



Réunion de démarrage – LENS
ANR P2N 2011
Projet CYCLOMAT

**MATériaux carbonés méso-structurés utilisant des précurseurs
CYCLOdextrines pour l'oxydation catalytique du HMF**

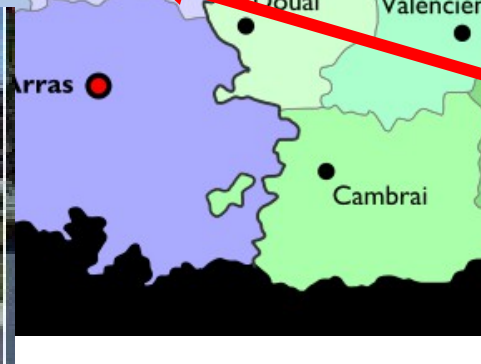
UCCS UMR 8181

IRCELYON, Villeurbanne

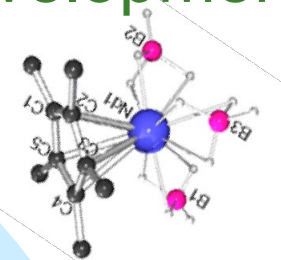
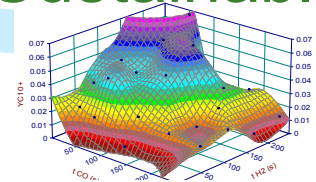
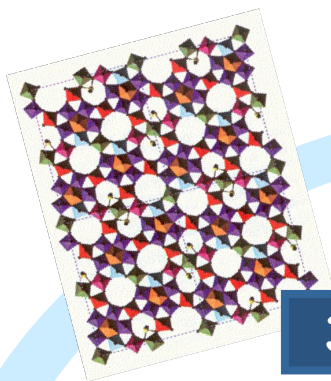
<http://www.uccs.univ-artois.fr>



- 1. Rappels du projet : objectifs, contenu et participants**
- 2. Programmation des tâches**
- 3. Modalités de suivi du projet par l'Agence Nationale de la Recherche (Resp. ANR, Julien Haccoun)**
- 4. Accord Consortium**
- 5. Avancement du projet : Présentation des 1ers résultats (UCCS Artois. Doctorant ANR Grégory Péru)**
- 6. Présentation de la réaction d'oxydation du HMF (IRCELYON)**
- 7. Planning des prochaines réunions**



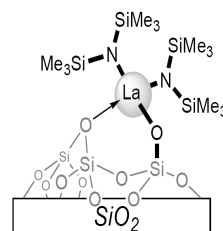
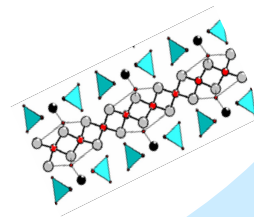
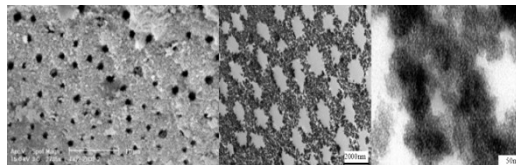
UCCS : Research and teaching activities centered on Energy and Sustainable Development



3 research sections

HETEROGENEOUS CATALYSIS

ORGANO METALLIC CATALYSIS



SOLID-STATE CHEMISTRY

13 research groups:



HETEROGENEOUS CATALYSIS

ENERGY
ENVIRONNEMENT
BIOMASS
VALORISATION
MODELISATION &
SPECTROSCOPY

SOLID-STATE CHEMISTRY

NEW OXYDES
OXYGEN CONDUCTING
MATERIALS
SOLID-STATE
CHEMISTRY OF
NUCLEAR MATERIALS
GLASSES AND SOLID-
STATE NMR
NANOMATERIALS &
PHOTONICS

ORGANO METALLIC CATALYSIS

ENANTIOSELECTIVE
CATALYSIS
VEGETAL CHEMISTRY
AND CATALYSIS
**SUPRAMOLECULAR
CATALYSIS**
POLYMERISATION

Fiche signalétique

Acronyme	CYCLOMAT		
Titre du projet	MATériaux carbonés méso-structurés utilisant des précurseurs CYCLOdextrines pour l'oxydation catalytique du HMF.		
Proposal title	Meso-structured carbon MATerials based on CYCLOdextrins precursors for the catalytic oxidation of HMF		
Axe(s) thématique(s)	<input checked="" type="checkbox"/> 1 <input type="checkbox"/> 2 <input type="checkbox"/> 3 <input type="checkbox"/> 4 <input type="checkbox"/> 5 Synthèse et fabrication de nanomatériaux et chimie en milieu confiné		
Type de recherche	<input checked="" type="checkbox"/> Recherche Fondamentale <input type="checkbox"/> Recherche Industrielle / Industrial Research <input type="checkbox"/> Développement Expérimental : Experimental Development		
Coopération internationale (si applicable)	Le projet propose une coopération internationale <input type="checkbox"/> avec un ou des pays spécifiquement mentionnés dans l'appel à projets <input type="checkbox"/> autres pays		
Aide totale	316056 € 15486 € (Axelera + Maud)	Durée du projet	36 mois
	▶ 331542 €		
	Date de début	01/10/2011	
	Date de fin	30/09/2014	

□ Partenaires

▶ Unité de Catalyse et de Chimie du Solide

UCCS - UMR CNRS 8181

Lens : Equipe Catalyse Supramoléculaire (Pr. E. Monflier)

