

Présentation des projets financés au titre de l'édition 2009 du Programme « Chimie et procédés pour le développement durable »

<b>ACRONYME et titre du projet</b>	<b>Page</b>
<b>AEPRC2V</b> – "Une Approche Economique de l'intégration des dimensions socio-économiques et techniques dans les Programmes de Recherche en Chimie Doublement Verte"	3
<b>ALGIMAT</b> – Matériaux fonctionnels avancés à base d'alginate extrait des algues	5
<b>CAMELOT</b> – Catalyse Métallique Éco-compatible par la chimie de Ligands Organométalliques Tetradentates : systèmes au cuivre et/ou palladium ultra-dilués pour l'activation C–H & C–Cl	7
<b>CELLULOCAT</b> – Transformation catalytique de la cellulose : nouveaux bioproduits pour l'industrie cosmétique	10
<b>CYCLOCAT</b> – Nouveaux ligands bidentates supramoléculaires à base cyclodextrine pour la catalyse organométallique en phase aqueuse	12
<b>DIP<sup>2</sup></b> – Développement d'un procédé de polymérisation intensifié pour la production de polymères à l'architecture contrôlée	14
<b>GALACTOLIPASE</b> – Utilisation de galactolipases pour extraire les acides gras de la principale source de lipides présente sur la terre.	16
<b>GLYCOBALLS</b> – Synthèse in vitro de biopolymères hyperbranchés et de nanoparticules innovantes en utilisant une boîte à outils enzymatique bio-inspirée	18
<b>GUERBET</b> – Evaluation et Ajustement des Propriétés Acido-Basiques de Catalyseurs pour la Synthèse d'Alcools de Guerbet	20
<b>HCHAIB</b> – Hydrogénation Catalytique Hétérogène en phase aqueuse des Acides Issus de la Biomasse	22
<b>INBIOSYN SOLV</b> – Laboratoire virtuel pour la conception de synthons et de biosolvant selon une approche moléculaire de formulation inverse	24

<b>IRNA-CHIR-2009</b> – Iridoïdes naturels, source de chiralité-2009	26
<b>MEMOBIOL</b> – Modélisation à l'Echelle MOléculaire pour les BIOraffineries Lignocellulosiques	28
<b>NanoRemCat2</b> – Recyclage de catalyseurs homogènes de métathèse par nanofiltration ou réacteur de synthèse à membrane : quelle démarche suivre pour une production durable ?	30
<b>NESOREACH</b> – Nouveaux solvants "éco-compatibles" de substitution pour le respect de REACH	32
<b>PHOSCAT</b> – Synthèse métallo-catalysées écologiques et économiques de dérivés phopshorés : Application à des réactions d'addition catalysées au fer sur des dérivés insaturés	34
<b>PoLyGlu</b> – Du glucose aux polyamides : nouveaux procédés d'accès et de transformation de l'hydroxymethylfurfural	36
<b>POLYGREEN</b> – Voies de synthèse sans isocyanate et organocatalysées de polyuréthanes issus de synthons d'origine végétale	38
<b>VALOWHEAT</b> – Valorisation de résidus de blé pour la production de polymères végétaux, hémicelluloses et cellulose	39
<b>VIRUSCAF</b> – Des particules de virus de plantes utilisés come nanosquelettes pour un positionnement controlé d'enzymes sur supports solides.	41

Titre du projet

**AEPRC2V** – "Une Approche Economique de l'intégration des dimensions socio-économiques et techniques dans les Programmes de Recherche en Chimie Doublement Verte"

Résumé

Ce projet est le fruit de collaborations établies depuis plusieurs années entre des économistes travaillant sur les patrimoines productifs collectifs et le développement durable d'une part, et des biochimistes de l'INRA et du CNRS travaillant sur la production de synthons et de biopolymères afin de valoriser des agroressources. Celles-ci se sont traduites par des publications et des encadrements communs de thèses.

La « chimie verte » édicte des principes normatifs d'aide à la décision. Nous pensons qu'à coté de ces principes, il est nécessaire de disposer d'une démarche de compréhension de la façon dont les acteurs des mondes de la recherche et de la production réussissent à mettre en cohérence des contraintes qui peuvent être contradictoires : celles issues de la nécessité d'imaginer quelle recombinaison des filières techniques permettront de porter une recherche jusqu'au marché ; celles issues de la nature systémique des objets techniques, laquelle impose des dynamiques de combinaison et de complémentarité entre technologies ; celles issues du développement durable.

L'objet de l'étude est donc de décrire les compromis technologiques, économiques ou sociétaux qui permettent de mettre en forme des projets de recherche, et de maintenir l'effort vers la phase industrielle. L'étude portera donc sur la façon dont peut exister une chimie doublement verte (C2V) – par son origine agricole (biosourcée) mais aussi par ses procédés -. Or les systèmes technico-économiques existants ne sont pas totalement malléables. De tels compromis émergent de façon informelle dans la dynamique de projets d'innovation. On fait l'hypothèse qu'ils mettent en œuvre des savoirs d'intégration en partie tacites. On a donc souhaité, pour les observer, une équipe volontairement resserrée sur le site universitaire de Reims. Les économistes formeront des hypothèses interprétatives grâce à des données collectées dans la littérature et l'observation in vivo des collègues

chimistes. Ces collègues seront sollicités pour valider ces hypothèses. Celles-ci seront testées à travers des entretiens, des monographies de projets et un retour analytique vers la littérature.

La conceptualisation des économistes repose sur un constat empirique et une hypothèse théorique : (1) Aucune entreprise ou laboratoire ne peut intégrer à lui/elle seul la totalité des savoirs et des actifs permettant de réaliser les innovations attendues. Des stratégies de modularité conduisent à la recherche de produits agro-industriels intermédiaires (=PA2I). Mais les systèmes techniques existants ne souhaitent pas a priori à avoir à assumer les coûts du changement liés à l'adoption de ces produits. (2) Le problème théorique devient donc celui de la régulation du changement systémique en chimie pour le développement durable : on pose l'hypothèse que les tensions et les arrangements liés à cette régulation sont observables au niveau du travail des scientifiques car ceux-ci sont confrontés aux logiques de différents sous-systèmes (disciplinaires, techniques, économiques, sociétaux).

Cette confrontation à la nature systémique du changement en CP2D sera documentée à partir de trois types de concepts : (1) Comme les projets Agroressources connaissent une évaluation ex ante, on s'intéressera aux mutations des « mythes rationnels » (au sens de Hatchuel) partagés entre les porteurs de projets et les évaluateurs. (2) Les scientifiques se dotent d'outils cognitifs pour intégrer les différentes contraintes ; on en donnera une représentation organisée par l'étude des compromis entre les logiques de différents sous-systèmes. (3) Les tensions dans la régulation seront appréhendées par une cartographie de la présence ou de l'absence d'occurrences entre spécialités concernées par la C2V, et des savoirs d'intégration destinés à les réguler.

#### Partenaires

URCA - U. Reims Champ-Ardenne - Labo. OMI EA 2065  
CNRS - Labo. ICMR UMR 6229  
INRA - UMR FARE A 614

#### Coordinateur

M. Martino NIEDDU – URCA – URCA - OMI EA 2065  
martino.nieddu@univ-reims.fr

#### Aide de l'ANR

363 k€

#### Début et durée

Octobre 2009 - 48 mois

#### Référence

ANR-09-CP2D-01

#### Label pôle

Titre du projet

**ALGIMAT** – Matériaux fonctionnels avancés à base d'alginate extrait des algues

Résumé

La variabilité des propriétés physicochimiques est une des difficultés majeures limitant l'utilisation des polysaccharides naturels; en effet, de nombreux facteurs influent sur leur structure et leur composition : origine de l'espèce productrice, conditions de croissance, période de récolte, procédé d'extraction etc.. Pour parer à ces limitations une approche originale serait de:

- i. dépolymériser les polysaccharides naturels en oligomères parfaitement définis,
- ii. séparer ces oligosaccharides en fonction de leur taille et de leur nature chimique;
- iii. les fonctionnaliser avec un groupe approprié, sur une de leur extrémité,
- iv. et soit les re-polymériser de façon contrôlée pour obtenir des neo-polysaccharides possédant une architecture et une composition macromoléculaire originale et bien définie.
- v. soit les utiliser dans la synthèse de polymères à block hybrides naturel-synthétique en milieu aqueux homogène ou hétérogène. Dans ce dernier cas, des latex décorés par des (neo)alginates seront obtenus.

Dans ce cadre, l'alginate est un objet de recherche remarquablement approprié, car il combine plusieurs avantages : des propriétés particulièrement intéressantes (comme la complexation des ions bivalents), une grande variabilité structurale (c'est un copolymère ter-block), et la possibilité d'être dépolymérisé en oligomères chimiquement homogènes de nature et de taille différente.

