



Réunion de démarrage – LENS  
ANR P2N 2011  
Projet CYCLOMAT

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

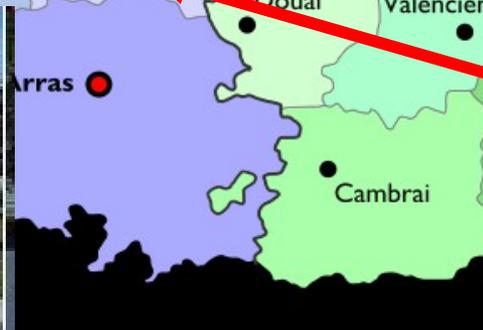
UCCS UMR 8181

IRCELYON, Villeurbanne

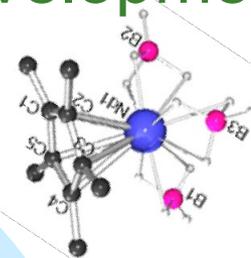
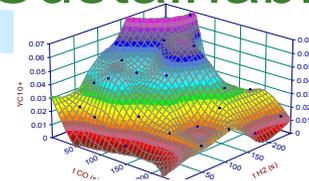
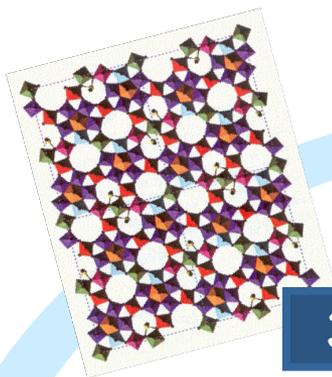
<http://www.uccs.univ-artois.fr>



- 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**



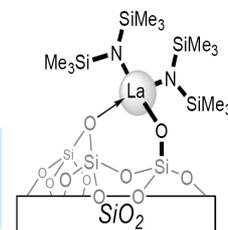
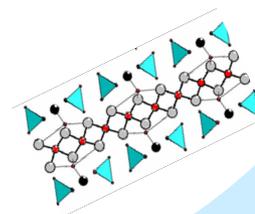
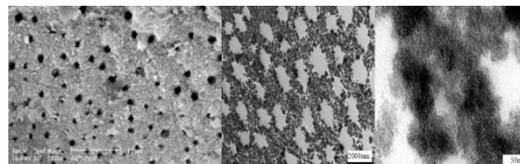
# UCCS : Research and teaching activities centered on Energy and Sustainable Development



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

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

## □ 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

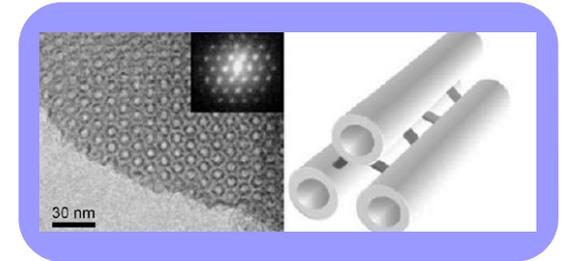
62307 LENS, FRANCE

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

Email: [anne.ponchel@univ-artois.fr](mailto:anne.ponchel@univ-artois.fr)

