

**DEMANDE D'ALLOCATION DE RECHERCHE DE L'ED SISEO**  
**Année universitaire 2017-2018**  
**SUJET DE THESE**

<p><b>1. LABORATOIRE</b></p> <p>Nom ou sigle : LCME Statut : EA1651</p>	<p><b>2. DIRECTION DE THÈSE</b></p> <p>Directeur de thèse (HDR) : Pr. Micheline Draye Codirecteur éventuel : Dr. Alain Favre-Réguillon Co-encadrants : Dr. Grégory Chatel et Dr. Nathalie Kardos</p>
<p><b>Domaine de compétences de l'ED SISEO :</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Environnement <input checked="" type="checkbox"/></li> <li>- Organisations <input type="checkbox"/></li> <li>- Systèmes <input type="checkbox"/></li> </ul>	<p><b>Collaborations éventuelles :</b></p> <p>LGPC CPE Lyon P. Fanget IGE LCME USMB</p>
<p><b>3. SUJET DE THÈSE</b></p> <p><b><i>OCTOFUSSY : Oxydation CaTalytique d'alcools et d'aldéhyde en Flux continu et sous UltraSons</i></b></p>	
<p><b>4. RESUME</b> (Français et Anglais)</p> <p>Dans le contexte actuel du développement durable, l'industrie chimique, souvent montrée du doigt par les institutions et le grand public pour son impact négatif sur l'Homme et l'environnement, doit développer des voies de synthèse compétitives et plus éco-compatibles. Le contrôle des réactions d'oxydation représente aujourd'hui un enjeu essentiel du point de vue de la production d'intermédiaires clés pour l'industrie chimique. Basé sur les nombreux travaux publiés dans la littérature, ce travail de thèse aura pour objectif d'étudier le potentiel des ultrasons pour l'amélioration des performances de l'oxydation catalytique d'alcools et d'aldéhydes par l'oxygène et en flux continu à l'aide de catalyseurs basés sur des métaux de transitions non-précieux (Fe, Mn, Mo, ...). Un montage en flux continu équipé d'un appareillage ultrasonore sera mis en au point au LCME en collaboration avec le LGPC de l'UCB Lyon 1.</p> <p>In the current context of sustainable development, the chemical industry, often blamed by institutions and the public for its negative impact on people and the environment, must develop competitive and more eco-compatible synthesis. The control of oxidation reactions is today an essential challenge from the point of view of the production of key intermediates for the chemical industry. Based on the numerous works published in the literature, this thesis will aim to study the potential of ultrasound for improving the performance of catalytic oxidation of alcohols and aldehydes by oxygen in continuous flow using early transition metal catalysts (Fe, Mn, Mo,...). Continuous flow system with an ultrasonic equipment will be developed at the LCME in collaboration with the LGPC UCB Lyon.</p>	

## 5. PROJET DE RECHERCHE DETAILLE

Ce projet s'inscrit dans le cadre d'une collaboration entre le Laboratoire de Génie des Procédés Chimiques de l'École supérieure de chimie, physique, électronique de Lyon 1 et le groupe Chimie Verte du LCME à l'Université Savoie Mont Blanc. Elle s'intègre dans le projet de recherche plus global sur les réactions d'oxydation développé par le groupe depuis 2009.

**CONTEXTE GENERAL DU PROJET** - Encouragée par la raréfaction prévue à plus ou moins long terme des ressources fossiles, la chimie durable est devenue un axe prioritaire de la recherche (et de l'industrie). Ce concept scientifique vise à répondre aux 5 grands enjeux planétaires auxquels nous devons faire face, avec une démographie mondiale en constante progression : la nutrition, la santé, l'eau potable, l'énergie et l'environnement. Que ce soit pour proposer des engrais et des pesticides durables, élaborer des molécules thérapeutiques efficaces et facilement accessibles, recycler les terres rares et les métaux stratégiques ou préserver l'environnement, cette évolution vers une chimie «verte» et durable est engagée par nécessité. En 1990 aux Etats-Unis, l'agence américaine pour la protection de l'environnement (EPA pour « Environmental Protection Agency ») a élaboré le Pollution « Prevention Act » qui statue clairement que la prévention de la pollution à la source est le niveau de protection environnementale le plus élevé et le plus souhaitable. P. T. Anastas, participe alors activement aux réflexions lancées dans cette agence et publie en 1996 avec T. C. Williamson un article intitulé « Green Chemistry : An Overview » qui établit les bases de la chimie verte. C'est en 1998 que P. T. Anastas et J. C. Warner publient les douze principes de la chimie verte, premier outil de réflexion concret pour une chimie écologiquement compatible. Ainsi, la chimie verte repose sur cinq concepts de base : la prévention, la meilleure utilisation de la matière première, la meilleure gestion des déchets, l'économie d'énergie, l'utilisation de catalyseurs et de réactifs non toxiques sont mis en avant.