Pour ces raisons nous proposons de concevoir, de synthétiser et de caractériser des matériaux semi synthétiques dérivés de l'alginate de structure et de physicochimie innovante. La reconstruction des alginates en neo polysaccharides bien définis nécessite le développement d'une stratégie particulière: en effet, la chimie doit être contrôlée, flexible et la plus simple possible. L'émergence de nouvelles applications des alginates ainsi que de meilleures performances pour ses applications existantes sont les principales retombées attendues de ce projet. Finalement, la stratégie de synthèse développée dans ce projet pourrait être transférée à d'autres

polysaccharides naturels (le chitosane par exemple), élargissant ainsi l'utilisation des biopolymères comme source principale de matériaux fonctionnels.

Au delà des aspects de synthèse du projet, nous nous proposons d'obtenir les données physicochimiques nécessaire à élucider le comportement en solution des néo-polysaccharide obtenues (y compris la rigidité de chaîne, la gélification en présence de ions calcium, et l'interaction avec du carbonate ou de l'oxyde de calcium solide) et leur habilité à stabiliser des particules de latex.

**Partenaires**

CERMAV - Centre de Rech. sur les Macromoléc. Végétales  
LCPP-C2P2 - Chim. Catal. Polym. et Proc. - UMR 5265

**Coordinateur**

M. Luca ALBERTIN – CERMAV  
luca.albertin@cermav.cnrs.fr

**Aide de l'ANR**

642 k€

**Début et durée**

Octobre 2009 - 48 mois

**Référence**

ANR-09-CP2D-02

**Label pôle**

AXELERA

Titre du projet

**CAMELOT** – Catalyse Métallique Éco-compatible par la chimie de Ligands Organométalliques Tetradentates : systèmes au cuivre et/ou palladium ultra-dilués pour l'activation C–H & C–Cl

Résumé

Les réactions de couplage croisé pour la formation de liaisons carbone-carbone (C–C) sont parmi les outils de synthèse moderne les plus puissants et polyvalents dont dispose le chimiste organicien. Leur popularité provient des possibilités de synthèse convergente qu'ils offrent pour toute une gamme de composés biologiquement actifs, de produits naturels, produits pharmaceutiques, phytosanitaires et même dans la synthèse de matériaux organiques modernes pour l'optique ou l'électronique. Les couplages croisés au palladium restent incontournables pour ces synthèses qui économisent des étapes réactionnelles et emploient des conditions modérées (l'excellente tolérance de groupe fonctionnels variés est notable). Les couplages C–C au palladium utiles en laboratoire et dans l'industrie comprennent des réactions comme celles dites de Suzuki, Negishi, Stille, Kumada, Hiyama, ou Sonogashira). Le palladium est une ressource chère en quantité limitée actuellement; une stratégie de recherche est d'identifier systèmes alternatifs, par exemple au cuivre ou combinant Cu/Pd

(pour minimiser les quantités de palladium). Une stratégie complémentaire également très attrayante pour l'industrie est la catalyse métallique en conditions ultradiluée où les charges de catalyseurs se voient divisées par 10 à 10000 (0.01 mol % de métal/ligand) grâce à des systèmes ultra-performants issus d'une chimie de ligand raisonnée. De tels exemples se sont multipliés les 10 dernières années en chimie du Pd avec des systèmes variés tels les palladacycles, les monophosphines, les carbenes ou les polyphosphines. Du point de vue des substrats à coupler, les organochlorés restent toujours des cibles difficiles à activer. Ceci est aussi vrai pour le couplage de composés aromatiques et hétéroaromatiques par activation C–H directe (une liaison peu réactive mais pourtant très éco-compatible et économe d'atome: quelques exemples de couplage C–C par activation C–H/C–I existent, mais les organoiodés restent trop chers).

Le développement de l'activation C–H pour la fonctionalisation d'aryles et d'hétéroaryles et la généralisation des couplages croisés de ce type

au départ d'organochlorés serait un avantage considérable pour une catalyse éco compatible de par la masse et le coût plus faible des substrats, leur plus grande diversité et le traitement plus aisé des déchets (H, Cl contre actuellement Iodures, et souvent des sels ou des métaux). Les couplages croisés couramment utilisés et très utiles et efficaces emploient beaucoup de substrats très activés iodures, diazonium, triflates avec des dérivés organométalliques RM (M = Li, K, MgX, Cu, ZnX, B(OR)<sub>2</sub>, etc.): ces réactions demandent la préparation des pseudo-halogénures et des organométalliques pour donner au bilan la formation en quantités stoechiométriques de résidus métalliques et de sels de masse molaire élevée par rapport au H de l'activation C-H (BF<sub>4</sub> depuis les diazonium, ou encore les triflates). Le projet CAMELOT est dédié au développement d'une catalyse de couplage C–C plus respectueuse de l'environnement. Il suit trois pistes principales toutes utiles en terme de développement durable :

- l'extension du couplage C–C direct au départ de chlorures aromatiques et hétéroaromatiques avec des substrats hétéroaromatiques via activation C–H bond et l'application de cette méthodologie à la synthèse d'intermédiaires en accord avec nos partenaires industriels
- la découverte de nouveaux couplages par l'étude comparative de systèmes catalytiques au palladium et au cuivre suivant une minimisation systématique de la charge métallique (objectif visé de l'ordre de 0,01 mol % ou moins de Pd, et 0,1 mol% ou moins de Cu),
- le développement de ligands polydentate (de la famille des polyphosphines ferrocéniques : stables à l'air, l'humidité, la température) élaborés pour la chimie du Cu ou celle du Pd en conditions ultra-diluées. L'influence des ligands sera examinée dans des solvants recyclables (liquides ioniques) et en biphasique (eau) avec en vue l'hétérogénéisation des ligands pour une récupération et un recyclage (solvants + catalyseurs).

Le projet se base sur la collaboration fructueuse depuis 2003 entre 2 équipes des UMR de Dijon et Rennes.

#### Partenaires

ICMUB-Dijon - UMR-CNRS 5260  
ISC-Rennes - Rennes UMR-CNRS 6226

#### Coordinateur

M. Jean-Cyrille HIERSO – ICMUB- UMR-CNRS 5260  
jean-cyrille.hierso@u-bourgogne.fr

#### Aide de l'ANR

382 k€

#### Début et durée

Octobre 2009 - 36 mois

#### Référence

ANR-09-CP2D-03

Label pôle

Titre du projet

**CELLULOCAT** – Transformation catalytique de la cellulose : nouveaux bioproduits pour l'industrie cosmétique

Résumé

Avec la disparition progressive des réserves de carbones fossiles associée à de nombreux problèmes environnementaux liés entre autre à l'émission importante de gaz à effet de serre, un intérêt tout particulier est aujourd'hui porté vers la valorisation de la cellulose qui représente une source importante (1,3 milliard de tonnes) et peu onéreuse (< 10 €/Kg) de carbone renouvelable. Actuellement, la plupart des sujets de recherche ont pour point d'orgue l'utilisation de la cellulose pour des applications énergétiques (fabrication de bioéthanol). De manière surprenante, l'utilisation de la cellulose dans les procédés de chimie fine est peu courante et ce polysaccharide naturel représente aujourd'hui une source de matière première encore peu valorisée. Cette tendance provient du fait que la cellulose est un polymère très stable, très hydrophile et peu soluble dans les solvants usuels rendant difficile son utilisation dans les procédés classiques de la chimie fine.

Le projet que nous souhaitons développer dans le cadre de ce programme concerne l'utilisation directe de la cellulose pour la synthèse de bioproduits et plus particulièrement pour la synthèse de tensioactifs biocompatibles et biodégradables. Une des solutions que nous envisageons ici est d'hydrolyser partiellement la cellulose (par catalyse hétérogène) afin de générer des oligosaccharides. Ces oligosaccharides seront alors plus solubles dans l'eau que la cellulose ce qui rendra plus aisé leurs transformations chimiques. En particulier, nous envisageons dans ce projet de réaliser des réactions d'amination réductrice sur ces oligosaccharides.

Cette approche, consistant à hydrolyser préalablement la cellulose, a déjà été explorée dans la littérature. Cependant, dans ces projets, un taux d'hydrolyse élevé de la cellulose est recherché avec pour but la production intermédiaire de glucose et sa transformation in situ en grands intermédiaires tels que le sorbitol, le propanediol ou l'éthylène glycol. Si de récentes publications ont clairement montré la faisabilité de cette approche, la sélectivité des procédés mis

en œuvre reste faible. En effet, dans ces études, de nombreux produits secondaires, issus de la déshydratation du glucose, sont formés tels que par exemple le 5-hydroxyméthylfufural (HMF). Dans ces procédés, le HMF est un produit indésirable car il est très instable en milieu acide et noircit considérablement les produits de la réaction nécessitant alors des traitements de décoloration adaptés.