▶ Institut sur la Recherche en Catalyse et Environnement de Lyon IRCELYON -

UMR CNRS 5256

Equipe BIOVERT (Dr. C. Pinel)

□ Coordination

Anne Ponchel

Université d'Artois, Faculté des Sciences Jean Perrin

UCCS - UMR CNRS 8181, Rue Jean Souvraz SP 18

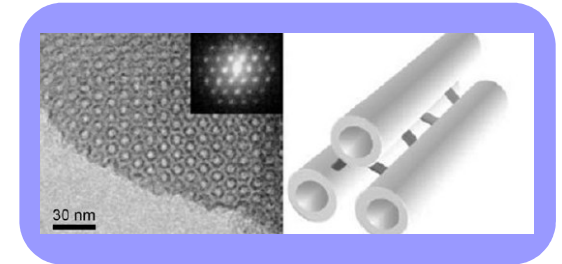
62307 LENS, FRANCE

Tel : 03 21 79 17 54 (Lens) / 03 21 63 23 26 (IUT)

Email: anne.ponchel@univ-artois.fr

□ Matériaux poreux carbonés nano-structurés

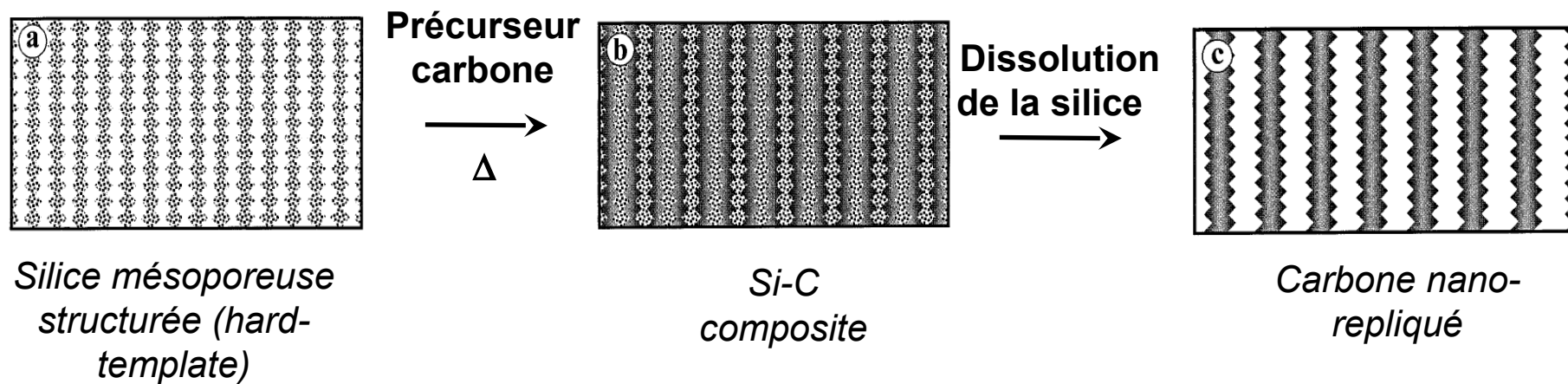
- Aires spécifiques élevées
- Volumes poreux importants
- Distributions poreuses étroites et régulières Narrow
- Absence d'impuretés
- Contrôle de la balance hydrophobe/hydrophyle



□ Potentiels reconnus pour de nombreuses applications

- Stockage de l'énergie • Senseurs •
- Separation • Catalyse

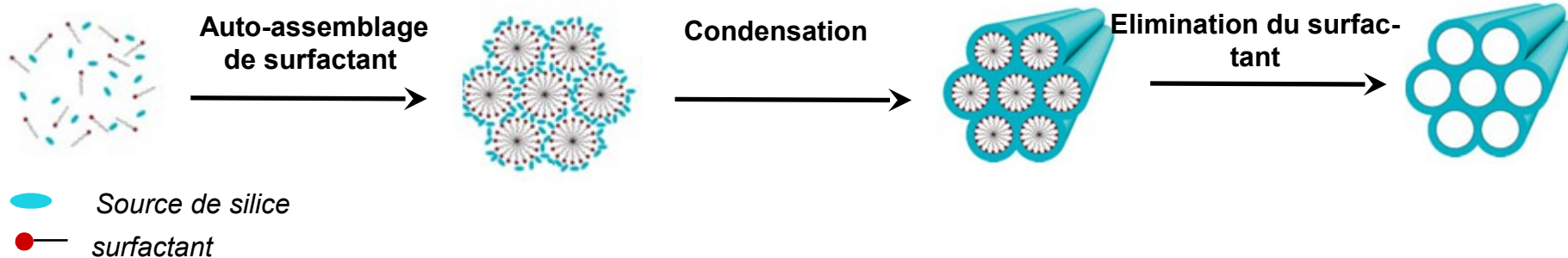
□ Préparation de carbones mésoporeux (MCs) en partant de matériaux templates porogènes inorganiques (ex. silice)



□ Avantages

- ▶ **Reproduction de la structure du template inorganique**
- ▶ **Disponibilité d'une grande gamme de templates inorganiques avec différentes structures poreuses (méthodes sol-gel ou soft-template)**