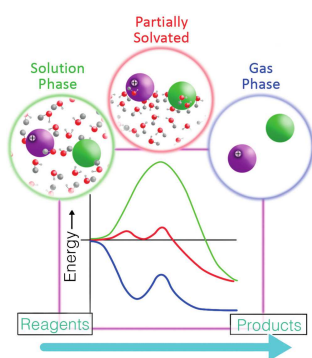
Depuis 2007, une approche réglementaire sévère a été adoptée en Europe, avec la mise en place de lois qui imposent la réduction des risques pour la manufacture, l'exposition et l'utilisation des produits chimiques. La législation « Registration, Evaluation, Autorisation of CHemicals » (REACH) a été développée pour harmoniser les nombreuses lois environnementales nationales existantes, pouvant être parfois confuses, inefficaces ou contradictoires. Le règlement REACH suscite encore de nombreux débats : les organisations écologiques ne le trouvent pas assez contraignant alors que les industriels de la chimie le considèrent particulièrement handicapant d'un point de vue économique, s'il n'est pas étendu à l'échelle planétaire. Mais le développement de la chimie de demain serait incomplet sans la prise en compte des notions de danger et de risques industriels.

**OBJECTIFS** - Dans ce contexte, l'industrie chimique doit développer des méthodes de production de composés chimiques compétitives, plus sûres et plus éco-compatibles. Aussi, les réactions d'oxydation qui sont parmi les réactions les plus nombreuses et les plus utiles mises en jeu dans les procédés industriels pour la production d'intermédiaires clés de l'industrie chimique sont souvent les plus dangereuses. En effet ces réactions mettent en jeu un carburant, un comburant et de l'énergie. Il est donc primordial de développer des méthodes alternatives qui permettront de réduire leur dangerosité, leur impact environnemental tout en se conformant aux réglementations drastiques qui se mettent en place actuellement en Europe et dans le reste du monde. Ce travail aura pour objectif de développer un procédé sûr, économiquement et écologiquement viable pour l'oxydation d'alcools et d'aldéhydes.

**METHODOLOGIE** - Dans ce projet, nous nous proposons de développer des conditions d'oxydation d'alcools et d'aldéhydes à la fois économiquement compétitives mais aussi plus éco-compatibles en nous appuyant sur l'utilisation de systèmes catalytiques peu toxiques, d'oxydant bénins et en privilégiant les méthodes d'activation non conventionnelle. En effet, le contrôle des réactions d'oxydation représente aujourd'hui un enjeu essentiel du point de vue de la production d'intermédiaires clés pour l'industrie chimique. Les voies de synthèse actuellement mises en jeu à l'échelle industrielle sont peu sélectives et nécessitent souvent l'utilisation de quantités stœchiométriques de catalyseurs toxiques, de solvants organiques volatils ; elles sont génératrices d'importantes quantités de déchets et sont impliquées dans des procédés consommateurs d'énergie. Dans le contexte actuel du développement durable, l'industrie chimique, souvent montrée du doigt par les institutions et le grand public pour son impact négatif sur l'Homme et l'environnement, doit développer des conditions d'oxydation à la fois compétitives mais aussi plus éco-compatibles. L'oxygène moléculaire présente de nombreux avantages par rapport aux autres oxydants. Il est facilement disponible à un faible coût et les réactions qui le mettent en jeu sont économes en atome. Néanmoins, l'oxydation d'alcools et d'aldéhydes par de l'oxygène moléculaire est encore peu développée du fait du nombre limité de catalyseurs disponibles pour son activation directe et de leur caractères rare et onéreux<sup>1,2,3</sup>. D'autre part, du fait de sa très faible solubilité dans

les liquides de nombreux procédés décrits dans la littérature ou utilisés commercialement pour l'oxydation la vitesse de la réaction est limitée par le transfert d'oxygène<sup>4</sup>.

