissant le bon état chimique des eaux vont de 0,4 µg/l pour le plomb, 1 µg/l pour le mercure et jusqu'à 5 µg/l pour le cadmium. Ces valeurs peuvent être considérablement réduites pour les «eaux de très bonne qualité» (SEQ-EAU) : < 0,007 µg/l pour le mercure et < 0,004 µg/l pour le cadmium. Dans ce contexte, ce projet concerne la conception et la réalisation d'un microdispositif intégré portable peu onéreux et permettant la détection quantitative et sélective de métaux lourds (plomb, mercure, cadmium) avec une sensibilité compatible avec les concentrations maximales admissibles exigées par les normes européennes. L'analyse de l'eau sera ainsi effectuée sur des petits volumes et en continu à l'aide de microsystèmes intégrés (de quelques centimètres carré) en utilisant la fluorescence comme moyen de détection. Pour ceci, des sondes dont la fluorescence est modifiée en présence de cation, seront conçues et synthétisées. Par une démarche d'ingénierie moléculaire, diverses sondes fluorescentes «fluoroionophores» répondant spécifiquement au cation à détecter (Hg²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺) avec diverses fonctionnalités seront synthétisées.

Les fluorophores seront excités par excitation biphotonique afin de s'affranchir d'un certain nombre de contraintes extérieures responsables du bruit de fond et les fluoroionophores seront

incorporés dans des liquides ioniques afin de permettre une extraction concentrante du cation à détecter. La mise en œuvre d'une telle approche permettra d'atteindre des limites de détection inégalées sur des capteurs portables. Les propriétés photophysiques et complexantes de ces systèmes seront déterminées dans un premier temps en cuvette et permettront d'évaluer les caractéristiques de ces systèmes en termes de sensibilité, de sélectivité et de capacité d'extraction. Le liquide ionique contenant le fluoroionophore supporté sera introduit dans un microsystème fluidique et un prototype de laboratoire intégrant toutes les fonctionnalités avec détection de la fluorescence sera réalisé.

Enfin, un prototype préindustriel de ce type de capteur sera réalisé et ses performances en milieu réel seront évaluées, de façon à atteindre des limites de détection inégalées jusqu'à présent.

Ce projet présente une approche innovante permettant de réaliser une nouvelle génération de capteur complémentaire aux capteurs électrochimiques existants et un tel système pourra être étendu, par la suite, à d'autres polluants métalliques ou organiques (aluminium, pyralène ...).

Partenaires

CNRS Ile-de-France EST - PPSM - UMR 8531
LSSOPN - UMR 7573
CNRS - CPM - UMR UR1 6510
CEA-Labo. d'Electronique et de Technologies de l'Information
ELTA

Coordinateur Aide de l'ANR Début et durée Référence

Mme Isabelle LERAY (isabelle.leray@ppsm.ens-cachan.fr)
919 914 €
01/12/2008 - 36 mois
ANR-08-CP2D-11-01

Titre du projet HAMAC - Hybrides: Métalloenzymes artificielles pour la catalyse asymétrique

Résumé

La catalyse d'oxydation asymétrique est aujourd'hui un enjeu stratégique de la recherche fondamentale et appliquée. En effet, malgré les efforts des trois dernières décennies, il faut reconsidérer de nombreux procédés au vu du contexte environnemental et économique. La catalyse chimique homogène et la biocatalyse représentent les meilleures solutions mais elles restent perfectibles. Globalement, ces deux approches chimiques et biochimiques sont complémentaires. Il existe alors une stratégie originale pour mettre en synergie ces deux domaines de la catalyse. Cette stratégie repose sur la génération de catalyseurs hybrides, à l'interface de la biologie et de la chimie inorganique. Le catalyseur hybride idéal comprendra alors un site actif issu de la chimie de coordination ou organométallique et une partie protéique. Le repliement de la chaîne polypeptidique naturelle dirigera la sélectivité de la réaction alors que le complexe métallique, achiral, prendra en charge le mode de réactivité. Les avantages de cette approche « bio-inorganique » sont importants. Tout d'abord, la diversité des catalyseurs sera augmentée à la fois par la possibilité de modifier les acides aminés des protéines ciblées mais aussi les ligands du complexe inorganique. Ensuite, la possibilité de dissocier l'activité du catalyseur de la sélectivité de l'édifice protéique favorisera un meilleur contrôle et/ou une modulation de la réaction ciblée. Enfin, ces catalyseurs remplissent en grande partie les principes de la chimie verte.