## □ Matériaux poreux carbonés nano-structurés

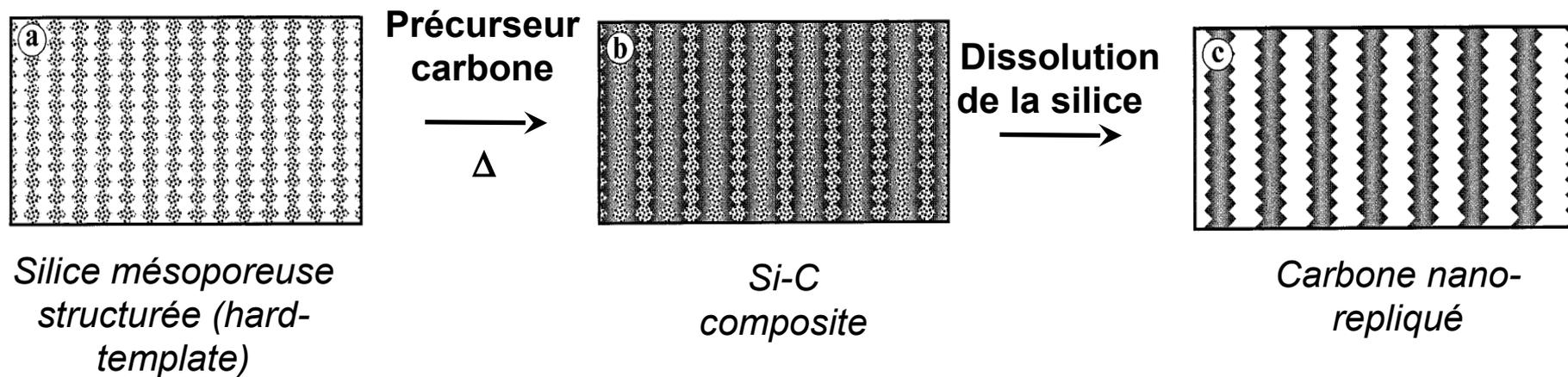
- Aires spécifiques élevées
- Volumes poreux importants
- Distributions poreuses étroites et régulières Narrow
- Absence d'impuretés
- Contrôle de la balance hydrophobe/hydrophyle



## □ Potentiels reconnus pour de nombreuses applications

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

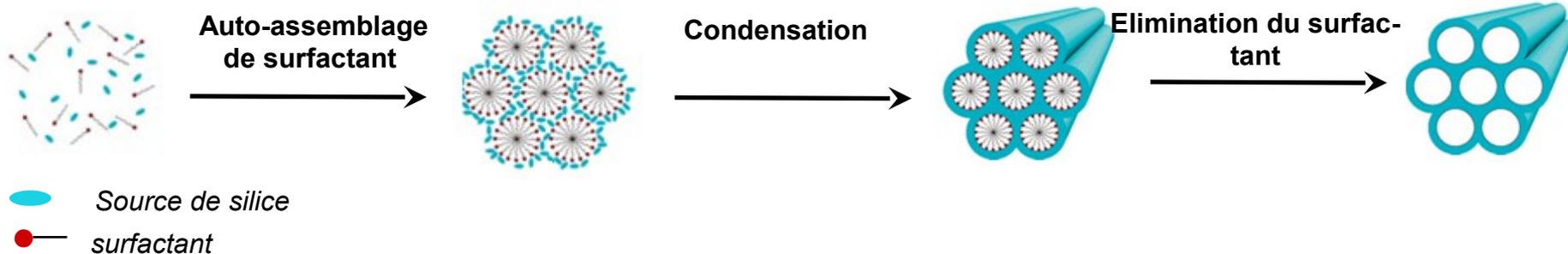
## □ Préparation de carbones mésoporeux (MCs) en partant de matériaux templates porogènes inorganiques (ex. silice)



## □ 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

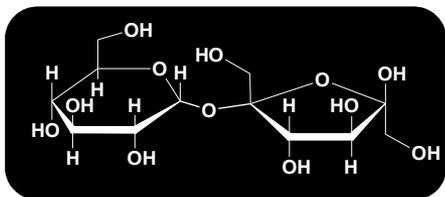


Material	Source de silice	Surfactant	Conditions réactionnel	Milieu	Pore
MCM-41	Fumed Silica	Alkyltriméthylammonium halides	Synthèse hydrothermale	Basique	2D
MCM-48	TEOS	Alkyltriméthylammonium halides	Synthèse hydrothermale	Basique	3D
<b>SBA-15</b>	TEOS	P123 : poly(alkylene oxide) triblock copolymère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

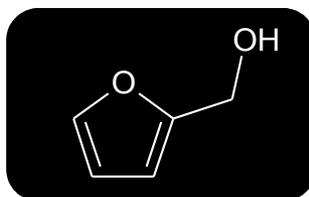
**SBA-15 : Matériau structurant avec des pores cylindriques ordonnés interconnectés par des micropores**