L'originalité de ce projet provient du fait que nous réaliserons ici uniquement une hydrolyse partielle de la cellulose de manière à conserver les propriétés physico-chimiques et mécaniques des oligosaccharides. Ainsi, contrairement aux procédés étudiés, les quantités de glucose libérées seront très faibles limitant ainsi la production de HMF. L'utilisation de ce concept, mettant en jeu des réactions tandem hydrolyse/amination réductrice, n'a pas encore été étudiée dans la littérature et ouvre la voie à des molécules tensioactives trouvant des applications directes dans le domaine de la cosmétique (propriétés émoullissantes et/ou épaississantes). Pour cette raison, la société L'OREAL est étroitement impliquée dans ce projet de recherche.

L'impact environnemental du procédé sera évalué en calculant l'utilisation atomique (défini par Trost en 1991) et le facteur environnemental (E-Factor) défini par Sheldon en 2000.

#### Partenaires

LACCO - Labo. de Catalyse en Chim. Organique  
LCSN - Labo. de Chim. des Substances Naturelles  
L'OREAL

#### Coordinateur

M. François JEROME – LACCO  
francois.jerome@univ-poitiers.fr

#### Aide de l'ANR

398 k€

#### Début et durée

Octobre 2009 - 36 mois

#### Référence

ANR-09-CP2D-18

#### Label pôle

Titre du projet

**CYCLOCAT** – Nouveaux ligands bidentates supramoléculaires à base cyclodextrine pour la catalyse organométallique en phase aqueuse

Résumé

Un concept séduisant et prometteur dans le domaine de la Chimie Verte pour le Développement Durable est l'utilisation de l'eau comme solvant lors de transformations catalytiques de substrats organiques. Ainsi lors de processus de catalyse biphasique aqueuse, le catalyseur peut être récupéré en fin de réaction par simple décantation afin d'être recyclé. Dans ce type de système, il est essentiel de maintenir dans l'eau le catalyseur à base de métaux de transition à l'aide de ligands hydrosolubles. L'utilisation de ligands bidentates permet de générer des catalyseurs organométalliques plus stables et plus sélectifs, cependant leur synthèse est le plus souvent longue, fastidieuse et coûteuse. Une alternative est l'utilisation d'une molécule "template" contenant 2 sites d'interaction faible pour y ancrer des ligands monodentates fonctionnalisés. Ces derniers seront capables de coordonner un métal de transition.

Cette approche supramoléculaire apparaît séduisante car de tels systèmes seraient relativement simples à préparer et permettrait d'aboutir rapidement à une librairie de ligands bidentates supramoléculaires à partir d'un nombre restreints de blocs de départ. Dans un contexte de recherche fondamentale, notre projet est donc basé sur l'élaboration de ligands bidentates hydrosolubles auto-assemblés à partir de 2 familles de molécules différentes: des molécules cages et des ligands hydrosolubles. Le 1er bloc sera constitué de dimères de cyclodextrines (CD) photo-activables qui serviront de template, les CD étant bien connues pour leurs propriétés d'inclusion et de reconnaissance chirale dans l'eau. Le second bloc sera constitué de ligands monodentates hydrosolubles. Les 1ers complexes d'inclusion obtenus seront évalués et caractérisés par ITC et RMN en termes de stœchiométrie, de stabilité et de structure tridimensionnelle.

Ces données expérimentales complétées par une étude de modélisation moléculaire permettront d'optimiser la structure d'autres dimères de CD et d'autres ligands monodentates à synthétiser afin d'obtenir les bidentates supramoléculaires

idéaux. Les meilleurs systèmes seront associés à des métaux de transition (tels que Rh, Ru, Pt ou Pd) dans le but d'étudier leurs propriétés de coordination. Enfin l'efficacité de ces nouveaux ligands bidentates supramoléculaires hydrosolubles sera évaluée lors des réactions d'hydroformylation (catalysée par le Rh) et d'hydrogénation (catalysée par le Rh ou le Ru). Afin de limiter le transfert de matière entre les phases aqueuse et organique, dans un 1er temps, des substrats au moins partiellement hydrosolubles seront choisis. Enfin l'influence de la photo-isomérisation des dimères de CD sur la stabilité des espèces organométalliques sera étudiée par UV, ITC, RMN et modélisation moléculaire

En effet le passage cis/trans du dimère de cyclodextrine induira probablement des modifications des espèces catalytiques, ces dernières pouvant passer d'un état de coordination bidentate à un état monodentate. Ainsi en fonction de la conformation du dimère de CD, des évolutions en termes d'activité, de régio ou de chimiosélectivité pourront être observées. En particulier en présence d'un substrat prochiral, une induction asymétrique pourrait être mise en évidence grâce à la présence de la chiralité de la cyclodextrine. Le projet est réparti en 3 tâches principales:

- 1) la synthèse des différents composants des ligands bidentates supramoléculaires;
- 2) la formation et caractérisation de ces ligands bidentates supramoléculaires et de leurs espèces organométalliques;
- 3) l'évaluation de leurs propriétés catalytiques sur des réactions modèles.

Ce projet implique 3 équipes différentes: PILARD (UMR6219, Amiens), LEN (UMR6514, Poitiers) et MONFLIER (UMR8181, Lens).

**Partenaires**

CNRS UMR 6219 - Labo. des Glucides  
TIMR-U.T.Compiègne- Transfo. de la Mat. Renouvelable  
UCCS - Univ. d'Artois - Unité de Catal. & Chim. du Solide

**Coordinateur**

Mme Florence DJEDAINI-PILARD – CNRS UMR 6219  
florence.pilard@u-picardie.fr

**Aide de l'ANR**

414 k€

**Début et durée**

Octobre 2009 - 36 mois

**Référence**

ANR-09-CP2D-04

**Label pôle**

MAUD & IAR

**Titre du projet**

**DIP<sup>2</sup>** – Développement d'un procédé de polymérisation intensifié pour la production de polymères à l'architecture contrôlée

**Résumé**

Ces dix dernières années, le domaine de la chimie verte a rapidement évolué en raison du besoin constant de procédés chimiques permettant de limiter le rejet de polluants et de réduire les besoins en énergie. Pour atteindre ces objectifs, l'intensification des procédés (IP) a récemment été considérée comme l'une des alternatives les plus prometteuses par rapport à l'amélioration des usines existantes. L'intensification des procédés vise une réduction drastique de la taille des opérations unitaires dans les usines chimiques (de l'ordre 100 à 1000 fois) pour aboutir à des usines plus petites, moins chères et plus sûres. L'approche généralement suivie par l'intensification des procédés est le passage à des procédés continus, ainsi que l'utilisation de technologies de réacteurs à transfert de masse et de chaleur plus efficaces tels que les outils micro-structurés.

Le projet DPI<sup>2</sup> vise l'intensification d'un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée pour la synthèse de (co)polymères à l'architecture contrôlée. La technologie d'intensification choisie repose sur l'utilisation en flux continu d'un système à inversion de flux qui s'est récemment révélé extrêmement efficace comme mélangeur et comme échangeur de chaleur. La méthodologie du projet est basée sur une approche multi-échelle qui utilise des expériences en microfluidique pour acquérir les paramètres thermo-cinétiques, des simulations numériques pour passer de l'installation microfluidique à une taille industrielle et enfin la validation des expériences sur une usine pilote à échelle réelle.

**Partenaires**

UdS-LIPHT – Lab. Ingé. Polym. pour les Htes Techno.  
UdS-IMFS - Inst. de Mécanique des Fluides et des Solides  
IITD-DCE - Indian IoTechno. Delhi – Chem. Engineering

**Coordinateur**

M. Christophe SERRA – Université de Strasbourg - LIPHT  
Serrac@ecpm.u-strasbg.fr

**Aide de l'ANR**

554 k€

**Début et durée**

Octobre 2009 - 48 mois

Référence ANR-09-CP2D-05

Label pôle

Titre du projet

**GALACTOLIPASE** – Utilisation de galactolipases pour extraire les acides gras de la principale source de lipides présente sur la terre.