L'objectif de notre projet est de mettre au point des catalyseurs hybrides actifs dans le cadre d'oxydations en privilégiant les réactions de transferts d'oxygène asymétriques. Aujourd'hui, il n'existe que très peu de solutions appliquées pour l'oxydation d'alcanes, d'alcènes et de sulfures dans les deux domaines de la biocatalyse et de la catalyse chimique. Notre volonté est donc de proposer un jour une solution clef en main où l'association d'une protéine permettra une catalyse asymétrique dont la nature sera dictée par le complexe intégré. Cette modularité reste aujourd'hui encore une originalité du domaine de la catalyse alors qu'elle est depuis longtemps appliquée dans les biotechnologies.

La sélection des protéines et des complexes achiraux est la clef de voûte de ce projet. Le choix des protéines est basé sur les travaux récents des deux laboratoires. Le choix des complexes achiraux sera basé sur le pool de catalyseurs bio-inspirés du laboratoire. Cette approche biomimétique est depuis longtemps

un axe de recherche prioritaire du laboratoire CRBio/LCBM. Une telle approche implique aussi une connaissance fondamentale de ce nouveau type d'objet hybride. Les paramètres qui influent sur la sélectivité devront être déterminés. L'obtention d'informations structurales est donc essentielle et le laboratoire partenaire possède une compétence reconnue dans ce domaine. Grâce à la cristallographie des protéines, il est aujourd'hui possible d'envisager le suivi de la réaction pas à pas et de déterminer les liaisons supramoléculaires entre le substrat, le site actif et le polypeptide à chaque étape. Cet aspect est impossible dans le cas de la catalyse homogène. Un axe fort de notre approche consiste en l'optimisation des réactions par deux approches : l'une chimique (variants du complexe) et l'autre biochimique (site saturation mutagenesis). Cet aspect du travail nécessite un gros effort pour la mise au point de la méthode de screening des mutants. Les compétences complémentaires des deux laboratoires LCCP et CRBio/LCBM dans le domaine de l'enzymologie des métalloenzymes et de la chimie bio-inorganique sont un atout pour la réalisation de ce nouveau type de métalloenzymes artificielles. Le projet s'appuie sur une collaboration initiée il y a deux ans et qui a fait ses preuves.

Partenaires

CNRS Alpes - LCBM -Equipe CRBio - UMR 5249
CEA - IBS - LCCP - UMR 5075

Coordinateur

M. Stéphane MENAGE (smenage@cea.fr)

Aide de l'ANR

368 972 €

Début et durée

01/12/2008 - 36 mois

Référence

ANR-08-CP2D-12-01

Titre du projet **HEXOSIC** - Développement d'un Réacteur-échangeur en carbure de silicium

Résumé

Bluestar Silicones, qui figure parmi les leaders mondiaux de la chimie des silicones, s'engage dans un projet de recherche industrielle visant à concevoir l'équipement nécessaire au passage de réactions semi-batch en continu. Les contraintes de sécurité, d'impact environnemental et de productivité, liées à ce type de chimie, imposent des technologies, présentant une très bonne résistance à la corrosion et à fortes performances en terme de transferts de chaleur et de matière. Un premier prototype de réacteur-échangeur à plaques en carbure de silicium, développé par le LGC en collaboration avec une PME spécialiste du SiC, Boostec, a permis de démontrer la faisabilité sur des réactions d'intérêt industriel pour le compte de Bluestar Silicones. Il convient de poursuivre dans cette voie, au-delà du test de faisabilité, jusqu'au dimensionnement d'un réacteur industriel.

