

MASTER DE CHIMIE DE PARIS CENTRE - M2S2

Proposition de stage 2015-2016

Internship Proposal 2015-2016

Spécialité(s) / Specialty(ies) :

- Chimie Analytique, Physique, et Théorique / *Analytical, Physical and Theoretical Chemistry* :
- Chimie Moléculaire / *Molecular Chemistry* :
- Matériaux / *Materials*:
- Ingénierie Chimique / *Chemical Engineering*:

Laboratoire d'accueil / Host Institution

Intitulés / *Name* : Laboratoire de Réactivité de Surface (LRS). UMR7197.

Adresse / *Address* : UPMC-LRS 4, place Jussieu 75252 Paris

Directeur / *Director (legal representative)* : Hélène Pernot

Tél / *Tel* : 33 (0)1 44 27 55 33

E-mail : helene.pernot@upmc.fr

Equipe d'accueil / Hosting Team : Laboratoire de Réactivité de Surface (LRS)

Adresse / *Address* : UPMC-LRS 4, place Jussieu 75252 Paris. Barre 43-53.

Responsable équipe / *Team leader* : Pr. Hélène Pernot

Site Web / *Web site* : <http://www.lrs.upmc.fr/fr/index.html>

Responsable du stage (encadrant) / *Direct Supervisor* : Julien Reboul

Fonction / *Position* : Chargé de recherche 2ème classe

Tél / *Tel* : 01 44 27 40 75

E-mail : julien.reboul@upmc.fr

Période de stage / *Internship period* * : 5 mois à partir du 18 Janvier 2016

Gratification / *Salary* : ≈ 540 €/mois

* 5 mois à partir du 18 janv 2016 / *5 months not earlier than January, 18th 2016.*

** Fin du premier semestre M2S1: 16/01/2015 ; Soutenances des stages M2S2, 1ere session du 29/6-3/7/2015 / End of the 1st semester M2S1: 16/01/2015. Master Defense (1st session of M2S2) from 29/06 to 3/07/2015.

Conception de catalyseurs hétérogènes chimioenzymatiques pour la réalisation de réactions d'oxydation éco-compatibles.

Creation of chemoenzymatic heterogeneous catalysts for eco-compatible oxidation processes.

1. Projet / Project

Du fait de la raréfaction des ressources fossiles, l'industrie chimique doit aujourd'hui évoluer pour se tourner vers de nouvelles sources de matière première. A cela s'ajoutent les pressions environnementales toujours croissantes qui imposent une réduction de l'impact écologique et énergétique des procédés. Répondre à ces enjeux technologiques majeurs implique la conception de nouveaux procédés chimiques rendant notamment possible la transformation massive des ressources chimiques d'origine naturelle en produits chimiques à haute valeur ajoutée et répondant aux critères dits de « chimie verte ». Dans ce contexte, la catalyse hétérogène est un outil incontournable puisqu'elle permet d'accélérer les procédés réactionnels et ainsi de réduire la consommation énergétique, de réaliser une économie d'atomes, minimisant les quantités de réactifs, de solvant et de déchets mis en jeu, tout en rendant possible le recyclage des phases actives. [1]

S'inscrivant dans ce contexte scientifique, le projet de stage proposé ici aura pour objectif **la synthèse et l'étude de l'efficacité catalytique de catalyseurs hétérogènes chimioenzymatiques dont la conception sera basée sur l'emploi de MOFs (Metal Organic Frameworks)**, utilisés à la fois en tant que catalyseurs chimiques hétérogènes et en tant que supports d'enzymes. Les MOFs sont une nouvelle classe de solides hybrides, cristallins et exceptionnellement poreux dont le potentiel en tant que catalyseurs hétérogènes et support d'enzyme a été démontré récemment.[2] De leurs côtés, les enzymes sont des catalyseurs naturels extrêmement efficaces et sélectifs.[3] L'association MOFs/enzymes, qui est encore inédite en catalyse hétérogène, rendra possible l'établissement de procédés en cascade permettant de limiter encore davantage l'usage de réactifs et de réduire les pertes de rendements associés aux étapes de purification et conduisant à une réduction conséquente de l'impact économique et écologique des réactions catalysées.[4]

Le procédé chimioenzymatique abordé dans ce projet concernera la réaction d'époxydation. Il s'agira de combiner des enzymes de type glucose oxydase qui catalyseront l'oxydation de glucose en glucolactone produisant alors du peroxyde d'hydrogène à partir d'oxygène moléculaire avec des MOFs contenant des sites catalytiques chimiques capables d'activer le peroxyde d'hydrogène et de réaliser l'époxydation d'alcènes. Le principal intérêt de ce procédé sera d'éviter l'utilisation du peroxyde d'hydrogène commercial, communément synthétisé au travers de procédés industriels polluants et coûteux. Le greffage des enzymes sur la surface des cristaux de MOFs sera aussi étudié afin d'élaborer des catalyseurs chimioenzymatiques entièrement hétérogénéisés.