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

● Sucrose



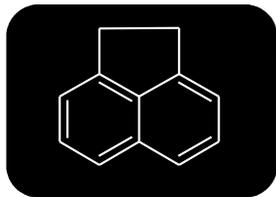
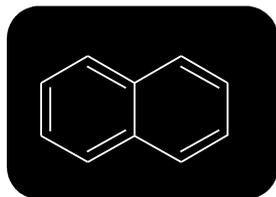
● Alcool furfurylique



MCs avec possibilité de former une microporosité additionnelles dans les murs

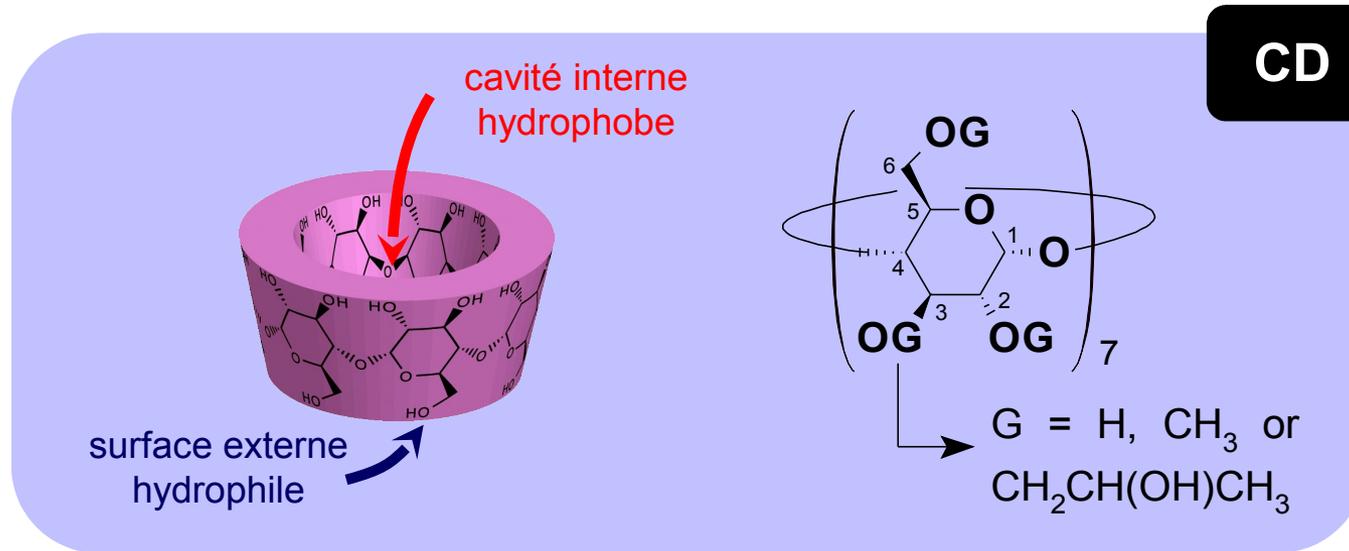
R. Ryoo et al. Nature 2001, 412:,169.

● Composé polycycliques aromatiques



MCs avec un caractère graphitique plus prononcé

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

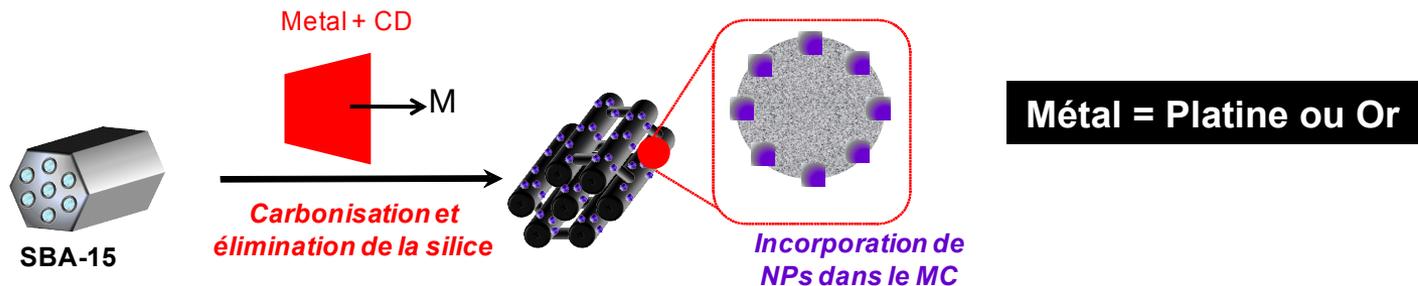


- **Nombreux groupes hydroxyles réactifs**
- **Composé solubles dans l'eau**
- **Structures macrocycliques et rigides**
- **Capacités à former des complexes d'inclusion ou adduits supramoléculaires**