Formation de silices mésoporeuses sacrificielles

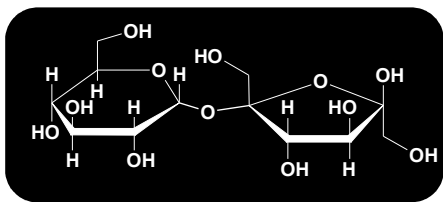


Material	Source de silice	Surfactant	Conditions réactionnel	Milieu	Pore
MCM-41	Fumed Silica	Alkyltriméthylammonium halides	Synthèse hydrothermale	Basique	2D
MCM-48	TEOS	Alkyltriméthylammonium halides	Synthèse hydrothermale	Basique	3D
SBA-15	TEOS	P123 : poly(alkylene oxide) triblock copolymère	Synthèse hydrothermale	Acide	2D

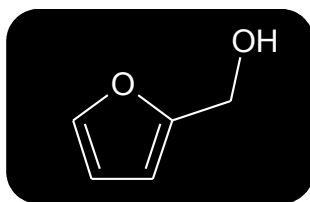
SBA-15 : Matériau structurant avec des pores cylindriques ordonnés interconnectés par des micropores

□ Le design des carbones mesoporeux dépend aussi de la **structure moléculaire** du précurseur carboné.

● Sucrose



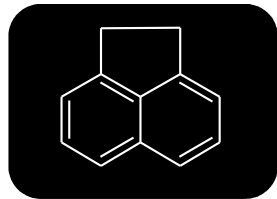
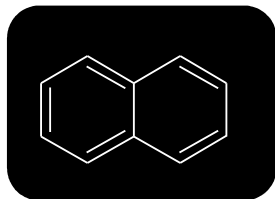
● Alcool furfurylique



MCs avec possibilité de former une microporosité additionnelles dans les murs

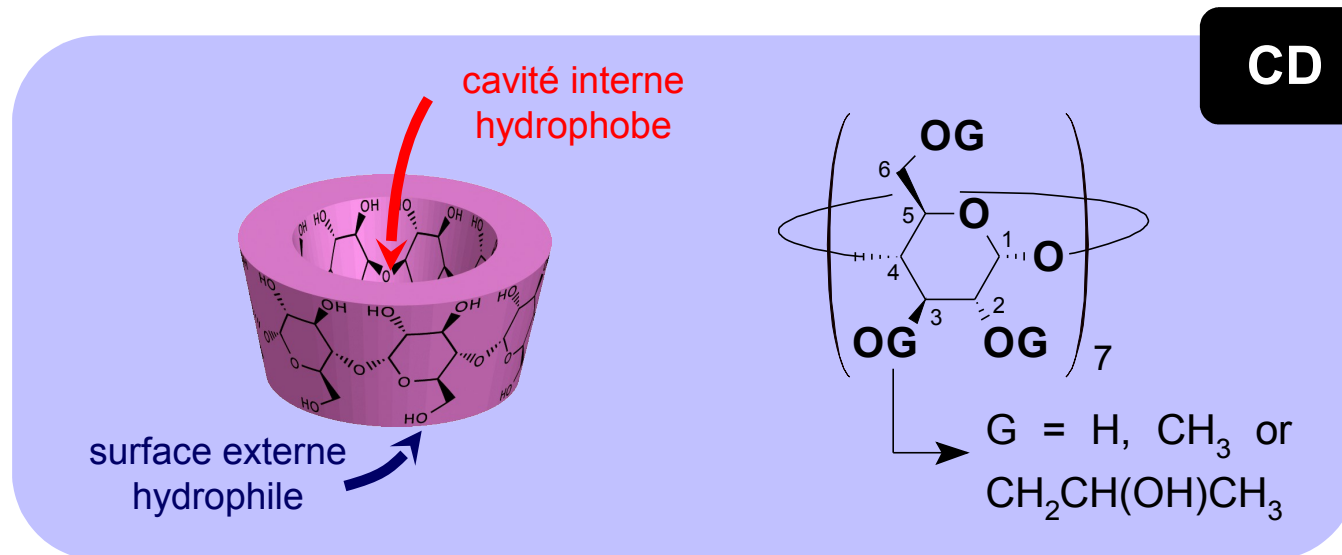
R. Ryoo et al. Nature 2001, 412:,169.

● Composé polycycliques aromatiques



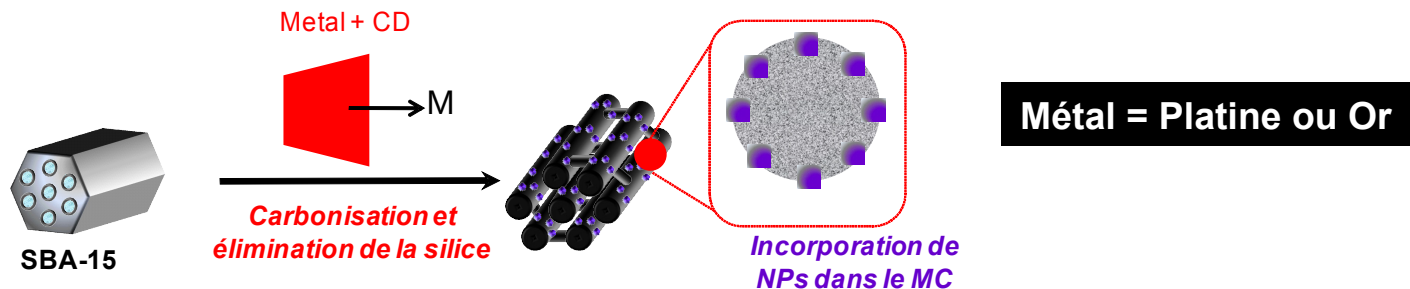
MCs avec un caractère graphitique plus prononcé

T. J. Pinnavaia et al. Langmuir 2004, 320, 5157.



- **Nombreux groupes hydroxyles réactifs**
- **Composé solubles dans l'eau**
- **Structures macrocycliques et rigides**
- **Capacités à former des complexes d'inclusion ou adduits supramoléculaires**

- **Synthétiser** des matériaux Métal-Carbone méso-structurés à partir de CDs comme :
 - Source de carbone
 - Agents de complexation de métaux pour stabiliser des nanoparticules métalliques (via des complexes de type hôte-invité ou adduit).