Résumé

L'objectif du projet GALACTOLIPASE est de démontrer que des enzymes lipolytiques telles que les galactolipases peuvent être utilisées pour accéder aux acides gras contenus dans les galactolipides, les principaux lipides présents à la surface de la terre. Ces lipides, principalement les monogalactosyl diglycerides et les digalactosyl diglycerides, sont les constituants majeurs des membranes végétales, en particulier celles impliquées dans la machinerie photosynthétique (thylakoides) des plantes des algues vertes. Il a été estimé que ces lipides contiennent environ 80% des acides gras disponibles sur la terre alors que la contribution des huiles végétales est inférieure à 20%. Seule cette dernière source est cependant utilisée aujourd'hui pour la production d'acides gras présentant diverses applications dans les industries alimentaire, chimique et pharmaceutiques. Dans la perspective de la progression de la chimie verte et de l'utilisation des acides gras comme synthons pour diverses réactions chimiques ou pour la production de biodiesel, la compétition pour l'utilisation des huiles végétales pourrait conduire à une sévère restriction des huiles destinées à l'alimentation humaine, en particulier dans les pays en développement où les huiles végétales sont souvent une ressource économique majeure. L'utilisation des acides gras contenus dans les galactolipides serait une alternative intéressante mais il est difficile d'extraire ces lipides de façon aussi simple que les triglycérides à partir des plantes (graines) et fruits oléagineux. La découverte et la caractérisation biochimique et structurale de nouvelles enzymes possédant une activité galactolipase permet d'envisager de nouvelles approches pour accéder à ces lipides.

En utilisant ces galactolipases, nous allons générer des acides gras libres à partir de la biomasse végétale ou transférer directement les acides gras des galactolipides vers divers esters grâce à l'activité acyltransférase de ces enzymes. En ce qui concerne la biomasse utilisée, nous nous focaliserons sur

la valorisation des déchets verts de l'agriculture et des algues. La durée de ce projet devrait permettre de développer des procédés à l'échelle du laboratoire et d'établir une propriété industrielle (brevets) préalable au changement d'échelle.

**Partenaires**

CNRS-EIPL - Lab. d'Enzymo. Interfaciale & Physio. de la Lipolyse  
CNRS-ICBMS - Lab. Chim. Org.2 - GlycoChim.(UMR 5246)  
CIRAD-UMR IATE - Dept PERSYST  
CNRS-BIP - Lab. de Bioénergétique et Ingé. des Protéines  
Gattefossé SAS  
ONIDOL - Org. Nat. Interpro. des Graines et Fruits Oléagineux

**Coordinateur**

M. Frédéric CARRIÈRE – CNRS-EIPL  
carriere@ifr88.cnrs-mrs.fr

**Aide de l'ANR**

803 k€

**Début et durée**

Octobre 2009 - 48 mois

**Référence**

ANR-09-CP2D-06

**Label pôle**

Titre du projet

**GLYCOBALLS** – Synthèse in vitro de biopolymères hyperbranchés et de nanoparticules innovantes en utilisant une boîte à outils enzymatique bio-inspirée

Résumé

L'objectif du projet est de développer un système multi-enzymatique bio-inspiré pour synthétiser des structures innovantes de biopolymères hyperbranchés et nanoparticulaires à partir de substrats naturels abondants et peu coûteux. Nous avons défini une "boîte à outils" enzymatique originale qui reproduira et combinera in vitro les activités majeures impliquées dans l'édification de l'amidon natif: élongation (amylosaccharases), branchement (enzymes de branchement) et débranchement (isoamylases).

La synthèse in vitro de ces nouveaux polysaccharides ramifiés sera réalisée en milieu aqueux, par action séquentielle ou combinée de ces enzymes, à partir du saccharose utilisé comme donneur d'unités glucosyles, et d'accepteurs de différentes natures. En particulier, le phytoglycogène servira de coeur plurifonctionnel autour duquel sera édifée une couronne ramifiée de structure et de taille variables, afin de créer de nouvelles bio-nanoparticules. Le contrôle des mécanismes synergiques et compétitifs entre les différentes activités enzymatiques mises en jeu permettra de guider la synthèse vers l'obtention de structures originales.

La structure moléculaire des édifices synthétisés sera déterminée grâce à l'utilisation des nombreuses techniques de caractérisation complémentaires offertes par les partenaires de notre consortium pluridisciplinaire. Les propriétés de piégeage de ligands hydrophobes, ainsi que la solubilité, la digestibilité et les propriétés filmogènes des macromolécules seront étudiées afin d'évaluer le potentiel applicatif de ces nouveaux polysaccharides dans les domaines pharmaceutiques, phytosanitaires, cosmétiques ou alimentaires.

Par ailleurs, des données fondamentales seront acquises sur la sélectivité et les mécanismes catalytiques des enzymes impliquées dans la biosynthèse de l'amidon, ainsi que sur les relations structure/propriétés d'auto-association gouvernant l'établissement de l'organisation semicristalline de

l'amylopectine. Cette approche biomimétique permettra aussi d'approfondir la compréhension des mécanismes mis en jeu dans l'initiation et la croissance des grains d'amidon natifs. Ces connaissances sont essentielles afin d'optimiser la production de cette agro-ressource majeure.

**Partenaires**

CERMAV - Centre de Rech. sur les Macromoléc. Végétales  
INRA-BIA - Inst. Nat. de la Rech. Agro.  
LISBP - Labo. d'Ingé. des Systèmes Bio. et des Procédés  
UGSF - Unité de Glycobiologie Structurale & Fonctionnelle

**Coordinateur**

M. Jean-Luc PUTAUX – CERMAV  
jean-luc.putaux@cermav.cnrs.fr

**Aide de l'ANR**

699 k€

**Début et durée**

Octobre 2009 - 36 mois

**Référence**

ANR-09-CP2D-07

**Label pôle**

Titre du projet

**GUERBET – Evaluation et Ajustement des Propriétés Acido-Basiques de Catalyseurs pour la Synthèse d'Alcools de Guerbet**

Résumé

Contexte: Quelques importantes réactions industrielles impliquent l'utilisation de catalyseurs avec une quantité adéquate de sites acides ou basiques de force ajustée pour donner sélectivement les produits désirés. La présence de sites de nature opposée (acides et basiques) sur la surface des catalyseurs de ces réactions en grève la sélectivité. Par exemple, la formation d'acétol à partir de glycérol est catalysée sur sites basiques, tandis que la déshydratation du glycérol en acroléine est favorisée sur sites acides, les deux produits étant toujours détectés en proportions variables lors de la conversion du glycérol.

Dans ce projet, nous allons examiner une réaction d'une grande importance pour augmenter le potentiel de la chimie ex-biomasse : la synthèse des alcools de Guerbet, c-à-d la synthèse d'alcools lourds à partir d'alcools légers, laquelle implique, entre autres, des sites basiques. Cependant, quelque soit le catalyseur, les deux types de sites coexisteront invariablement et il est ainsi nécessaire de contrôler non seulement la force et la quantité des sites désirés (basiques) mais aussi le nombre, la force, l'action des sites non désirés (fortement acides). Dans ce contexte, il reste encore à acquérir de manière précise une grande quantité de données sur les sites acides et basiques des catalyseurs afin d'en optimiser adéquatement en retour la formulation et ainsi en améliorer la sélectivité. Les données acquises dans ce projet seront non seulement utilisées pour la synthèse de Guerbet, mais pourront aussi être profitablement transposées à toute réaction impliquant des fonctions acido-basiques.

Progrès attendu: Le progrès scientifique va tout d'abord consister en la caractérisation poussée et complète des propriétés acido-basiques de diverses familles de catalyseurs en relation avec leur comportement catalytique. Conventionnellement, pour une réaction impliquant un type de sites (par ex. acides), les développements envisagés sont souvent limités à l'ajustement spécifique de ces sites et

rarement à la limitation de l'action de leurs homologues de nature opposée (par ex. basiques) qui sont inévitablement présents. Le concept original développé dans ce projet considère concomitamment les deux types de sites, en une nouvelle approche rationalisée de l'optimisation des systèmes catalytiques. De plus, générer du propanol et de l'isobutanol à partir d'éthanol et de méthanol issus de la biomasse est une nouvelle et originale variante de la réaction de Guerbet, tout en étant d'un intérêt industriel majeur si l'on considère le contexte actuel de promotion de la chimie durable. Par ailleurs, un équipement de tests en parallèle possédant jusqu'à 8 réacteurs sera développé. Sa commercialisation à un prix d'environ 100 keuros (soit bien en dessous des prix du marché) est envisagée après démonstration de ses capacités dans le cadre de ce projet, afin de le proposer à la communauté scientifique.