L'intensification doit permettre non seulement une amélioration des conditions opératoires (meilleure conduite thermique, mélange efficace) et de sécurité (réduction des en-cours, forte effusivité thermique) mais également offre des perspectives de productivité (possibilité d'augmenter la concentration des réactifs), d'amélioration de la sélectivité dans un respect de l'environnement (réduction de la quantité de solvants à traiter) et laisse envisager des voies d'accès à de nouveaux produits. Des verrous restent à lever sur la configuration du réacteur-échangeur pour les applications silicones. Il s'agit en premier lieu de la tenue en pression, compte tenu de la viscosité de produits issus des réactions visées, qui nécessite un dessin particulier des canaux et la maîtrise d'un procédé de brasage des plaques de SiC par Boostec. Le second point concerne la volonté de Bluestar Silicones d'élargir l'utilisation de ce type de réacteur-échangeur à d'autres réactions exothermiques, nécessitant un contrôle des conditions de mélange diphasique et une bonne tenue à la corrosion, auquel le matériau SiC se prête de par sa résistance chimique. En parallèle, le potentiel offert par un procédé mettant en œuvre un catalyseur hétérogène sera évalué par rapport à une opération en catalyse homogène. Le LGPC, de par ses compétences en système réactif fluide/catalyseur solide, a en charge de rechercher le catalyseur commercial le mieux adapté (acquisition de données cinétiques, désactivation), d'étudier les modes de dépôt et la production de surface d'échange dans le réacteur-échangeur, de comparer les performances avec celles atteintes en catalyse homogène. Cet axe de catalyse hétérogène

est également une opportunité pour la PME Boostec d'élargir la gamme d'applications de sa technologie de réacteurs-échangeurs. Ce projet s'inscrit dans une logique de développement de procédés innovants, plus propres, plus sûrs et plus économes en énergie.

Partenaires

BLUESTAR SILICONES France SAS (BSS)
BOOSTEC Industries
INPT - LGC - UMR 5503
CNRS - LGPC - UMR 2214

Coordinateur

M. Kamel RAMDANI (kamel.ramdani@bluestarsilicones.com)

Aide de l'ANR

796 635 €

Début et durée

01/12/2008 - 48 mois

Référence

ANR-08-CP2D-13-01

Programme « Chimie et procédés pour le développement durable »

Edition 2008

Titre du projet MESASCOLL - Matériaux mésoporeux chiraux et recyclables à base de nanoparticules métalliques pour l'hydrogénation asymétrique d'arènes

Résumé

Le projet «MesAsColl» concerne la mise au point de catalyseurs mésoporeux chiraux novateurs et «propres» pour une chimie fine durable et respectueuse de l'environnement. L'originalité des systèmes catalytiques recyclables proposés repose sur le confinement, au sein des pores de matériaux mésoporeux aluminosiliciques, de nanoparticules métalliques stabilisées par des synthons optiquement actifs. Différentes approches mises en oeuvre sans précaution particulière (sous air, dans l'eau) sont envisagées : i) l'insertion de colloïdes préformés et stabilisés par des agents protecteurs chiraux; ii) la formation «in situ» de nanoparticules en présence d'agents stabilisants ou de greffons chiraux.

L'étape clé de ce projet réside dans l'évaluation des nouveaux systèmes catalytiques dans la réaction cible d'hydrogénation d'arènes prochiraux en milieu aqueux idéalement sous 1 bar de dihydrogène et à 20 C. Cette réaction reste en effet l'un des derniers challenges de la catalyse asymétrique pour laquelle aucun résultat pertinent en terme d'induction asymétrique n'est connu. Un exemple instructif et d'intérêt industriel pour cette réaction est l'hydrogénation du thymol, ressource naturelle et renouvelable, en (-)-menthol conduisant à la formation de trois centres chiraux en une étape.