□ **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

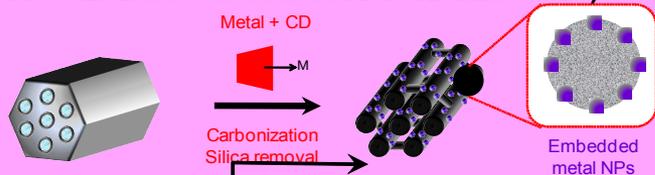
TACHE 1  
- LENS

D

CM  
B

## TACHE 2 - LENS

SYNTHESE ET CARACTERISATION DE CARBONES MESOPOREUX INCORPORANT DES NPS METALLIQUES (CATALYSEURS OBTENUS PAR NANO-REPLICATION A PARTIR DE CYCLODEXTRINES)



## TACHE 3 - LENS

SYNTHESE ET CARACTERISATION DE CATALYSEURS CARBONES CONTRÔLES PAR IMPREGNATION DE NPS METALLIQUES OU DE SELS METALLIQUES STABILISÉS PAR DES CYCLODEXTRINES

## TASK 4 IN LYON

SYNTHESE ET CARACTERISATION DE CATALYSEURS CONTRÔLES PREPARÉS PAR MÉTHODES CONVENTIONNELLES (SANS CYCLODEXTRINE)

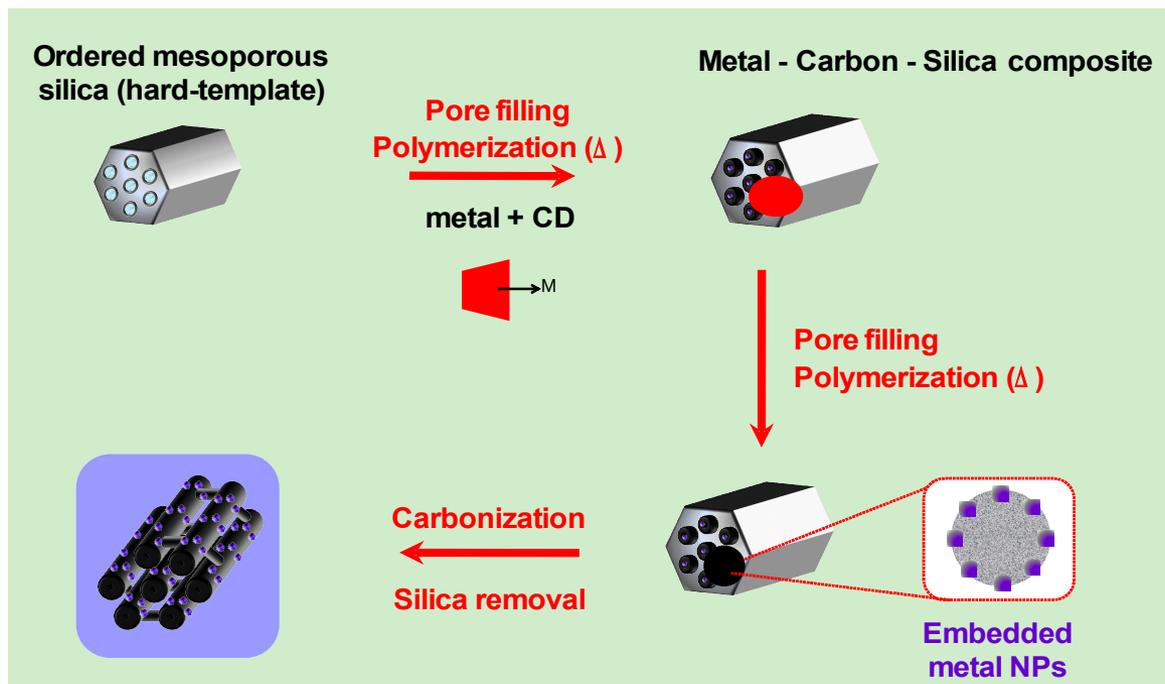
## TACHE 5 - LYON

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.