Principaux livrables: De nouveaux catalyseurs finement caractérisés et optimisés pour la réaction cible seront développés. A la fin de ces travaux, ces catalyseurs ainsi que les différentes familles de catalyseurs envisagées possédant diverses propriétés acido-basiques seront rendus disponibles comme matériaux de référence pour d'autres réactions catalytiques acido-basiques. Pour ce faire, une base de données rassemblant les propriétés de chaque catalyseur sera créée et disponible en ligne sur Internet. Cette base de données inclura les propriétés acido-basiques des catalyseurs associées à leurs performances dans les réactions sélectionnées, ainsi que leurs procédures de synthèse. Comme mentionné plus haut, les produits chimiques cibles issus de cette chimie de Guerbet innovante sont le propanol et l'isobutanol. De plus, la réaction de conversion du glycérol utilisée ici comme réaction test générera aussi des produits d'un grand intérêt industriel (acroléine et acétol) qui devraient déboucher sur des applications commerciales.

**Partenaires**

UCCS - Unité de Catalyse et de Chim. du Solide  
ARKEMA France  
IRCELYON - Inst. de Rech. sur la catalyse & l'envirt -Lyon  
LCS - Labo. Catalyse et SpectroChim.

**Coordinateur**

M. Franck DUMEIGNIL – UCCS  
franck.dumeignil@univ-lille1.fr

**Aide de l'ANR**

969 k€

**Début et durée**

Novembre 2009 - 36 mois

**Référence**

ANR-09-CP2D-19

**Label pôle**

AXELERA

Titre du projet

**HCHAIB** – Hydrogénation Catalytique Hétérogène en phase aqueuse des Acides Issus de la Biomasse

Résumé

Face à l'inéluctable disparition des ressources fossiles, il est indispensable dès aujourd'hui de trouver des alternatives notamment en étudiant la transformation des agroressources. Dans cet objectif, ce projet concerne l'hydrogénation catalytique d'acides organiques obtenus par fermentation aérobie de la biomasse. Ces acides proviennent majoritairement de polysaccharides et pour éviter la compétition avec l'utilisation alimentaire de la biomasse, ils peuvent être obtenus à partir de la matière première lignocellulosique. De nombreuses études ont permis de diminuer très fortement le coût de ces acides organiques. Ils constituent donc des molécules plate-forme de choix pour être précurseurs de molécules largement utilisées en chimie comme les alcools (solvants), les diols (monomères) ou éthers...

Les principaux verrous de cette approche résidaient dans le coût de préparation de ces acides. Mais de nombreux travaux ont permis l'amélioration des souches pour effectuer les fermentations dans des conditions économiquement viables. L'utilisation de ces acides et leur transformation en produits à plus haute valeur ajoutée deviennent compétitives quand le cours du pétrole augmente. Néanmoins l'une des principales sources du coût du procédé provient des étapes de purification qui restent généralement laborieuses. Dans l'objectif de transformer ultérieurement ces acides par voie catalytique, il est donc indispensable d'élaborer la préparation de catalyseurs hétérogène stables dans les conditions réactionnelles (milieu aqueux, haute température) et insensibles aux principales impuretés issues de la fermentation (résidus protéines...). C'est le cadre de ce projet de recherche: préparer et caractériser des catalyseurs hétérogènes bimétalliques et les évaluer dans l'hydrogénation de mono et diacides issus de la biomasse.

Une part importante de ce projet concerne l'établissement de corrélation entre la structure fine des catalyseurs et leur activité/sélectivité dans l'hydrogénation d'acides en phase

aqueuse. Par ailleurs, la mise au point d'un système catalytique stable, insensible aux impuretés issues de la fermentation constituera l'aboutissement de ce projet.

**Partenaires**

IRCELYON - Inst. de Rech. sur la Catalyse & l'Environnement - Lyon  
LACCO - Labo. de Catalyse en Chim. Organique - Poitiers

**Coordinateur**

Mme Michèle BESSON – IRCELYON  
michele.besson@ircelyon.univ-lyon1.fr

**Aide de l'ANR**

465 k€

**Début et durée**

Octobre 2009 - 36 mois

**Référence**

ANR-09-CP2D-20

**Label pôle**

AXELERA

Titre du projet

**INBIOSYN SOLV** – Laboratoire virtuel pour la conception de synthons et de biosolvant selon une approche moléculaire de formulation inverse

Résumé

Règlementation REACH, directives COV 1999/13/CE et 2004/42/CE, réduction de l'impact carbone, problèmes de santé publique de l'exposition aux solvants, etc... Les incitations sont nombreuses pour trouver des intermédiaires chimiques et des solvants de substitutions, a fortiori des biosolvants, dont la production n'impacte pas ou peu les ressources de matières premières d'origine fossile.

Parmi d'autres, les agro-ressources sont la source de matière première que nous voulons privilégier pour garantir une chimie du carbone durable car, outre leur étiquette « verte », elles sont une richesse imparfaitement exploitée et un enjeu national, européen et mondial de premier ordre.

Seulement, la stratégie habituelle de synthèse de nouvelles molécules, qui part de la matière première et cherche à améliorer les produits vers des applications identifiées ou à trouver, est une démarche « par essais et erreurs » inefficace : les produits finaux ne satisfont pas toutes les contraintes, ils ont des effets secondaires non maîtrisés, leur cycle de vie est analysé a posteriori....

Le projet InBioSynSolv est un projet de recherche fondamentale associant l'INRA, le CNRS et Rhodia. Il propose:

1. de développer un « laboratoire virtuel » ; prototype logiciel de formulation inverse, générique, basé d'abord sur la définition a priori du cahier des charges des produits finaux, incluant dès le départ des contraintes réglementaires, environnementales et technologiques, puis sur la recherche rationnelle des structures chimiques satisfaisant ces cahiers des charges.

2. d'y associer un « laboratoire tangible » et de concevoir les procédés de synthèse « propres » de ces molécules selon une démarche d'éco-conception en évaluant le cycle de vie des molécules dans leur formulation finale par rapport aux contraintes environnementales, santé....

Les deux laboratoires seront validés sur des cas d'étude de biosolvants, un enjeu industriel croissant et, nous espérons à travers eux progresser dans la maîtrise d'intermédiaires

chimiques (synthons) de la nouvelle chimie durable.  
Les partenaires sont le Laboratoire de Génie Chimique (CNRS), l'Unité de Chimie Agro-Industrielle (INRA, le Laboratoire de Chimie Organique et Macromoléculaire (INRA) et Rhodia. Sur une durée de 4 ans, ils envisagent les tâches suivantes:

Tâche 1 : Définition du cahier des charges des applications (leader : INRA-UCAI et Rhodia)

Tâche 2 : Modélisation et développement du prototype logiciel (leader CNRS-LGC)

Tâche 3 : Elaboration des molécules (Leader INRA-UCAI)

Tâche 4 : Caractérisation des propriétés physico-chimiques et fonctionnelles (Leader CNRS-LCOM)

Tâche 5 : Bilans éco-environnement-santé-sécurité, éco-conception et impacts agronomique (Leader INRA-UCAI)

Tâche 6 : Valorisation et diffusion des résultats (leader CNRS-LGC)

Les objectifs sont :

- de rationaliser la recherche de molécules de substitution issues d'agro-ressources pour la filière agroindustrielle aval des biosolvants dans les étapes de conception des molécules, de synthèse des molécules, de formulation en produit final
- d'appliquer une démarche de formulation inverse pour les biosolvants
- de développer et valider un outil logiciel de formulation inverse pour les biosolvants
- de synthétiser et formuler les molécules en produits finis dans le respect de la problématique de valorisation des agro-ressources

**Partenaires**

LGC - Labo. de Génie Chim., UMR CNRS 5503  
INRA-UCAI - Unité de Chim. Agro-indus. / ENSIACET  
LCOM-ENSCL - Labo. de Chim. Organique et MacroMoléc.  
Rhodia Opérations

**Coordinateur**

M. Vincent GERBAUD – LGC- UMR CNRS 5503, CNRS/INP/UPS  
Vincent.Gerbaud@ensiacet.fr

**Aide de l'ANR**

1 158 k€

**Début et durée**

Octobre 2009 - 48 mois

**Référence**

ANR-09-CP2D-08

**Label pôle**

AXELERA & MAUD

Titre du projet

**IRNA-CHIR-2009** – Iridoïdes naturels, source de chiralité-2009

Résumé

Les iridoïdes, sous forme d'hétérosides, sont une famille de molécules issues des bioressources, parfois douées d'activités biologiques modérées, et présentant généralement une toxicité très faible. Lorsqu'ils sont présents en forte teneur, ils peuvent constituer d'excellentes matières premières chirales, extractibles par l'eau ou par des solvants hydroalcooliques, destinées à la création, la conception, la recherche et la production d'une très grande diversité de composés chiraux originaux de structures et fonctionnalités variées. Deux équipes spécialisées en Chimie des Substances Naturelles aidées de deux équipes assurant l'évaluation biologique s'associent au sein du projet IRNA-CHIR 2009 afin de démontrer l'intérêt des iridoïdes en tant que matières premières chirales provenant de végétaux d'origine renouvelable.