□ **Evaluer les performances** en Oxydation catalytiques du 5-hydroxy-2-methylfurfural (HMF) en dialdéhyde ou diacide correspondant.

□ **Comparer les performances** avec des catalyseurs contrôlés supportés préparés par dépôt de NPs ou par des méthodes conventionnelles

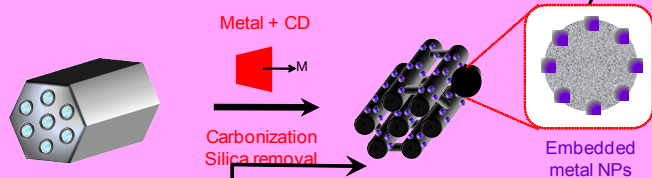
TACHE 1
- LENS

D

CM B

TACHE 2 - LENS

SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE CARBONES MÉSOPOREUX INCORPORANT DES NPS MÉTALLIQUES (CATALYSEURS OBTENUS PAR NANO-REPLICATION À PARTIR DE CYCLODEXTRINES)



TACHE 3 - LENS

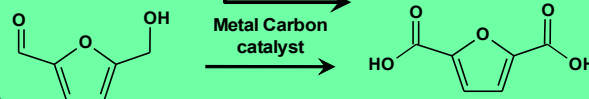
SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE CATALYSEURS CARBONES CONTRÔLÉS PAR IMPREGNATION DE NPS MÉTALLIQUES OU DE SELS MÉTALLIQUES STABILISÉS PAR DES CYCLODEXTRINES

TASK 4 IN LYON

SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE CATALYSEURS CONTRÔLÉS PRÉPARÉS PAR MÉTHODES CONVENTIONNELLES (SANS CYCLODEXTRINE)

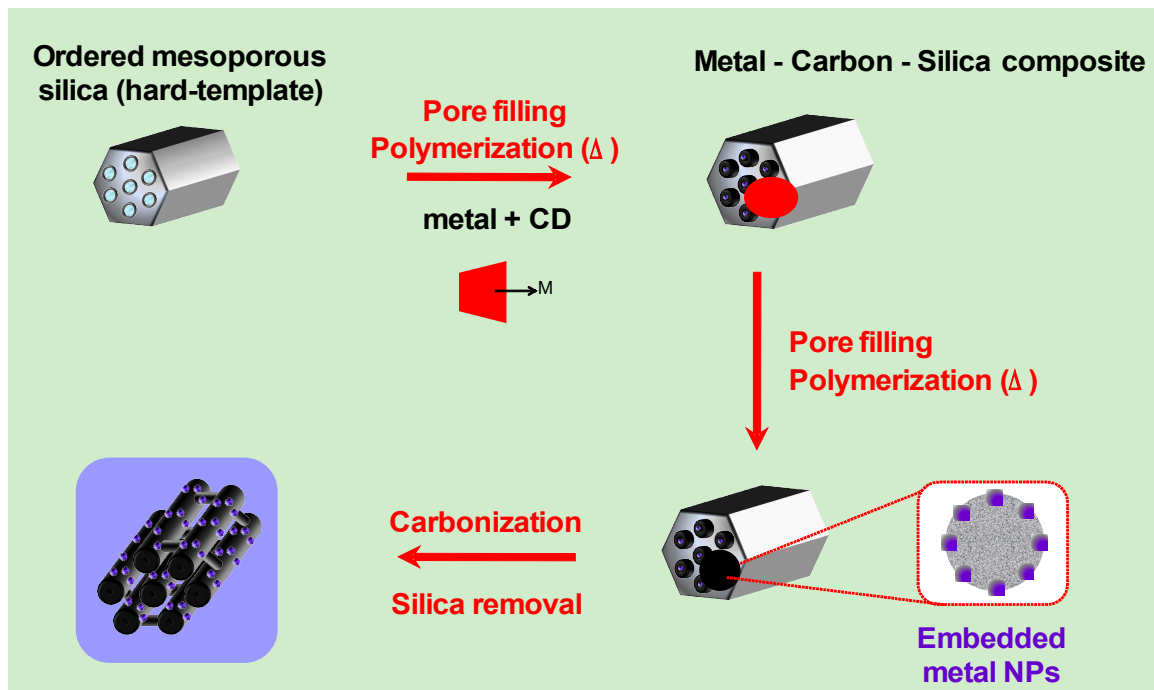
TACHE 5 - LYON

EVALUATION DES CATALYSEURS METAL-CARBONE EN OXYDATION CATALYTIQUE DU HMF EN PHASE AQUEUSE



Tache 2 : synthèse de catalyseurs carbonés mésoporeux nanorépliqués contenant des NPs métalliques incorporées

► **Responsable : Pr. Anne PONCHEL** - UCCS, UMR 8181 CNRS, Université d'Artois, Lens.