Ce projet résulte de l'interaction de deux équipes dont les activités de recherche sont centrées sur le développement de systèmes catalytiques sélectifs et recyclables. La synergie des spécificités intrinsèques liées aux matériaux mésoporeux (Groupe du Dr F. Launay, Paris) et aux nanoclusters (Groupe du Pr A. Roucoux, Rennes) est prometteuse en termes d'activité catalytique, de chimiosélectivité et d'induction asymétrique.

Partenaires

UPMC Paris 06 - SIEN - UMR 7142
ENS Chimie de Rennes-LSCR 6 COS UMR 6226

Coordinateur Aide de l'ANR

M. Franck LAUNAY (franck.launay@upmc.fr)

418 842 €

Début et durée

01/12/2008 - 36 mois

Référence

ANR-08-CP2D-14-01

Résumé

La mise au point de nouvelles réactions multicomposants rejoint les grands axes de développement de la chimie verte en terme d'économie d'atomes et d'étapes. Nous avons récemment décrit une nouvelle réaction à 4 composants (4-MCR) impliquant le couplage d'un dérivé carbonylé, d'une amine, d'un isonitrile et d'un phénol électroniquement appauvri (couplage Ugi-Smiles). Il s'agit d'une réaction éco-compatible se faisant à concentration élevée ou sans solvant et ne rejetant qu'une molécule d'eau. Nous nous proposons, dans un premier temps, d'effectuer une étude théorique afin de mieux contrôler les différents paramètres susceptibles d'affecter cette réaction. Cette étude nous permettra, dans un deuxième temps, d'étendre ce couplage à de nouvelles familles de phénols. Nous nous intéresserons plus particulièrement aux composés hétérocycliques dont les propriétés biologiques ou physico-chimiques permettront de mieux promouvoir cette chimie. Mise à part la préparation en une étape d'aminohétérocycles relativement complexes, un des atouts majeurs de cette approche réside dans l'élimination de toute substance chlorée dans la préparation de ces produits. Les produits sont obtenus directement à partir des dérivés hydroxy alors que les méthodes de synthèse traditionnelles nécessitent le passage par le dérivé chloré avant addition d'amines. Ces adduits seront par la suite valorisés selon deux axes : un premier axe implique la mise au point de cascades réactionnelles exploitant des cycloadditions [4+2] de triazines. En effet, un couplage Ugi-Smiles d'hydroxytriazines avec un partenaire possédant une triple liaison judicieusement placée permet d'envisager une séquence Ugi-Smiles/cycloaddition [4+2]/ rétrocycloaddition avec formation de pyridines bicycliques (pyrrolopyridines, naphthyridines) bien connues pour leurs propriétés biologiques. Un deuxième axe de valorisation concerne l'étude des propriétés complexantes des produits issus de la 4-MCR vis-à-vis des métaux lourds. Le couplage Ugi-Smiles de systèmes hétérocycliques dérivés de bipyridines ou de triazolopyridines donnera, en effet, de nouveaux complexants dont les affinités et sélectivités vis à vis de certains métaux lourds risquent d'être fortement affectées par la nature des partenaires du couplage. Plusieurs bibliothèques de ligands seront préparées afin d'en étudier les propriétés complexantes vis à vis du nickel, du cuivre et du plomb. Dans le cas des triazolopyridines, cette étude sera étendue à la complexation des actinides en présence de lanthanides en relation avec l'intérêt de ces systèmes pour le traitement de déchets nucléaires. Ce projet fera l'objet d'une

collaboration entre l'équipe de synthèse organique de l'ENSTA, le laboratoire de chimie théorique de l'ENS Lyon et l'équipe de génie des procédés de l'ENSTA.