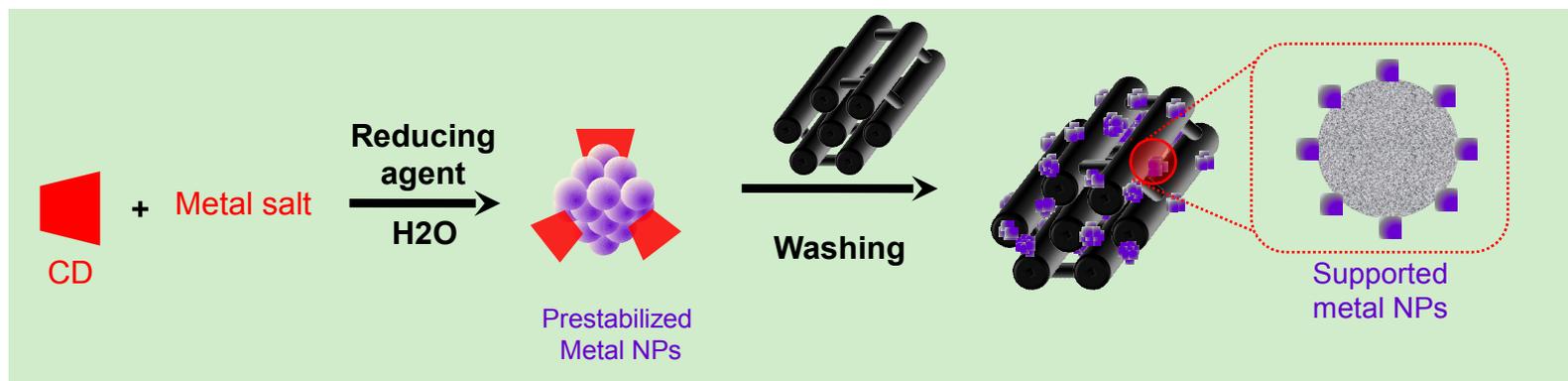


□ Méthodologie appliquée à des catalyseurs **Au@MC** ou **Pt@MC** à partir de sels commerciaux ( $\text{HAuCl}_4$  or  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ) ou complexes  $\{\text{Au}(\text{Acac})_2$  ou  $\text{Pt}(\text{COD})\text{Cl}_2\}$ .

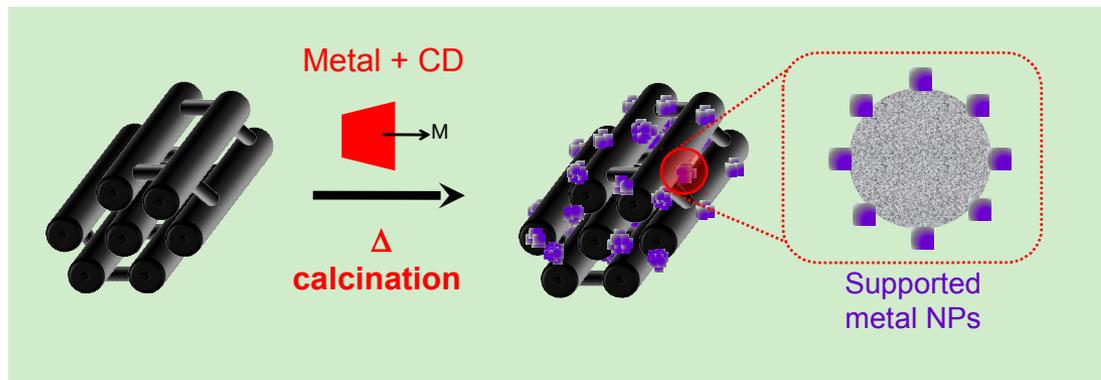
## Tache 3 : synthèse de catalyseurs supportés contrôlés *via* des NPs ou sels métalliques stabilisés par des cyclodextrines