Les équipes PUP-5 (Laboratoire de Pharmacognosie UMR 8638) et PSN-P (Pôle Substances Naturelles Plantes, ICSN, CNRS UPR 2301), spécialisées en produits naturels, apporteront en totale complémentarité un choix de végétaux producteurs qui fourniront des iridoïdes destinés à la création de synthons chiraux. L'équipe PSN-P, responsable de l'extractothèque de l'ICSN, unique sur le plan national, propose de rechercher des iridoïdes abondants sur un millier d'extraits en mettant à disposition son organisation des prospections et des récoltes dans des pays partenaires riches en biodiversité en vue d'approvisionner PUP-5 en un choix de matières premières végétales variées. L'équipe PUP-5 développera dans un premier temps une chimie adaptée à la complexité de ces squelettes terpéniques à partir de trois iridoïdes (l'aucuboside, le sécologanoside et l'oleuropéoside) isolés d'arbustes horticoles (*Aucuba Japonica* Thunb., *Lonicera tatarica*, *Olea europea*) et réalisera la synthèse de synthons et/ou châssis moléculaires, susceptibles d'être impliqués dans de très nombreuses applications, comme l'élaboration de molécules biologiquement actives.

MiBuP-5 (Ecosystème intestinal, probiotiques, antibiotiques, EA 4065) et une équipe collaboratrice s'engagent à évaluer l'activité biologique des molécules proposées dans le cadre de

ce projet. En fonction des matières premières "iridoïdes" que PSN-P aura isolées et des résultats des évaluations biologiques, PUP-5 choisira la matière première la plus adaptée afin de minimiser le nombre d'étapes de synthèse des composés formés. Elle formera de nouveaux synthons et valorisera les iridoïdes proposés par PSN-P qui seront de même évalués biologiquement. PSN-P profitera d'une extraction à grande échelle des iridoïdes pour procéder à une exploitation optimale par le biais d'une étude phytochimique complète des végétaux sélectionnés visant à rechercher d'autres métabolites valorisables pour leurs activités biologiques.

**Partenaires**

PUP-5 - Synthèse et Structure de moléc. d'intérêt pharmacologique UMR-CNRS-UP5 8638  
ICSN - Inst. de Chim. des Substances naturelles - CNRS  
MiPUP-5-Ecosys. intestinal, probio., antibio., EA 4065

**Coordinateur**

Confidentiel – PUP-5 - UMR-CNRS-UP5 8638  
Confidentiel@cp2d

**Aide de l'ANR**

717 k€

**Début et durée**

Octobre 2009 - 48 mois

**Référence**

ANR-09-CP2D-09

**Label pôle**

Titre du projet

**MEMOBIOL** – Modélisation à l'Echelle  
MOléculaire pour les BIOraffineries  
Lignocellulosiques

Résumé

En vue d'atteindre ses objectifs en matière de développement durable, l'industrie chimique focalise une partie importante de ses recherches sur les nouvelles technologies de modélisation et de calcul permettant de restituer le comportement physico-chimique des molécules. Ces technologies sont aujourd'hui intégrées dès l'étape de conception des produits et interviennent dans l'ensemble des activités de l'industrie chimique y compris lors de la conception et l'optimisation des procédés de fabrication. On assiste aujourd'hui à une volonté de l'industrie pétrochimique de développer de nouveaux procédés basés sur la chimie végétale, et la biomasse lignocellulosique (BLC) est appelée à jouer un rôle majeur en tant que matière première de remplacement. En effet, la matière lignocellulosique peut être conditionnée afin d'en extraire des molécules ayant l'intérêt majeur d'être déjà « fonctionnalisées » pour des applications spécifiques, à la différence des hydrocarbures qui requièrent des étapes de transformation supplémentaires pour la synthèse de produits chimiques.

Il s'agit là d'un avantage considérable remplissant les critères de la chimie verte. Toutefois, le développement effectif de procédés de valorisation des produits issus de la BLC est conditionné par la disponibilité d'outils de design permettant de déterminer de manière prédictive les propriétés physico-chimiques d'une ou plusieurs molécules connaissant uniquement leur structure. Il s'agit là d'outils d'aide à la prise de décision dans une démarche d'ingénierie verte, l'objectif final étant de concevoir les procédés de fabrication des bioproduits dans une installation de type bioraffinerie, où l'énergie, les carburants et les produits chimiques seraient produits de manière durable à partir de la biomasse. L'objectif du projet MEMOBIOL est de proposer des outils prédictifs pour le calcul des propriétés physico-chimiques pouvant être utilisés par l'industrie chimique lors du design de nouveaux produits chimiques et lors de la conception de nouveaux procédés de fabrication à partir de la matière

lignocellulosique.

Ce travail s'articule autour de la mise au point de modèles tenant compte des phénomènes moléculaires et permettant de restituer les propriétés macroscopiques des substances et des mélanges complexes oxygénés associés à la transformation de la BLC. Il s'agit d'un travail de recherche de type fondamental mais il est clair que ce projet couvre un nombre important d'applications industrielles de part sa forte transversalité.

**Partenaires**

IFP  
ARMINES (CEP-TEP) - Ecole des Mines de Paris  
UCP-ENSTA - UER de Chim. et procédés  
LIMHP - Labo. d'Ingé. des Matériaux & des Htes Press°s  
MATERIALS DESIGN S.A.R.L.  
PROSIM

**Coordinateur**

M. Rafael LUGO – IFP  
rafael.lugo@ifp.fr

**Aide de l'ANR**

854 k€

**Début et durée**

Octobre 2009 - 42 mois

**Référence**

ANR-09-CP2D-10

**Label pôle**

<b>Titre du projet</b>	<b>NanoRemCat2</b> – Recyclage de catalyseurs homogènes de métathèse par nanofiltration ou réacteur de synthèse à membrane : quelle démarche suivre pour une production durable ?
<b>Résumé</b>	<p>Les réactions de métathèse permettent d'accéder à de nombreux intermédiaires de synthèse organique et leurs intérêts au plan fondamental (prix Nobel de Chimie, 2005) comme industriel sont connus. Les réactions sont catalysées par des catalyseurs organométalliques homogènes ou supportés et un frein au recyclage réside dans leur séparation du reste du milieu réactionnel. Ce projet propose une voie alternative à celle de la précipitation qui conduit souvent à une inactivation du catalyseur et à la voie coûteuse des liquides ioniques en introduisant un procédé de séparation par nanofiltration (NF) facile à implanter dans le procédé industriel actuel. Les atouts majeurs font écho aux principes de la chimie verte :</p> <ol style="list-style-type: none"><li>1. Une meilleure utilisation des ressources par le recyclage et la limitation des solvants utiles</li><li>2. La séparation des constituants du milieu sans changement de phase dû à des tiers corps</li><li>3. La conception d'un réacteur à membrane couplant la synthèse et la séparation et susceptible de rendre inutile une étape ultérieure de chromatographie.</li><li>4. L'intensification et la mise au point d'un procédé durable respectueux de l'environnement</li></ol>
<b>Partenaires</b>	CIP - Chim. et Ingé. des procédés/Sci. Chim. de Rennes COM – CATAL. & ORGANOMETALL. / Sci.Chim. Rennes LSGC - Labo. des Sciences du Génie Chim. NOVASEP Process ARKEMA France
<b>Coordinateur</b>	Mme Murielle RABILLER-BAUDRY – CIP murielle.rabiller-baudry@univ-rennes1.fr
<b>Aide de l'ANR</b>	538 k€
<b>Début et durée</b>	Octobre 2009 - 36 mois
<b>Référence</b>	ANR-09-CP2D-11



Titre du projet

**NESOREACH** – Nouveaux solvants "éco-compatibles" de substitution pour le respect de REACH

Résumé

L'objectif du projet NESOREACH est de développer une méthode prédictive de substitution de solvants particulièrement pertinente dans le cadre de la mise en application de la réglementation REACH. La nouvelle méthode sera directement appliquée à l'amélioration d'un procédé industriel actuel concernant les vernis d'émaillage. En effet, ce marché utilise actuellement de grandes quantités de N-méthylpyrrolidone (prochainement étiquetée repro-toxique catégorie 2), de phénol et de crésol. La particularité de ce procédé tient aussi au fait que ces solvants sont brûlés pendant la phase d'émaillage et libèrent donc potentiellement des produits toxiques.