Partenaires

ENSTA – DCSO - UMR 7652
ENS Lyon - Chimie UMR 5182
ENSTA- Laboratoire de Génie des Procédés

Coordinateur

M. Laurent EL KAIM (laurent.elkaim@ensta.fr)

Aide de l'ANR

464 277 €

Début et durée

01/12/2008 - 48 mois

Référence

ANR-08-CP2D-15-01

Programme « Chimie et procédés pour le développement durable »

Edition 2008

Titre du projet **OUTREMER** - Procédé Zéro Rejet de Fabrication de Pigments Outremers

Résumé

Les pigments outremer sont des pigments industriels utilisés surtout pour les matières plastiques, les peintures et les détergents. La non toxicité reconnue de ces pigments les autorise à être utilisés dans les matières plastiques à contact alimentaire et dans les cosmétiques. La production mondiale annuelle est de 40 000 t. En l'absence de traitement, la fabrication industrielle mondiale de ces pigments rejeterait dans l'atmosphère 72 000 t/an de dioxyde de carbone (CO₂), et 24 000 t/an de dioxyde de soufre (SO₂). De même, les effluents liquides (sulfates - polysulfures etc.) polluent les eaux fluviales s'ils ne sont pas traités. Pour respecter l'environnement, ce procédé nécessite donc des investissements conséquents. La société XXX est l'un des principaux producteurs mondiaux de pigments outremer. Soucieuse du respect de l'environnement, elle investit dans la réduction de la pollution. Elle possède un procédé SULFOX très performant pour la récupération du SO₂ sous forme d'acide sulfurique, et traite ses effluents liquides. Ces contraintes de dépollution justifient la recherche de nouveaux procédés moins polluants. Une collaboration entre la société XXX et le laboratoire YYY a permis de déposer un brevet sur une nouvelle méthode de fabrication de pigments outremer qui a pour caractéristique principale, par rapport au procédé industriel actuel, de ne produire aucun effluent gazeux (CO₂ et SO₂) et aucun effluent liquide.

Le programme présenté "Procédé Zéro Rejet de Fabrication de Pigments Outremer" (OUTREMER), se propose de valoriser le brevet. De nombreux verrous scientifiques et techniques doivent être levés avant une éventuelle exploitation industrielle.

Partenaires

Confidentiel-Entreprise
Confidentiel-Organisme de Recherche

Coordinateur

XXX

Aide de l'ANR

726 427 €

Début et durée

01/12/2008 - 39 mois

Référence

ANR-08-CP2D-16-01

Programme « Chimie et procédés pour le développement durable »

Edition 2008

Titre du projet PENTOVAL - Production par voie biotechnologique d'acides pentanoïques à partir de co-produits de bioraffineries

Résumé

Comme le pétrole, la biomasse est un ensemble complexe de molécules qui n'acquiert une valeur ajoutée qu'à partir du moment où chacune des molécules est correctement extraite, purifiée et transformée pour faire des produits d'intérêts industriels et commerciaux. Pour accomplir ces étapes de valorisation dans le cadre de futures bioraffineries, il sera nécessaire de disposer de technologies adaptées qui permettront de mettre au point des procédés qui seront à la fois viables sur le plan économique et, aussi, propres et durables. Pour répondre à ces critères stricts, il sera indispensable d'exploiter l'ensemble de la biomasse et, en particulier, les sucres pentoses. L'ambition de PENTOVAL est d'adresser la question du bioraffinage, notamment par la mise au point de biotechnologies qui permettront, d'une part, l'extraction à partir de coproduits agro-industriels des hémicelluloses et la production de sirops de pentoses et, d'autre part, la transformation par voie fermentaire de ces sucres pour fabriquer des produits chimiques à fort potentiel industriel.

