

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LILLE 1 SCIENCES ET TECHNOLOGIES

N° d'ordre : 42329

NOM/PRENOM DU CANDIDAT : Guehl Marie

Ecole doctorale : SMRE

Laboratoire : UCCS

Discipline : Chimie

Si cotutelle, établissement partenaire :

JURY :

- Directeur(s) de thèse : Franck Dumeignil ; Mickaël Capron (co-directeur) ; Damien Delcroix (encadrant) Nicolas Lopes Ferreira (encadrant)

- Rapporteurs : Claude Jolivald ; Sébastien Bontemps

- Examineurs : Stéphane Ménage ; Jean-François Paul

SOUTENANCE : 27/02/2017, 14h, IUT A en salle 1A12

TITRE DE LA THESE :

Nouveau concept de catalyse hybride pour la transformation de la biomasse

RESUME :

Dans le contexte énergétique actuel, de nouvelles filières de production renouvelables d'énergies, de matériaux et de carburants sont encouragées. Cette étude porte sur le développement du concept de catalyse hybride, combinaison 'one-pot' de la catalyse chimique et de la catalyse enzymatique. Ce type de catalyse innovant a été mis au service de la transformation quantitative de polyols de type sorbitol et mannitol en fructose, substrats d'intérêt pour une chimie biosourcée. Les enzymes de type alcool déshydrogénase permettent la transformation sélective des hexitols en fructose. Un paramètre qui limite l'utilisation de la catalyse enzymatique pour la chimie organique est l'utilisation de cofacteur d'enzyme coûteux en quantités stœchiométriques. Afin de lever ce verrou, la régénération de ce cofacteur par catalyse chimique ont été développée dans cette étude. De nombreux efforts ont ainsi porté sur la rationalisation de la 'cohabitation' entre ces deux systèmes catalytiques de type différent afin d'obtenir un système global performant optimisé. Nous avons montré que les deux systèmes peuvent être compatibles. En effet, le complexe organométallique ne semble pas constituer pas un 'poison' pour l'enzyme et les deux catalyseurs peuvent travailler dans des conditions de pH et température similaires. Le mécanisme de régénération du cofacteur par le complexe d'iridium a été étudié expérimentalement et à l'aide de la DFT.

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LILLE 1 SCIENCES ET TECHNOLOGIES**N° order: 42329****NAME/SURNAME OF THE CANDIDATE: Guehl Marie**

Doctoral School : SMRE

Laboratory : UCCS

Discipline : Chemistry

In case of co-tutorial thesis, provide the partner institution :

THESIS COMMITTEE :

- Thesis supervisor(s) : Franck Dumeignil (director) ; Mickaël Capron (co-director) ; Damien Delcroix (supervisor) Nicolas Lopes Ferreira (supervisor)

- Referees : Claude Jolivald ; Sébastien Bontemps

- Examiners : Stéphane Ménage ; Jean-François Paul

DEFENSE: 02/27/2017, 14h, IUT A en salle 1A12**TITLE OF THE THESIS :**

New concept of hybrid catalysis for biomass transformation

ABSTRACT :

In the context of the depletion of fossil resources - in addition to the associated environmental issues - the use and the valorization of renewables for fuel, power, chemicals and materials is an important lever for ensuring environmental and economic sustainability. Enzymatic catalysis shows high efficiency and selectivity, and the interest of applying enzymes for organic synthesis is thus increasing. Enzymes such as alcohol dehydrogenase enable the regioselective transformation of polyols into sugars. One parameter that limits the practical application of enzymatic catalysis in organic reactions is the high cost of enzyme-specific cofactors [e.g., NAD(P)H used in stoichiometric proportions. In the view of improving environmental and sustainability aspects, designing a green, sustainable, economic, and efficient regeneration method for NAD(P)H and NAD(P)⁺ is essential. Regeneration could then be envisioned using a chemical catalytic reaction. Combining these two kinds of catalysis, namely chemocatalysis and enzymatic catalysis falls under the scope of the so-called hybrid catalysis concept. In this study, we demonstrate the one-pot regeneration of NAD⁺ by chemo-catalysis with an organometallic complex to assist the reaction of conversion of hexitol to fructose using an alcohol dehydrogenase. A mechanism is investigated and the Density functional theory (DFT) calculations were carried out to describe the regeneration of NAD⁺ by an organo-iridium complex. Then we have demonstrated the chemical compatibility between the enzyme and the organometallic complex for the production of fructose.