L'approche que nous proposons dans le cadre de NESOREACH repose sur la contribution de quatre partenaires issus de cultures différentes (chimie de synthèse, chimie analytique, chimie industrielle) qui vont travailler ensemble dans le développement de nouveaux outils de prédiction lesquels seront testés sur le cas réel précédemment cité.

Le partenaire 1 (ICBMS-UCBL) sera en charge de la partie mécanistique, synthèse et formulation du projet. Son rôle sera de déterminer le rôle exact des solvants employés par le partenaire industriel, de tester les propositions issues des outils de prédictions et de synthétiser de nouveaux solvants répondant aux critères généraux précédemment déterminés et au cahier des charges du partenaire industriel. Les solvants industriels actuels issus du pétrole seront dans un premier temps testés, avant d'envisager l'utilisation de solvants verts, issus de la biomasse.

Le partenaire 2 (ISA-LSA) sera en charge de la partie analyse de données-modélisation. Dans ce domaine, il bénéficiera de la contribution du partenaire 3 (ISA-SCA) avec qui il rassemblera dans une base de données très complète et unique les principaux descripteurs d'un grand nombre de solvants. Une telle base de données est à ce jour sans précédent et permettra de dresser une véritable « carte d'identité » des solvants qui inclura non seulement des

propriétés physico-chimiques, mais également des données toxicologiques et écotoxicologiques et l'identification des traces. Il s'agit donc d'une approche générale basée sur l'analyse de données et le calcul et qui sera directement évaluée dans la problématique des vernis d'émaillage. Cette partie du projet sera directement développée avec le partenaire industriel (partenaire 4).

Le partenaire 4 sera notamment chargé d'évaluer les propriétés mécaniques des nouveaux vernis, de les tester et de réaliser les réactions de polymérisation à l'échelle du pilote.

**Partenaires**

UCBLyon1 - ICBMS - Univ. Claude Bernard Lyon 1 - Inst. de Chim. et BioChim. Moléc.s et SupraMoléc.s  
UCBLyon1 - LSA - Labo. des Sciences Analytiques  
CNRS - SCA - Service Central d'Analyse  
IVA - ESSEX SAS

**Coordinateur**

M. Bruno ANDRIOLETTI – UCBL - ICBMS  
bruno.andrioletti@univ-lyon1.fr

**Aide de l'ANR**

992 k€

**Début et durée**

Octobre 2009 - 48 mois

**Référence**

ANR-09-CP2D-12

**Label pôle**

AXELERA

Titre du projet

**PHOSCAT** – Synthèse métallo-catalysées écologiques et économiques de dérivés phosphorés : Application à des réactions d'addition catalysées au fer sur des dérivés insaturés

Résumé

La catalyse est souvent évoquée comme un « pilier fondamental » de la chimie verte, car elle permet de réaliser des procédés chimiques avec une bonne efficacité écologique, économique et énergétique. En catalyse organométallique, la réussite est souvent liée au choix du ligand associé au métal, car il influe sur la solubilité de l'espèce active, les propriétés stériques et électroniques du métal, la réactivité du catalyseur, et l'énantiosélectivité de la réaction lorsque des ligands chiraux sont utilisés. Parmi la pléthore de ligands disponibles, les phosphines se distinguent en raison de leur polyvalence. Toutefois, étant donné qu'il n'existe pas de ligands universels, la recherche de nouveaux ligands phosphorés efficaces est un secteur capital de la chimie depuis une quarantaine d'années. Ces recherches sont dictées par la nécessité pour le milieu académique et industriel de développer des catalyseurs de plus en plus performants, et de moins en moins coûteux et toxiques qui permettent de développer de nouvelles réactions catalytiques.

Ce projet de recherche vise à découvrir de nouveaux systèmes catalytiques non toxiques, non polluants et peu coûteux permettant la préparation de ligands clés pour la catalyse organométallique, i.e. les phosphines. Les synthèses développées devront présenter les caractéristiques suivantes:

- 1) être économiquement viables et permettre une modularité importante,
- 2) Bien que la chiralité ne soit pas le seul objectif du projet, les réactions développées devront permettre un développement énantiosélectif pour la préparation de ligands P-stéréogéniques. A cet effet, deux réactions métallocatalysées apparentées seront étudiées: l'arylation et l'alcénylation de nucléophiles phosphorés. Les catalyseurs exploités seront à base de fer ou de cuivre de façon à offrir des méthodes de synthèse de phosphines compatibles avec les principes du développement durable. Les réactions seront dans un premier temps développées en version racémique ou

achirale puis en version énantiosélective pour la production de phosphines P-stéréogéniques, composés difficiles d'accès.

Pour atteindre nos objectifs nous envisageons l'utilisation de ligands originaux riches en électrons qui renforceront la densité électronique des complexes de fer ou de cuivre sélectionnés. Ces dérivés seront préparés dans les groupes Caennais et/ou Montpellierain. Les méthodologies développées seront ensuite exploitées pour la préparation de nouvelles familles de phosphines ou de familles de phosphine difficiles d'accès (ces méthodologies pourront aussi être utiles pour obtenir des phosphines déjà préparées industriellement, notre but étant dans ce cas de proposer des procédés plus propres et plus compétitifs). Certaines familles de phosphines seront synthétisés spécifiquement pour permettre la réalisation de deux réactions d'importance, la réaction d'hydrophosphination et la réaction d'hydrogénation catalysées au fer de dérivés insaturés facilement accessibles et peu coûteux. La réalisation et le succès de ce projet devraient avoir des implications très importantes dans le domaine de l'industrie et de la protection de l'environnement

**Partenaires**

LCMT-UMR CNRS 6507 - Labo. Chim. Moléc. et  
Thioorganique  
AM2N-UMR CNRS 5253 - Inst. Charles Gerhardt  
Montpellier (Equipe Architectures Moléc.s et Matériaux  
Nanostructurés)

**Coordinateur**

Mme Annie-Claude GAUMONT – LCMT-UMR CNRS 6507  
annie-claude.gaumont@ensicaen.fr

**Aide de l'ANR**

362 k€

**Début et durée**

Octobre 2009 - 36 mois

**Référence**

ANR-09-CP2D-13

**Label pôle**

Titre du projet

**PoLyGlu** – Du glucose aux polyamides : nouveaux procédés d'accès et de transformation de l'hydroxymethylfurfural

Résumé

Le 2,5-hydroxymethylfurfural (HMF) obtenu à partir d'agroressources est considéré comme une molécule plateforme à fort potentiel. Cette molécule est appelée à servir de précurseur à l'obtention de divers monomères furaniques pour la préparation de biomatériaux. En particulier, l'acide 2,5-furanedicarboxylique (FDCA) obtenu par oxydation de l'HMF pourrait remplacer son homologue benzénique, l'acide téréphtalique utilisé pour la production de polyesters et polyamides. Ainsi, de nouveaux polymères, pourraient être préparés en utilisant le FDCA ou d'autres dérivés de l'HMF à la place de l'acide téréphtalique dérivé du pétrole. Or il n'existe pas aujourd'hui de procédés industriels de production de l'HMF et de son dérivé, le FDCA. En ce qui concerne la production d'HMF, les voies brevetées pour l'heure ne sont pas viables pour les raisons suivantes : la production d'HMF à des rendements satisfaisants n'est décrite qu'à partir de fructose. Or seule la transformation du glucose en HFM sera économiquement viable, mais, le glucose est bien moins réactif.

Il s'agit là du défi principal auquel ce projet tentera d'apporter une réponse. Par ailleurs, l'oxydation de l'HMF en acide 2,5-furane dicarboxylique (FDCA) n'est pas industrialisée et les produits finaux ciblés, les polyamides, sont de nouveaux biopolymères dont les propriétés sont mal connues. L'objectif du projet PolyGlu est d'accéder à une voie économiquement viable de conversion du glucose en polyamides. A cette fin, ce projet inclut des recherches dans les trois étapes indispensables à l'objectif fixé:

- 1) relever le défi de trouver un méthode catalytique efficace de conversion du glucose en HMF. L'approche proposée consiste évaluer les propriétés catalytiques d'une nouvelle génération de catalyseurs superacides et superbasiques dans la déshydratation directe du glucose en HMF et dans l'isomérisation du glucose en fructose en vue d'un procédé en 2 étapes, à priori plus facile
- 2) mettre au point un procédé catalytique propre d'accès à

l'acide 2,5-furanedicarboxylique ou ses dérivés pouvant être industrialisé à un coût acceptable.

On se focalisera prioritairement sur un procédé totalement organique sans utilisation de métaux. Le choix d'utiliser un nouveau catalyseur d'oxydation de type polynitroxyde polymérique devrait pouvoir répondre à cette problématique.