Partenaires

INSA - LISBP - UMR INRA792/CNRS 5504
VTT (Valtion Teknillinen Tutkimuskeskus, Biotechnology, food industry, pharmaceuticals)
CBL (Computational Biosci. Laboratory, Dept Biol, and Environmental Sci, Univ. Jyväskylä)

Coordinateur

M. Michael O'DONOHUE (michael.odonohue@insa-toulouse.fr)

Aide de l'ANR

230 691 €

Début et durée

01/12/2008 - 36 mois

Référence

ANR-08-CP2D-17-01

Programme « Chimie et procédés pour le développement durable »

Edition 2008

Titre du projet SUSE - Synthèse de carbonates organiques à partir du dioxyde de carbone : vers une chimie durable

Résumé

Ce projet de recherche fondamentale tire profit d'une coopération multidisciplinaire entre des groupes de recherche finlandais et français. Il porte sur la conception de voies alternatives, plus respectueuses de l'environnement et économes en atomes, pour la synthèse des carbonates organiques. Dans ce but, une méthodologie innovante basée sur la valorisation chimique du dioxyde de carbone est proposée pour substituer le phosgène et le monoxyde de carbone. L'utilisation du dioxyde de carbone comme synthon C1 et solvant offre de réelles opportunités pour la synthèse de produits chimiques dans le cadre du développement d'une chimie et de procédés durables. Les carbonates organiques constituent une famille de produits dits de commodité qui trouvent des applications dans divers secteurs. Néanmoins, à ce jour, leur principale voie de synthèse s'appuie toujours sur l'utilisation du phosgène, l'une des plus toxiques substances manipulées à l'échelle industrielle. L'autre voie de préparation, basée sur la carbonylation oxydante du méthanol, permet de répondre à la demande actuelle en carbonate de diméthyle. Cependant, en raison des contraintes techniques et de sécurité, ces procédés limitent intrinsèquement la production de carbonates organiques. Par conséquent, des stratégies de substitution doivent être développées selon des critères des "12 principes de la Chimie Verte": (1) la prévention des déchets, (2) l'économie d'atomes, (4) la conception de produits chimiques moins toxiques, (5) la recherche d'alternatives aux solvants polluants, (7) l'utilisation de matières premières renouvelables, et (9) la catalyse. Le projet SUSE explore les performances d'une catalyse hybride pour la synthèse des carbonates organiques à partir du dioxyde de carbone et d'alcools, ces derniers pouvant être issus de la biomasse. L'approche chimique allant de la conception du catalyseur à la compréhension des mécanismes réactionnels est couplée à celle du réacteur catalytique pour la mise en oeuvre du catalyseur immobilisé soit dans une phase liquide (liquides ioniques) soit sur un solide. L'objectif ultime de SUSE est de promouvoir le développement de produits et de procédés durables en appliquant des principes de l'Eco-conception, de la Chimie Verte et du Génie des Procédés. Ainsi, des indicateurs d'écologie industrielle seront aussi développés et testés dans le but de déterminer et quantifier les bénéfices d'une telle approche.

Partenaires	<p>CNRS - SYMCAT/uB (Inst. de Chimie Moléculaire de l'Univ. de Bourgogne - équipe Systèmes Hybrides : Milieux et Catalyseurs) UMR 5260</p> <p>CNRS - MaNaPI/uB (Inst. Carnot de Bourgogne - équipe MATériaux NAnostrutturés: Phénomènes à l'Interface) UMR 5209</p> <p>CHEMOD/UCBL (Labo. sci. Analytiques de l'Univ. Lyon 1 - équipe Chimiométrie/Modélisation Chimie Théorique) UMR 5180</p> <p>Finlande\Academy of Finland - OU (dept. of process and environmental engineering, University of Oulu - group Mass and Heat Transfer Process Laboratory)</p> <p>Finlande\Academy of Finland - AA (dept. of Chemical Engineering, Abo Akademi University - Laboratory of Industrial Chemistry and Reaction Engineering)</p>
Coordinateur	M. Laurent PLASSERAUD (laurent.plasseraud@u-bourgogne.fr)
Aide de l'ANR	315 960 €
Début et durée	01/12/2008 - 36 mois
Référence	ANR-08-CP2D-18-01

Titre du projet SOPOL - Solubilisation de protéines intégrales de l'oléosome de graines par des polymères amphiphiles: études structurales pour la valorisation