► **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 carbones 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

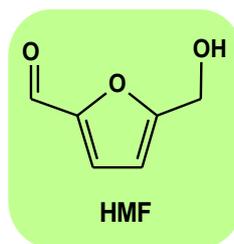
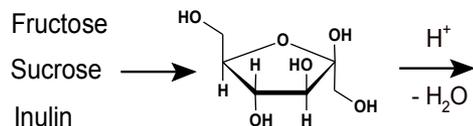
► **Responsable : Dr. Catherine PINEL** - IRCELYON, CNRS 5256, Université Claude Bernard, Lyon

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

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

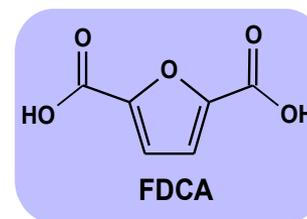
● **Intérêt stratégique : valorisation catalytique de ressources issues de la biomasse**

Carbohydrate feedstocks



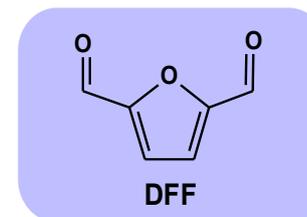
Platform molecule

air / O<sub>2</sub>  
metal catalyst



potential substitute of terephthalic acid

air / O<sub>2</sub>  
metal catalyst



diamines and Schiff's bases

Catalyzed-bioproducts

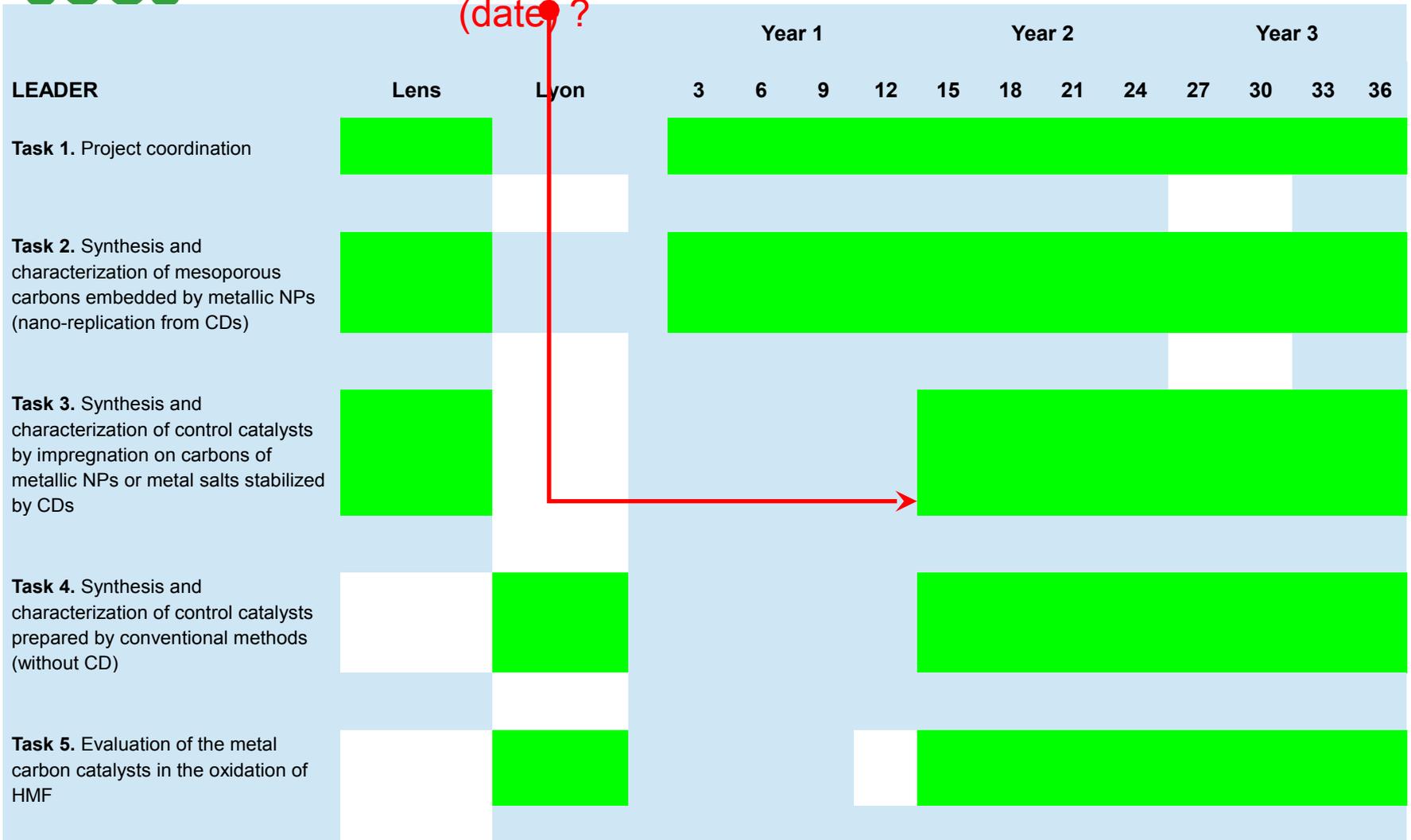
<b>PARTENAIRE 1 UCCS (Lens/Lille)</b>	<b>Nom</b>	<b>Prénom</b>	<b>Emploi actuel</b>	<b>Discipline</b>	<b>Personne.mois (54)</b>	<b>Rôle/ Responsabilité dans le projet</b>
Coordinateur /Responsable	PONCHEL (Lens)	Anne	PR	Chimie	18	Coordination du projet. Synthèse de catalyseurs méso-structurés préparés 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