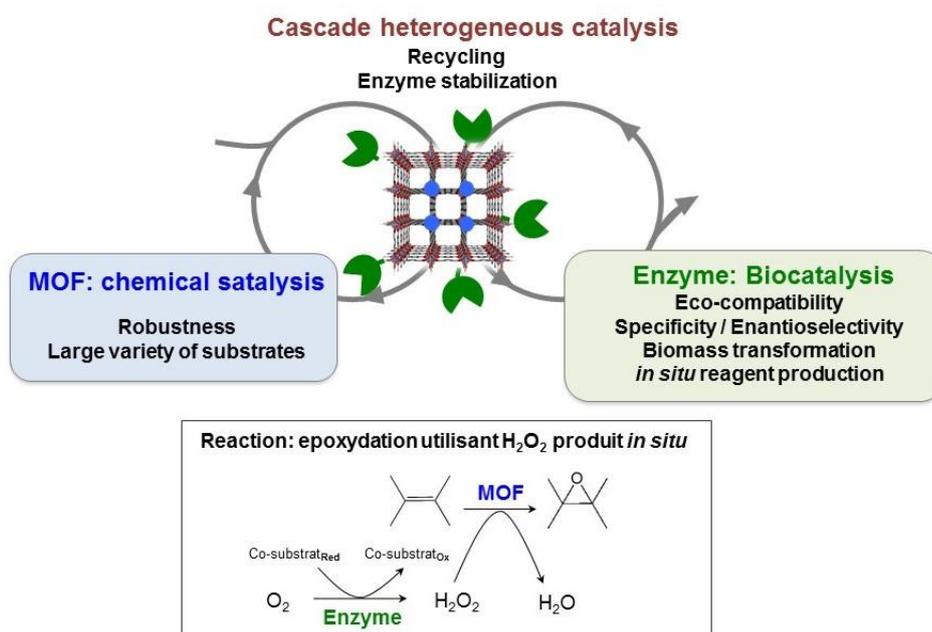


Figure 1. Schéma du système chimioenzymatique et de la réaction abordés dans ce projet.

Today, the rarefaction of fossil resources necessitates replacing these raw materials by renewable feedstocks originating from biomass. The creation of chemical processes that makes possible the massive transformation of the original natural feedstock or by-products into valuable products and fuels is therefore a major technological issue. In this regard, heterogeneous catalysis, which makes possible the activation of chemical reactions while allowing an easy separation of the catalysts from the product as well as their regeneration are considered as the keystone of the development of next generation of green catalysts. In this context, the project proposed here aims to synthesize and study the catalytic activity of heterogeneous chemoenzymatic catalysts composed of Metal Organic Frameworks (MOFs), a new family of porous and crystalline materials whose potential both as heterogeneous chemical catalysts and enzyme supports was recently demonstrated. The chemoenzymatic system designed in this project will be devoted to the eco-compatible epoxidation of alkenes through a cascade process, where the hydrogen peroxide used as oxygen donor in the epoxidation catalysis cycle will be generated in-situ by a glucose oxidase enzyme.

2. Techniques ou méthodes utilisées / Specific techniques or methods

En plus d'aborder un domaine de la chimie particulièrement utile (la mise au point de procédés chimiques éco-compatibles), l'étudiant intéressé sera amené à utiliser les techniques incontournables de synthèse et caractérisation de matériaux poreux cristallins.

Les MOFs seront synthétisés en conditions solvothermales en utilisant soit des autoclaves de paillasse, soit un appareillage de type micro-onde afin de synthétiser des nanocristaux.

Les matériaux seront caractérisés par volumétrie d'adsorption de gaz, diffraction des rayons X, spectrométrie UV-vis et de fluorescence des rayons X, thermogravimétrie et microscopie électronique.

L'activité catalytique des enzymes sera évaluée par colorimétrie en utilisant des substrats modèles.

L'efficacité catalytique des sites chimiques et enzymatiques sera déterminée à partir des mesures des conversions et sélectivités effectuées en suivant des procédures standards établies au sein du LRS, notamment en utilisant un chromatographe en phase gazeuse.

3. Références / References

[1] A. Corma, S. Iborra, A. Vely *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 2411-2502.

[2] S. Kitagawa, R. Kitaura, S.-I. Noro *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 2334-2375.

[3] C.-H. Wong *Science*, **1989**, 244, 1145-1152.

[4] P. N. R. Vennestrøm, C. H. Christensen, S. Pedersen, J.-D. Grunwaldt, J. M. Woodley *ChemCatChem.*, **2010**, 2, 249-258.