Résumé

Les lipides des graines de plantes oléagineuses sont stockés dans des structures subcellulaires appelées oléosomes. Ces structures, composées d'un cœur de lipides neutres entouré d'une monocouche de phospholipides, sont extrêmement stables ; en particulier, l'huile ne coalesce pas dans la graine du fait de la présence, à la périphérie des oléosomes, de protéines très hydrophobes : les oléosines. Les procédés d'extraction des huiles végétales (trituration) ont un rendement insuffisant, et nécessitent l'utilisation d'énergie mécanique et thermique pour déstructurer la graine, notamment celle du colza, et de solvants organiques pour extraire l'huile des coproduits (tourteaux). Connaître les bases structurales de la stabilisation des oléosomes par les protéines intégrales qu'ils contiennent aiderait à optimiser ces techniques d'extraction et à les rendre plus respectueuses de l'environnement. Malheureusement les données structurales actuellement publiées sur les oléosines sont extrêmement pauvres : des structures secondaires partielles et contradictoires, et aucune structure à haute résolution. Par ailleurs, peu de brevets ont été déposés à propos des oléosines, et ils ne concernent pas les domaines couverts par le présent projet. Celui-ci réunit 4 partenaires :

1) des biochimistes (AgroParisTech-INRA, Grignon 78) spécialisés dans la production de protéines recombinantes de l'oléosome d'*Arabidopsis thaliana*, dans l'étude des propriétés interfaciales de celles-ci, et aussi dans la détermination de la structure tridimensionnelle des protéines par cristallographie,

2) des chimistes (ESPCI-CNRS, Paris) qui synthétisent des amphipols depuis plusieurs années, et étudient les caractéristiques de leurs assemblages,

3) des biologistes moléculaires spécialistes des semences (INRA, Versailles) qui disposent de plantes mutantes déficientes en certaines oléosines,

4) une équipe du synchrotron Soleil (Saclay 91), spécialisée dans le dichroïsme circulaire utilisant le rayonnement synchrotron (SRCD),

5) une équipe du CIRAD (Montpellier) qui a l'expérience de la détermination par RMN de la structure de protéines végétales associées aux lipides.

Pour permettre l'étude structurale des protéines insolubles de l'oléosome végétal, nous ferons appel à des surfactants originaux pour les solubiliser : les amphipols, ou polymères amphiphiles.

Deux types de ces surfactants seront étudiés, les amphipols aléatoires «classiques», et des amphipols multiblocs qui devraient être mieux adaptés à la solubilisation de la très longue région hydrophobe des oléosines qui assure leur insertion dans les oléosomes. Dans une première étape, nous étudierons par SRCD la structure secondaire des oléosines solubilisées par les amphipols. Cette technique nous permettra également d'étudier les structures secondaires des protéines des oléosomes entiers (naturels, mutants, ou reconstitués in vitro). La comparaison des structures secondaires de ces oléosines dans différents contextes permettra de mieux comprendre leur effet de structuration. Dans une seconde étape, nous tenterons de résoudre les structures à haute résolution de ces protéines, soit par résonance magnétique nucléaire (sur des protéines marquées au ¹⁵N et ¹³C complexées aux amphipols), soit par cristallographie (de fragments solubles, ou des protéines entières complexées aux amphipols). Les informations structurales issues de ce projet éclaireront les rôles des protéines intégrales de l'oléosome. Elles devraient également permettre l'amélioration de l'extraction des huiles, et l'identification d'agents émulsifiant nouveaux d'origine naturelle.

Partenaires

INRA - UMR CB 206 (UMR AgroParisTech INRA Chimie Biologique)

CNRS - ESPCI - UMR 7616

Synchrotron Soleil & INRA- DAP - DGB - UMR 1098

Coordinateur

M. Thierry CHARDOT (thierry.chardot@grignon.inra.fr)

Aide de l'ANR

399 965 €

Début et durée

01/12/2008 - 36 mois

Référence

ANR-08-CP2D-19-01