<b>PARTENAIRE 2 IRCELYON (Lyon)</b>	<b>Nom</b>	<b>Prénom</b>	<b>Emploi actuel</b>	<b>Discipline</b>	<b>Personne.mois (22)</b>	<b>Rôle/Responsabilité dans le projet</b>
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





© : 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)

• First synthesis of Au@MC and Pt@MC with embedded NPs of platinum and gold (nano-replication from CDs).	9	1- Ponchel	A.
• 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.
• 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.
• Physicochemical characterization of the materials: TEM, SAXRD, N <sub>2</sub> sorption, Raman, XPS, TPD, CO or H <sub>2</sub> 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

	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Synthesis of supported metallic NPs (platinum and gold) onto ordered mesoporous carbons and commercial carbons by impregnation of metal salts stabilized by cyclodextrin</li> </ul>	24	1- B. Léger
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Study of the stabilization of metallic NPs of platinum and gold by chemical reduction of salts or complexes, using cyclodextrins as protective agents</li> </ul>	24	1- F. Wyrwalski
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Synthesis by adsorption of the metal (platinum and gold) colloids pre-stabilized by cyclodextrins onto ordered mesoporous carbons and commercial carbons.</li> </ul>	30	1- B. Léger
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Physicochemical characterization of the catalysts: TEM, SXRD, N<sub>2</sub> sorption, Raman, XPS, TPD, CO or H<sub>2</sub> chemisorptions.</li> </ul>	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"> <li>Synthesis of the control catalysts from metal salts onto commercial carbons or ordered mesoporous carbons</li> </ul>	24	2- M. Besson
<ul style="list-style-type: none"> <li>Characterization of the metal carbon catalysts prepared by incorporation metallic NPs using CDs: TEM, WAXRD, SAXRD, N<sub>2</sub> sorption, Raman, XPS, TPD, CO or H<sub>2</sub> chemisorptions.</li> </ul>	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"> <li>HMF oxidation test development with monometallic catalysts and optimization of analysis procedure.</li> </ul>	18	2- C. Pinel
<ul style="list-style-type: none"> <li>Optimization of the reaction conditions for achieving high selectivity in DFF and FDCA using control catalysts (prepared in the tasks 3 or 4).</li> </ul>	30	2- C. Pinel
<ul style="list-style-type: none"> <li>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)</li> </ul>	36	2- C. Pinel