



Institut des Sciences Chimiques de Rennes

Equipe de recherche

Organométalliques: Matériaux & Catalyse



Thèse en catalyse homogène – Octobre 2023

## Synthèse Durable de $\gamma$ -valerolactone

**Mots-clés:** catalyse homogène; acide lévulinique;  $\gamma$ -valerolactone; nanofiltration; procédés durables

### Contexte et projet

La  $\gamma$ -valérolactone est un composé chimique aux applications multiples,<sup>1</sup> qui peut être obtenu par réduction de l'acide lévulinique, un composé biosourcé issu de carbohydrates.<sup>2</sup> Les catalyseurs homogènes les plus efficaces pour cette réaction sont des catalyseurs au ruthénium ou à l'iridium relativement coûteux. Il est donc nécessaire de pouvoir assurer une utilisation continue de ces catalyseurs ou de les séparer du milieu réactionnel afin de pouvoir les réutiliser. Les procédés de nanofiltration ont le potentiel de relever ce défi.<sup>3</sup>

Le projet vise à mettre en œuvre la réduction de l'acide lévulinique dans un réacteur à membrane permettant d'effectuer simultanément la réduction de l'acide lévulinique tout en séparant le catalyseur de la  $\gamma$ -valérolactone, le produit de la réaction. Le projet portera sur la synthèse de catalyseurs organométalliques à base de métaux de transition nobles et non nobles et leur évaluation dans la réduction de l'acide lévulinique par transfert d'hydrogène en utilisant notamment l'acide formique comme donneur d'hydrogène. La rétention des catalyseurs par nanofiltration sera étudiée et la structure du catalyseur sera ajustée pour optimiser sa rétention. Outre la rétention du catalyseur organométallique, il sera nécessaire de développer des conditions (nature de la membrane, solvant, température, pression) permettant la séparation de l'acide lévulinique et de la  $\gamma$ -valérolactone, dont les propriétés physicochimiques sont très différentes (polarité, liaisons hydrogène, etc.). L'élimination continue de la  $\gamma$ -valérolactone évitera la désactivation du catalyseur due à l'augmentation de la concentration du produit de la réaction dans le milieu réactionnel. Les procédés de nanofiltration nécessitent l'application d'une pression pour réaliser la séparation. Cette pression est normalement appliquée au moyen d'une pompe HPLC. Nous envisageons d'utiliser l'acide formique comme donneur d'hydrogène pour la réduction de l'acide lévulinique,<sup>4</sup> ce qui entraîne une augmentation de pression due à la génération d'hydrogène et de dioxyde de carbone. La pression générée contribuera partiellement ou totalement à la pression nécessaire au processus de nanofiltration, réduisant ainsi le coût énergétique du processus.

### Présentation des équipes de l' ISCR impliquées dans ce projet.

L'équipe Organométalliques: Matériaux & Catalyses (OMC), est composée de 43 chercheurs, professeurs et maîtres de conférences, 14 ingénieurs et techniciens. Elle rassemble une expertise unique dans le domaine de la chimie organométallique et de la chimie de coordination pour des développements innovants en catalyse homogène, chimie verte et matériaux moléculaires. L'équipe possède notamment

une forte expertise en catalyse homogène utilisant des catalyseurs organométalliques, en valorisation de la biomasse et en procédés verts.

Le projet sera mené en collaboration avec l'équipe Chimie et Ingénierie des procédés (CIP) de l'ISCR. L'équipe CIP est composée de 25 membres. Parmi les axes de recherche développés, l'équipe CIP est impliquée dans la séparation par des procédés membranaires pour la récupération et/ou le recyclage de composés à haute valeur ajoutée comme les catalyseurs ou les composés clés dans l'industrie chimique et alimentaire.

OMC (C. Fischmeister) et CIP (M. Rabiller-Baudry, T. Renouard) collaborent depuis de nombreuses années dans le domaine de la nanofiltration des catalyseurs organométalliques.<sup>5</sup>

### **Profil du candidat**

Le/la candidat(e) sera titulaire d'un M2 ou d'un diplôme équivalent en chimie moléculaire avec une expérience pratique en synthèse moléculaire sous atmosphère inerte. Une expertise en catalyse homogène sera appréciée. Une expérience dans le domaine de la nanofiltration n'est pas obligatoire mais une connaissance théorique serait un plus. Une connaissance des techniques analytiques, en particulier de la RMN, de la chromatographie en phase gazeuse et en UV est attendue. L'enthousiasme, l'autonomie, la curiosité scientifique et la capacité à communiquer sont des qualités requises.

**Financement** : Les 3 années de thèse seront financées par **ANR-France 2030 PEPR SPLEEN-ECOCHÉM.**

**Lieu de la thèse**: Université de Rennes, Campus de Beaulieu, Rennes.

**Contact**: Cedric Fischmeister, [cedric.fischmeister@univ-rennes.fr](mailto:cedric.fischmeister@univ-rennes.fr)

---

<sup>1</sup> P. W. Miller & coll., *ChemSusChem*, **2016**, 9, 2037; M.-A. Titirici & coll., *ChemSusChem*, **2016**, 9, 562

<sup>2</sup> Y. Fu & coll., *Green Chem.*, **2017**, 19, 5527; T. Mu & coll., *Green Chem.*, **2018**, 20, 4391.

<sup>3</sup> A. G. Livingston, *Chem. Rev.*, **2014**, 114, 10735.

<sup>4</sup> C. Fischmeister & coll., *Organometallics*, **2017**, 36, 708; *Organometallics*, **2017**, 36, 3152.

<sup>5</sup> M. Rabiller-Baudry, C. Fischmeister & coll., *ChemSusChem*, **2008**, 1, 927; *Catal. Today*, **2010**, 156, 268; *ChemPlusChem*, **2013**, 78, 728.