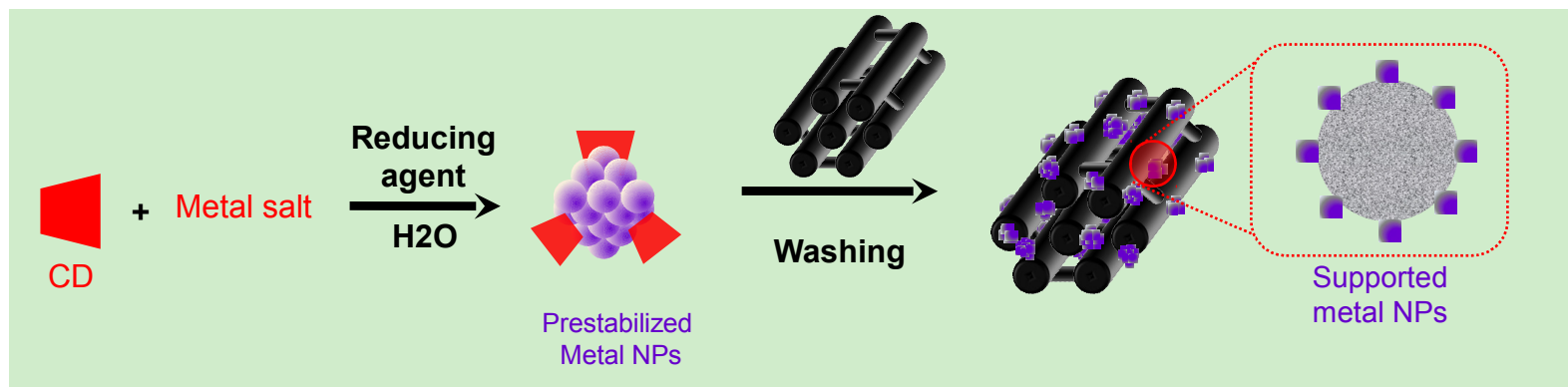


□ Méthodologie appliquée à des catalyseurs **Au@MC** ou **Pt@MC** à partir de sels commerciaux (HAuCl_4 or H_2PtCl_6) ou complexes $\{\text{Au}(\text{Acac})_2$ ou $\text{Pt}(\text{COD})\text{Cl}_2\}$.

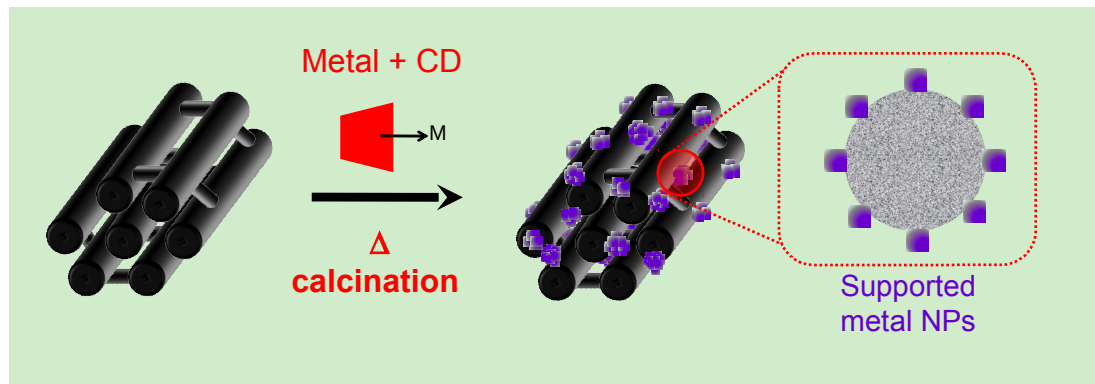
Tache 3 : synthèse de catalyseurs supportés contrôlés *via* des NPs ou sels métalliques stabilisés par des cyclodextrines

► **Responsable : Dr. Bastien LEGER** - UCCS, UMR 8181 CNRS, Université d'Artois, Lens.

□ **Approche n°1 : adsorption de de NPs pré-stabilisées par des CDs sur supports carbonés mésoporeux**



□ **Approche n°2** : imprégnation sur le support par une solution contenant le sel métallique et la cyclodextrine



Approches n°1 et n°2 appliquées :

- **Supports carbonés nano-répliqués (Tache 2)**
- **Supports références commerciaux (IRCELYON – Tache 4)**

Tache 4 : synthèse de catalyseurs supportés contrôlés par des méthodes conventionnelles (sans cyclodextrine)

► **Responsable : Dr. Michèle BESSON** - IRCELYON, CNRS 5256, Université Claude Bernard, Lyon

□ **Synthèse et caractérisation de catalyseurs Pt/C et Au/C : imprégnation ou par échange ionique**

- **supports commerciaux**

- **supports mésoporeux nanorépliqués**

□ **Effet du précurseur métallique**

□ **Effet du traitement chimique du support (fonctions oxygène)**

□ **Effet des conditions réactionnelles (pH, température)**

↪ **Obtenir la meilleure dispersion possible**

Tache 5 : évaluation des catalyseurs Metal-Carbone en oxydation du HMF en phase aqueuse