Il s'agira de développer des catalyseurs plus éco-compatibles tels que des polyoxométallates (POMs) de Fe ou de Cu<sup>5</sup>, et de s'affranchir du problème lié au transfert d'oxygène grâce à l'utilisation dans un montage en flux continu d'ultrasons. En effet, lors d'une réaction d'oxydation aérobie, l'oxygène est introduit dans le liquide sous forme de bulles d'air. La réaction d'oxydation a lieu dans la phase liquide. Malheureusement, le transfert de l'oxygène n'est malheureusement pas suffisant à cause de sa faible solubilité dans les solvants communément utilisés<sup>6</sup>. Une solution consiste à remplacer l'air par de l'oxygène moléculaire. Mais dans un réacteur conventionnel la pression partielle d'oxygène doit être maintenue en dessous d'une limite de sécurité pratique de 5% afin d'éviter la formation de mélanges de gaz inflammables<sup>7</sup>. Dans ce contexte, la chimie en flux continu offre la possibilité de mettre en jeu en toute sécurité, des procédés extrêmement réactifs tels que les réactions d'oxydation<sup>8</sup>, et en particulier d'alcools et d'aldéhydes par l'oxygène pur sous pression<sup>9</sup>. De plus, les procédés gaz-liquide en flux continu offrent l'avantage de grandes surfaces interfaciales bien définies, permettent un mélange rapide et des échanges thermiques efficaces et rapides, et présentent des limitations de transfert de masse réduites. Parmi les différents modes d'écoulements, les écoulements de Taylor se sont montrés particulièrement efficaces en termes de transfert de masse et de chaleur<sup>10</sup>. Mais le transfert de masse peut être encore amélioré en diminuant la taille des bulles de gaz<sup>11</sup> dans le liquide notamment grâce aux effets physiques de microémulsion d'ultrasons de puissance basse fréquence<sup>12</sup>. En effet, les petites gouttelettes représentent un cas intermédiaire de solvation partielle et permettent une accélération substantielle de la vitesse par rapport à celle observée pour la réaction en solution<sup>11</sup>.



**Fig. 1 :** Comparaison de l'énergie d'une réaction ionique avec un réactif neutre en lorsque les espèces sont en phase liquide, en petites gouttelettes et en phase gaz<sup>11</sup>.

Dans ce travail un montage permettant le couplage des réactions en flux continu et la technologie d'activation ultrasons sera mis au point pour l'oxydation d'alcools et d'aldéhydes en utilisant l'oxygène moléculaire comme oxydant. Les protocoles de synthèse seront améliorés au regard des principes de la chimie verte et évalués par des indicateurs spécifiques. Des catalyseurs basés sur des métaux de transitions non-précieux<sup>5,13</sup> faiblement toxiques seront utilisés et les mécanismes des réactions d'oxydation seront étudiés.

**COMPETENCES & MOYENS MIS EN ŒUVRE** - Au cours de son travail de thèse, le Doctorant bénéficiera des compétences scientifiques du laboratoire d'accueil qui vont de la catalyse

organique (réactions oxydation) à la chimie verte (utilisation de solvants verts, utilisation des ultrasons...), en passant par la mécanique (mis en place d'une prototype). De part la collaboration avec le laboratoire LGPC, le candidat pourra bénéficier des compétences du LGPC pour l'utilisation réacteur en flux continu. Le travail commun des deux équipes sera facile puisque deux directeurs de thèse collaborent depuis de nombreuses années<sup>14</sup>. L'expérience acquise au cours de ce travail bénéficiera sans nul doute au nouveau Doctorant (réunions régulières, visio-conférences, logistique...). Le comité de thèse se réunira régulièrement avec le doctorant et les directeurs et co-encadrants de thèse pour suivre l'avancée des travaux et en donner un regard d'experts extérieurs.

**COLLABORATION DANS LE CONTEXTE REGIONAL** - Le projet sera réalisé au LCME de l'Université de Savoie et au LGPC de l'Université Claude Bernard Lyon 1. L'étudiant(e) sera amené(e) à travailler sur les deux sites en fonction des besoins du projet. Le LCME possède un parc de matériels ultrasons pour la synthèse organique assez unique dont l'étudiant(e) pourra bénéficier. Le LGPC dispose de tout l'équipement nécessaire pour développer des réactions en flux continu.

**PERTINENCE DU PROJET AU REGARD DES PRIORITES REGIONALES** - Les résultats de ce travail seront publiés dans des revues scientifiques internationales à comité de lecture et présentés lors de congrès internationaux. Et lorsqu'ils répondront aux critères requis ils feront l'objet de dépôt de brevet.

La Vallée de la Chimie est aujourd'hui résolument entrée dans le 21<sup>ème</sup> siècle et tournée vers l'avenir! Il suffit de regarder le travail réalisé sur l'agenda 21 par les acteurs du territoire et les partenaires locaux pour comprendre que tous sont mobilisés afin de concrétiser un projet de développement durable ; et notre projet de thèse est en parfaite adéquation avec cette démarche. Il s'inscrit pleinement dans la mutation et la dynamisation de la Vallée de la Chimie dont la volonté est d'en faire une référence européenne en matière de « cleantech ».

**ENVIRONNEMENT SCIENTIFIQUE** - Le LCME et le LGPC collaboreront étroitement et avec le même degré d'implication afin que la thèse soit menée à bien. Un comité de thèse sera mis en place et suivra le doctorant et le déroulement des travaux.