**Partenaires**

IRCELYon - Inst. de Rech. sur la catalyse et l'environnement  
ARKEMA - ARKEMA France

**Coordinateur**

CNRS-IMP - Ingé. des Matériaux Polymères

Mme Nadine ESSAYEM – IRCELYon  
nadine.essayem@ircelyon.univ-lyon1.fr

**Aide de l'ANR**

616 k€

**Début et durée**

Octobre 2009 - 36 mois

**Référence**

ANR-09-CP2D-14

**Label pôle**

<b>Titre du projet</b>	<b>POLYGREEN</b> – Voies de synthèse sans isocyanate et organocatalysées de polyuréthanes issus de synthons d'origine végétale
<b>Résumé</b>	Ce projet de recherche a pour objectif la synthèse de matériaux polyuréthane à partir d'esters d'acides gras issus des huiles végétales européennes, sans employer d'isocyanates ni de catalyseurs organométalliques. La préparation de ces polyuréthanes est basée sur l'utilisation de CO <sub>2</sub> , matière première abondante et substitut du phosgène, réactif poison et corrosif. Deux voies de synthèse intégrant les principes de la chimie pour un développement durable seront explorées. Il est proposé de substituer les catalyseurs métalliques classiquement employés en chimie des polyuréthanes par des catalyseurs organiques, telles certaines amines tertiaires naturelles renouvelables (la quinine notamment) et d'effectuer les polymérisations en masse (sans solvant) et/ou dans le CO <sub>2</sub> . Selon cette approche, une grande diversité de matériaux polyuréthanes bio-sourcés sera proposée.
<b>Partenaires</b>	LCPO - Labo. de Chim. des Polymères Organiques ITERG EXPERTISE CORPS GRAS ISM - Inst. des Sciences Moléc. ISM - Inst. des Sciences Moléc.
<b>Coordinateur</b>	M. HENRI CRAMAIL – LCPO cramail@enscpb.fr
<b>Aide de l'ANR</b>	897 k€
<b>Début et durée</b>	Octobre 2009 - 48 mois
<b>Référence</b>	ANR-09-CP2D-15
<b>Label pôle</b>	

Titre du projet

**VALOWHEAT** – Valorisation de résidus de blé pour la production de polymères végétaux, hémicelluloses et cellulose

Résumé

L'extrusion bi-vis sera utilisée afin de diminuer la consommation en réactifs (eau et soude) car elle combine une action mécanique à l'action chimique. Ce projet permettra de comprendre l'influence des conditions opératoires (importance relative des actions mécanique et chimique) sur le transfert de matière mais aussi sur la structure des molécules extraites et leur transfert (diffusivité et coefficient de partage).

La purification de l'extrait, qui combine ultrafiltration et chromatographie industrielle étudiera l'influence des interactions solvant/soluté/support sur le transfert de matière (global et individuel), et sur l'efficacité du procédé. Cette étude apportera des corrélations entre structure, coefficient de transfert et efficacité de séparation, ce qui manque actuellement pour le développement des méthodes d'extraction/purification au niveau industriel. La partie isolement s'attachera plus particulièrement à comprendre l'influence de la structure des hémicelluloses sur l'efficacité de leur purification et les propriétés de l'extrait obtenu.

Une attention particulière sera attachée à la séparation hémicelluloses/lignines (chromatographie) et hémicelluloses/protéines (ultrafiltration). La purification du résidu en polymères valorisables, cellulose et lignine, sera également étudié avec les méthodes de solubilisation les plus récentes des matériaux lignocellulosiques, dans une démarche du fractionnement le plus complet des ressources agricoles. Ainsi il sera possible d'obtenir des fractions enrichies en hémicelluloses et cellulose, séparées et purifiées, en définissant un procédé qui extrait d'abord les hémicelluloses sous leur forme polymériques, puis qui inclut la purification et la solubilisation de la cellulose.

Dans ce projet, la caractérisation de la structure des hémicelluloses sera particulièrement étudiée par l'utilisation de techniques sophistiquées (FT-IR, HPSEC, FFF, HPAEC, RMN liquide- et solide, MS). Comme les propriétés des hémicelluloses dépendent de leur caractéristiques structurales, ce qui inclut la structure primaire (sucres,

chaines latérales...) et la caractéristique macromoléculaire (distribution de masse, viscosité...), ce qui nécessite l'utilisation de nombreuses techniques différentes. Cette caractérisation est donc compliquée et demande beaucoup de temps, ce qui limite l'optimisation des procédés de purification. La spectroscopie infra rouge à transformée de fourier (FT-IR) sera étudiée comme méthode rapide de caractérisation de la pureté en hémicellulose mais aussi de leur structure et éventuellement pour caractériser certaines propriétés.

L'application des hémicelluloses en tant que films, spécialement en tant qu'agent d'emballage alimentaire, sera évaluée. Les propriétés barrières seront mesurées avec des films d'hémicelluloses et d'hémicelluloses acétylées. Cette approche permettra de définir une analyse de cycle de vie de ce matériau à comparer avec celle du film pétrochimique ayant des propriétés similaires.

**Partenaires**

UCAI - Labo. de Chim. Agroindustrielle/Inst. Nat. Polytech. de Toulouse-Ecole Nat. Sup. d'Ingé. en Arts Chim.s et Techno.s  
INRA-BIA - UR-1268 Biopolymères, Interact° et Assemblages  
UH - Univ. of Helsinki - Finlande

**Coordinateur**

M. Pierre-Yves PONTALIER – UCAI  
pierreyves.pontalier@ensiacet.fr

**Aide de l'ANR**

326 k€

**Début et durée**

Octobre 2009 - 36 mois

**Référence**

ANR-09-CP2D-16

**Label pôle**

AGRIMIP

Titre du projet

**VIRUSCAF** – Des particules de virus de plantes utilisés comme nanosquelettes pour un positionnement contrôlé d'enzymes sur supports solides.

Résumé

Ce projet se rapporte au thème 1 de l'appel d'offre (synthèse respectueuse de l'environnement). Il concerne le domaine de la biocatalyse sur films solides avec des applications potentielles pour la technologie des microreacteurs et des biosenseurs. Il s'agit d'un projet collaboratif entre l'université d'Helsinki (Finlande) et le centre INRA de Bordeaux (France). Ce projet a pour objectif d'étudier les possibilités de contrôle de la distribution de systèmes enzymatiques actifs sur des supports solides. Les données générées par cette recherche serviront la technologie de la synthèse organique biocatalysée. Les systèmes concernés sont soit constitués d'une seule enzyme, soit d'un couple d'enzymes catalysant une cascade de deux réactions consécutives. Ce dernier cas illustre un exemple simple de système biomimétique inspiré des voies métaboliques dans les cellules vivantes. La proximité spatiale des deux enzymes accroît l'efficacité de la catalyse, le produit libéré par la première enzyme étant pris en charge par la seconde (diffusion limitée ou channelling).

Les particules virales sont des nano-objets précisément définis formés par l'auto-association de protéines monomères (CP pour protéines de capsides, protéines de manteau ou capsomères). Afin d'ajuster précisément la distribution des enzymes sur les surfaces, il est envisagé d'utiliser ces particules comme supports. Récemment le groupe de Bordeaux a démontré qu'en utilisant les ressources naturelles de la plante, il est possible de décorer la surface d'un phytovirus filamenteux avec une lipase active. Une étude pour optimiser des interfaces de reconnaissance spécifiques entre enzymes et virus sera développée. En utilisant des approches de biologie moléculaire, des sites spécifiques d'encrage seront introduits sur les monomères de CP afin de fixer les enzymes d'intérêt.

Des pseudo-particules virales non infectieuses (VPPs) seront reconstituées *in vitro*, à partir de CPs modifiées exprimées dans un système bactérien. En utilisant une approche

similaire, la structure des enzymes sera modifiée afin de ménager sur leur surface des sites de fixation complémentaires de ceux introduits sur les CPs. Ces enzymes seront exprimées en systèmes bactériens ou via un vecteur viral in planta. Un procédé nanolithographique sera utilisé pour diriger précisément l'assemblage positionnel des particules virales sur un support solide. Les enzymes seront fixées aux particules par l'intermédiaire des motifs peptidiques complémentaires préalablement introduits. La morphologie des surfaces résultantes sera examinée, ainsi que la distribution des enzymes et leur activité.

**Partenaires**

INRA - Inst. Nat. de la Rech. Agro.  
UH - Univ. of Helsinki - Finlande

**Coordinateur**

M. Thierry MICHON – INRA  
michon@bordeaux.inra.fr

**Aide de l'ANR**

250 k€

**Début et durée**

Octobre 2009 - 36 mois

**Référence**

ANR-09-CP2D-17

**Label pôle**