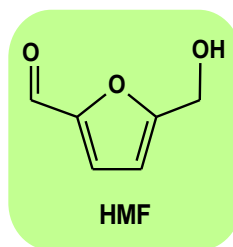
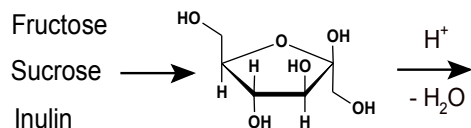
► **Responsable : Dr. Catherine PINEL** - IRCELYON, CNRS 5256, Université Claude Bernard, Lyon

□ Comparaison des différents catalyseurs préparés dans les Taches 2, 3 et 4

□ Reaction : oxydation sélective du 5-hydroxy-2-methylfural (HMF)

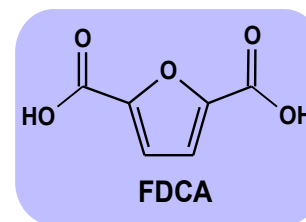
● **Intérêt stratégique : valorisation catalytique de ressources issues de la biomasse**

Carbohydrate feedstocks



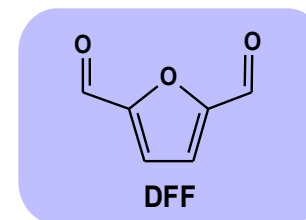
Platform molecule

air / O₂
metal catalyst



potential substitute of terephthalic acid

air / O₂
metal catalyst

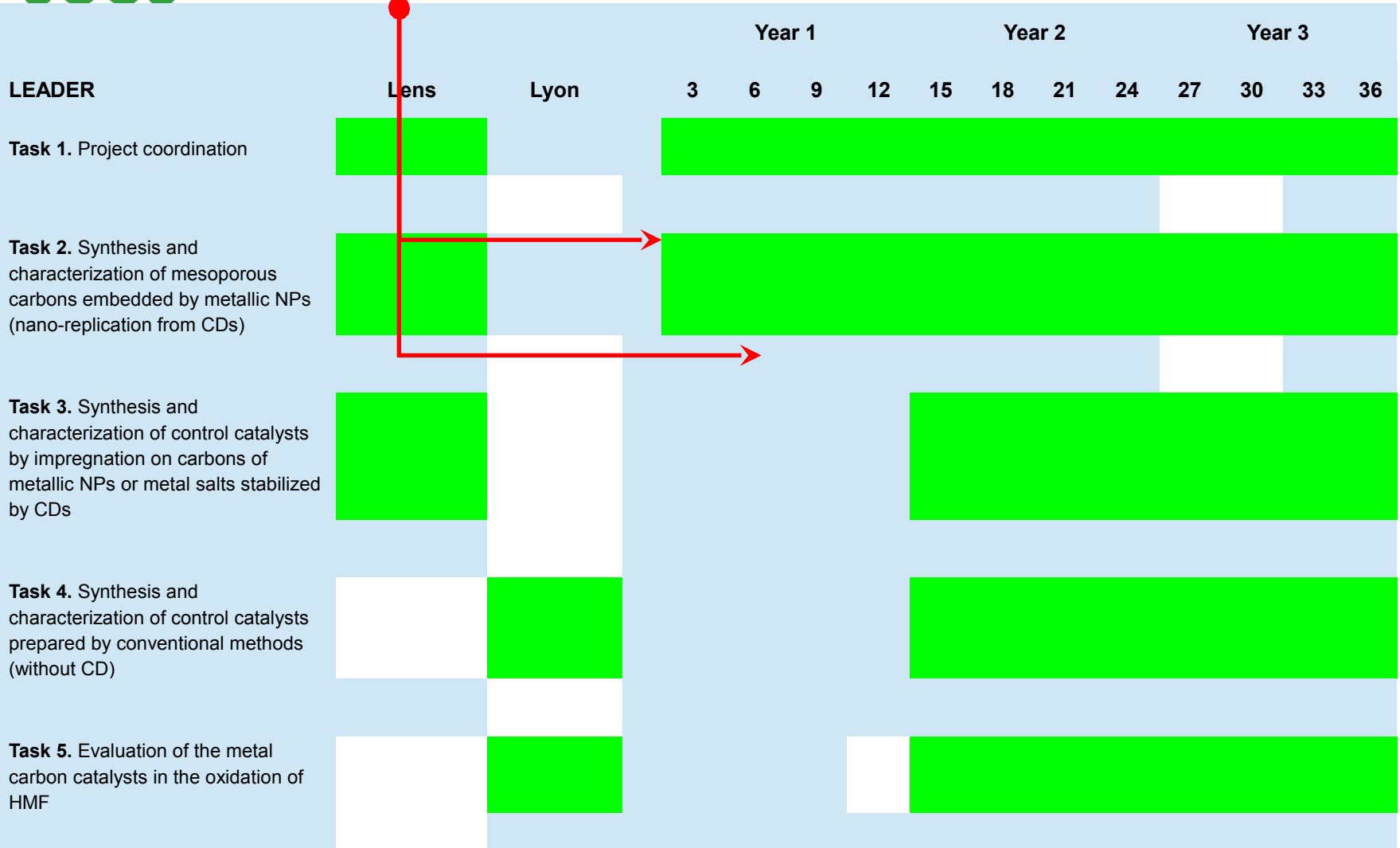


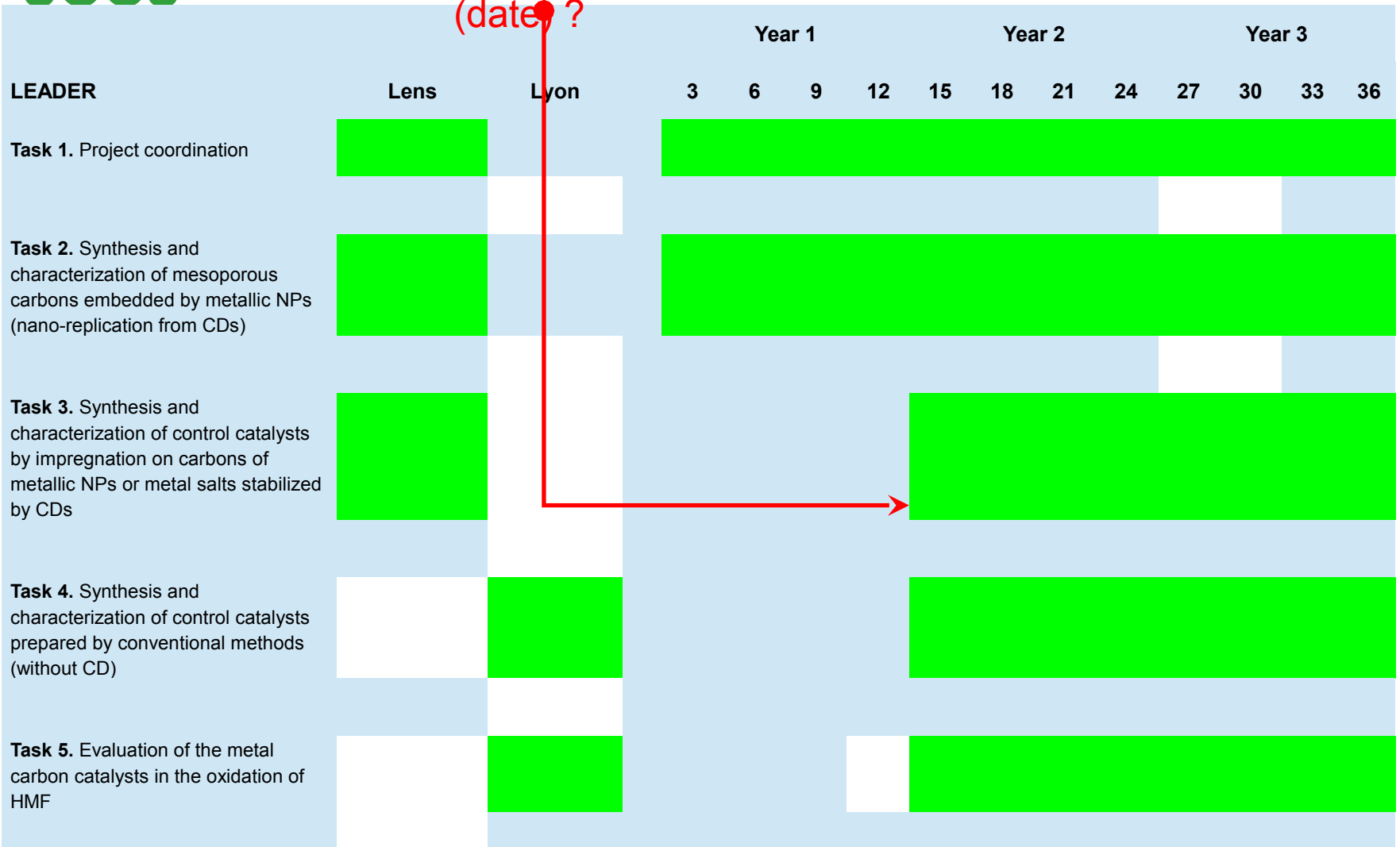
diamines and Schiff's bases

Catalyzed-bioproducts

PARTENAIRE 1 UCCS (Lens/Lille)	Nom	Prénom	Emploi actuel	Discipline	Personne.mois (54)	Rôle/ Responsabilité dans le projet
Coordinateur /Responsable	PONCHEL (Lens)	Anne	PR	Chimie	18	Coordination du projet. Synthèse de catalyseurs méso-structurés préparés au moyen de cyclodextrines et caractérisations
Autres membres équipes	MONFLIER (Lens)	Eric	PR	Chimie	9	Interactions metal/cyclodextrines, en milieu aqueux.
	LEGER (Lens)	Bastien	MCF	Chimie	12	Synthèses sur supports carbonés à partir de nanoparticules pré- stabilisées par des cyclodextrines.
	WYRWALSKI (Lens)	Frédéric	MCF	Chimie	9	Synthèses sur supports carbonés à partir de sels métalliques et cyclodextrines.
	LANCELOT (Lille)	Christine	MCF	Chimie	6	Caractérisation des catalyseurs par microscopie électronique
Intégration équipe au 01/09/2011	RIO	Sébastien	MCF	Chimie		Synthèse et caractérisations des matériaux carbonés