**6. CANDIDAT RECHERCHE** : Détailler en quelques lignes vos besoins et les qualités du candidat recherché...

- 1- Le cœur de la thèse sera centré sur la catalyse organométallique
  - le candidat devra avoir de solides bases en chimie organique
- 2- Le candidat aura pour mission de mettre au point des réactions d'oxydation en flux continu
  - des connaissances en catalyse et en cinétique sont souhaitées mais pas indispensables
- 3- Le sujet proposé sera mené dans le cadre d'une collaboration entre le LCME de l'Université de Savoie, et le LGPC de l'UCB Lyon 1.
  - Le candidat sera amené à se déplacer sur les sites des collaborateurs. Outre la mobilité géographique, de bonnes qualités relationnelles sont indispensables. En plus des compétences scientifiques requises, le candidat devra avoir une bonne aptitude rédactionnelle.

Diplômé(e) d'un Master 2 de chimie (spécialité chimie organique fine, chimie verte ou génie des procédés catalytiques) ou/et d'un diplôme d'ingénieur chimiste (spécialité chimie organique ou catalyse)

**7. FINANCEMENT DE LA THESE** : Le contrat doctoral fixe une rémunération minimale, indexée sur l'évolution des rémunérations de la fonction publique : depuis le 1er février 2017, elle s'élève à **1768,55 euros bruts mensuels** pour une activité de recherche seule. Un avenant attributif d'une mission complémentaire d'enseignement est possible pour une durée de 2 ans. Sous réserve de la publication de l'arrêté fixant le taux de rémunération des heures complémentaires, la rémunération mensuelle sera de 220, 80 euros bruts pour 64 heures ETD par année universitaire.

**8. CONTACT :**

Nom prénom : DRAYE Micheline et Alain Favre-Réguillon

Tél : 04 79 75 88 59 et 04 72 43 17 63

Email : [micheline.draye@univ-smb.fr](mailto:micheline.draye@univ-smb.fr) et [afr@lgpc.cpe.fr](mailto:afr@lgpc.cpe.fr)

<sup>1</sup> M. Besson, P. Gallezot, *Catal. Today* **2000**, 57, 127-141.

<sup>2</sup> S. S. Sathl, *Science* **2005**, 309, 1824-1826

<sup>3</sup> M. Yoshida, Y. Katagiri, W.-B. Zhu, K. Shishido, *Org. Biomol. Chem.* **2009**, 7, 4062-4066

<sup>4</sup> K. Sato, M. Hyodo, J. Takagi, M. Aoki, R. Noyori, *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 1439-1442; L. Vanoye, A. Aloui, M. Pablos, R. Philippe, A. Percheron, A. Favre-Réguillon, C. de Bellefon, *Org. Lett.* **2013**, 15, 5978-5981

<sup>5</sup> H. Yu, S. Ru, G. Dai, Y. Zhai, H. Lin, S. Han, Y. Wei, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 1-6

<sup>6</sup> R. Battino, T. R. Rettich, T. Tominaga, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1983**, 12, 163-178

<sup>7</sup> J.-R. Chen, S.-K. Chen, *Loos Prevent. Proc.* **2005**, 18, 97-106

<sup>8</sup> B. Pieber, C.-O. Kappe, *Green Chem.* **2013**, 15, 320-324

<sup>9</sup> C. Liebner, J. Fischer, S. Heinrich, T. Lange, H. Heironymus, E. Klemm, *Process. Saf. Environ. Prot.* **2012**, 90, 77-82

<sup>10</sup> P. Sobiechuk, J. Aubin, R. Pohorecki, *Chem. Eng. Technol.* **2012**, 35, 1346-1358

<sup>11</sup> X. Yan, R. M. Bain, R. G. Cooks, *Angew. Chem. Inter. Ed.* **2016**, 55, 12960-12972

<sup>12</sup> M. Draye, J. Estager, E. Naffrechoux, J.-M. Lévêque, *Organique Sonochemistry in : Ultrasound and Microwaves: Recent Advances in Organic Chemistry* **2012**, 1-34, Ed. Jean Pierre Bazureau and Micheline Draye, Research Signpost, ISBN: 978-81-7895-532-2

<sup>13</sup> L. Vanoye, M. Pablos, C. De Bellefon, A. Favre-Réguillon, *Adv. Synth. Catal.* **2015**, 357, 739-746

<sup>14</sup> A. Favre-Réguillon, D. Murat, G. Cote, M. Draye, *J. Chem. Technol. Biotech.* **2012**, 87, 1497-1501; A. Favre-Réguillon, D. Murat, M. Draye, *Sep. Sci. Technol.* **2011**, 46, 1-5; A. Favre-Réguillon, G. LeBuzit, D. Murat, J. Foos, C. Mansour, M. Draye, *Water Research*, **2008**, 42, 1160-1166; M. Draye, A. Favre-Réguillon, G. LeBuzit, S. Thomas, A. Guy, G. Cote, J. Foos, *Sep. Sci. Technol.* **2005**, 40, 611-622