PARTENAIRE 2 IRCELYON (Lyon)	Nom	Prénom	Emploi actuel	Discipline	Personne.mois (22)	Rôle/Responsabilité dans le projet
Coordinateur/ Responsable	BESSON	Michèle	DR2	Chimie	5	Coordination du Pôle Lyonnais. Préparation des catalyseurs mono et bimétalliques. Caractérisations
Autres membres équipes	PINEL	Catherine	DR2	Chimie	3	Oxydation du HMF
	BOSSELET	Françoise	IE	Chimie	3	Caractérisation par XRD des catalyseurs
	GAILLARD	François	DR2	Chimie	3	Caractérisation par DTP des catalyseurs
	ETERNOT	Marion	IE	Chimie	6	Caractérisation des catalyseurs et analyse
	AUBERT	Guillaume	TCN	Chimie	2	Analyse et mise en œuvre réaction sous pression





© : Rapport d'avancement semestriel/ 6 month-progress report
 © : Rapport d'avancement semestriel + état des dépenses/ Progress report + expenses
 © : Rapport d'avancement semestriel
 © : Rapport de synthèse + récapitulatif des dépenses/ Final report + expenses summary



TABLEAU des LIVRABLES et des JALONS / Deliverables and milestones

Tâche/ Task	Intitulé et nature des livrables et des jalons/ <i>Title and substance of the deliverables and milestones</i>	Date de fourniture nombre de mois à compter de T0/ <i>Delivery date, in months starting from T0</i>	Partenaire responsable du livrable/jalon/ <i>Partner in charge of the deliverable/ milestone</i>
2. Synthesis and characterization of mesoporous carbons embedded by metallic NPs (nano-replication from CDs)			
	<ul style="list-style-type: none"> • First synthesis of Au@MC and Pt@MC with embedded NPs of platinum and gold (nano-replication from CDs). 	9	1- Ponchel A.
	<ul style="list-style-type: none"> • Optimization of the synthesis parameters: nature of the metal precursors, influence of the metal:CD ratio, influence of the organic source... 	18	1- Ponchel A.
	<ul style="list-style-type: none"> • Study of the interactions occurring between cyclodextrins and metal precursors in aqueous solution CDs prepared by incorporation metallic NPs using CDs. 	18	1- Monflier E.
	<ul style="list-style-type: none"> • Physicochemical characterization of the materials: TEM, SAXRD, N₂ sorption, Raman, XPS, TPD, CO or H₂ chemisorptions. 	24	1- Ponchel A.

TABLEAU des LIVRABLES et des JALONS / Deliverables and milestones

Tâche/ Task	Intitulé et nature des livrables et des jalons/ <i>Title and substance of the deliverables and milestones</i>	Date de fourniture nombre de mois à compter de T0/ <i>Delivery date, in months starting from T0</i>	Partenaire responsable du livrable/jalon/ <i>Partner in charge of the deliverable/milestone</i>
----------------	--	---	--

3. Synthesis and characterization of control catalysts by impregnation of metallic NPs or metal salts stabilized by CDs on carbons

• Synthesis of supported metallic NPs (platinum and gold) onto ordered mesoporous carbons and commercial carbons by impregnation of metal salts stabilized by cyclodextrin	24	1- B. Léger
• Study of the stabilization of metallic NPs of platinum and gold by chemical reduction of salts or complexes, using cyclodextrins as protective agents	24	1- F. Wyrwalski
• Synthesis by adsorption of the metal (platinum and gold) colloids pre-stabilized by cyclodextrins onto ordered mesoporous carbons and commercial carbons.	30	1- B. Léger
• Physicochemical characterization of the catalysts: TEM, SXRD, N ₂ sorption, Raman, XPS, TPD, CO or H ₂ chemisorptions.	36	1- A. Ponchel

TABLEAU des LIVRABLES et des JALONS / Deliverables and milestones

Tâche/ Task	Intitulé et nature des livrables et des jalons/ <i>Title and substance of the deliverables and milestones</i>	Date de fourniture nombre de mois à compter de T0/ <i>Delivery date, in months starting from T0</i>	Partenaire responsable du livrable/jalon/ <i>Partner in charge of the deliverable/milestone</i>
----------------	--	---	---

4. Synthesis and characterization of control catalysts prepared by conventional methods (without CD)

<ul style="list-style-type: none"> Synthesis of the control catalysts from metal salts onto commercial carbons or ordered mesoporous carbons 	24	2- M. Besson
<ul style="list-style-type: none"> Characterization of the metal carbon catalysts prepared by incorporation metallic NPs using CDs: TEM, WAXRD, SAXRD, N₂ sorption, Raman, XPS, TPD, CO or H₂ chemisorptions. 	36	2- M. Besson

TABLEAU des LIVRABLES et des JALONS / Deliverables and milestones

Tâche/ Task	Intitulé et nature des livrables et des jalons/ <i>Title and substance of the deliverables and milestones</i>	Date de fourniture nombre de mois à compter de T0/ <i>Delivery date, in months starting from T0</i>	Partenaire responsable du livrable/jalon/ <i>Partner in charge of the deliverable/milestone</i>
----------------	--	---	---

5. Evaluation of the metal carbon catalysts in the oxidation of HMF

<ul style="list-style-type: none"> HMF oxidation test development with monometallic catalysts and optimization of analysis procedure. 	18	2- C. Pinel
<ul style="list-style-type: none"> Optimization of the reaction conditions for achieving high selectivity in DFF and FDCA using control catalysts (prepared in the tasks 3 or 4). 	30	2- C. Pinel
<ul style="list-style-type: none"> Evaluation of the performances of the Au@MC and Pt@MC with embedded NPs of platinum and gold (nano-replication from CDs). Comparison study and recycling tests (prepared in Task 2) 	36	2- C. Pinel