

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



WIPO | PCT



(10) Numéro de publication internationale
WO 2016/009116 A1

(51) Classification internationale des brevets :
B01J 23/755 (2006.01) *C07C 29/143* (2006.01)
C07C 33/00 (2006.01) *C07C 29/17* (2006.01)
C07C 29/14 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2015/000146

(22) Date de dépôt international :
15 juillet 2015 (15.07.2015)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
14/56805 15 juillet 2014 (15.07.2014) FR

(71) Déposants : **CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (C.N.R.S.)** [FR/FR]; 3, rue Michel Ange, 75016 Paris Cedex 16 (FR). **UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER** [FR/FR]; 163, rue Auguste Broussonnet, 34090 Montpellier (FR).

(72) Inventeurs : **GRISON, Claude**; 29, rue des Bastides, 34170 Castelnau-le-Lez (FR). **ESCANDE, Vincent**; 598, rue du Triolet, 34000 Montpellier (FR).

(74) Mandataires : **BOURGOUIN, André** et al.; Grosset-four-nier & Demachy, 54, rue Saint Lazare, 75009 Paris (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasiatique (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2.h))



WO 2016/009116 A1

(54) Title : USE OF CERTAIN TRANSITION METAL HYPERACCUMULATOR PLANTS FOR REDUCING ORGANIC COMPOUNDS IN A GREEN MANNER

(54) Titre : UTILISATION DE CERTAINES PLANTES HYPERACCUMULATRICES DE MÉTAUX DE TRANSITION POUR DES RÉDUCTIONS DE COMPOSÉS ORGANIQUES PAR VOIES VERTES

(57) Abstract : The invention relates to a method for reducing organic compounds using catalysts containing nickel (O) from metal hyperaccumulator plants. Said method can be implemented in a green manner and is advantageous compared to methods using the known catalysts.

(57) Abrégé : La présente invention a pour objet un procédé de réduction de composés organiques utilisant des catalyseurs contenant du nickel(O) provenant de plantes hyperaccumulatrices de métaux. Ce procédé peut être mis en oeuvre par les voies vertes et présente des avantages par rapport aux procédés utilisant les catalyseurs connus.

Utilisation de certaines plantes hyperaccumulatrices de métaux de transition pour des réductions de composés organiques par voies vertes

Les réductions de composés organiques représentent des transformations fonctionnelles incontournables en synthèse organique. Elles ont souvent liées à la capture d'hydrogène. A l'échelle du laboratoire, les réducteurs les plus utilisés sont des donneurs d'électrons tels que des métaux, des hydrures de métaux neutres ou ioniques très réactifs, ou encore des organométalliques nécessitant l'utilisation de solvants toxiques ou pouvant générer des peroxydes. Dangereux et difficiles à manipuler, ils sont rarement utilisés en milieu industriel. L'industrie chimique préfère l'utilisation du dihydrogène pour réaliser des hydrogénations catalytiques ou des hydrogénolyses. Les limites de ces réactions sont clairement identifiées :

- la dangerosité des conditions expérimentales (pression de dihydrogène, inflammabilité...) constituent un risque industriel ;
- les systèmes catalytiques sont constitués de métaux de transition ou de métaux nobles en voie de raréfaction et dont le coût ne cesse d'augmenter.

La présente invention permet de s'affranchir de l'ensemble de ses limites. Elle est basée sur une nouvelle exploitation des catalyseurs écologiques dérivés de plantes hyperaccumulatrices de Ni, capables de se substituer aux métaux nobles ou stratégiques.

Ces catalyseurs sont décrits notamment dans les demandes WO 2011/064487, WO 2013/150197 et WO 2014/016509.

Les catalyseurs sont réduits *in situ* par des réactifs biosourcés ou associés à des agents capables de transférer un hydrure dans des conditions douces, sans risque et sans utilisation de dihydrogène. Chimio-, régio- et stéréosélectivité sont maîtrisées.

Le potentiel synthétique des réducteurs verts est important. Il permet notamment la réduction de dérivés carbonyles (aldéhydes et cétones). La nature des métallophytes permet de contrôler la sélectivité de réduction des systèmes plurifonctionnels.

Ainsi, si les groupes fonctionnels précédents (aldéhydes et cétones) sont conjugués à une double liaison, il est possible de contrôler la réduction en positions 1,2 ou 1,4 en ajustant la nature du réducteur. Des exemples de systèmes réducteurs sont présentés ci-dessous. Lorsque le degré d'oxydation du Ni d'origine végétale est conservée, il est appelé Eco-Ni(II). Lorsqu'il est réduit au degré d'oxydation 0, il est nommé Eco-Ni(0).

La présente invention a donc pour objet un procédé de réduction d'un composé organique caractérisé en ce que l'on fait agir un catalyseur métallique comprenant de préférence moins de 2%, en poids de Carbone, du Ni (II), du Ni(0) ou un mélange de Ni(II) et de Ni(0) obtenu par traitement acide des cendres d'une plante hyperaccumulatrice de Ni calcinée ou d'une partie d'une plante
5 accumulatrice de Ni calcinée ayant accumulé du Ni à une concentration au moins égale à 100 ppm de plante déshydratée calcinée, de préférence supérieure à 1000 ppm de plante déshydratée calcinée, catalyseur métallique dont le métal Ni provient de ladite plante sans rajout de Ni provenant d'une autre origine que ladite plante, avec ledit composé et en ce que la réaction de
10 réduction du composé organique est effectuée en présence d'un donneur d'hydrogène et en l'absence de dihydrogène, d'hydrures, d'alanes, de boranes, d'organométalliques et de métaux au degré d'oxydation (0).

En règle générale, les teneurs en Ni foliaire des plantes sur de sols classiques ne dépassent habituellement guère 5 ppm de la matière sèche.

En étudiant les plantes de Nouvelle-Calédonie, les auteurs suivants ont procédé à un classement de
15 différentes catégories de plantes qui accumulent le Nickel selon la teneur de Nickel se trouvant dans les plantes déshydratées.

L'Huillier L , Jaffré T., Wulf A. (2010) p. 86 Mines et environnement en Nouvelle-Calédonie: les milieux sur substrats ultramafiques et leur restauration, IAC Editions Paita, 2010.

Les plantes ou espèces qui accumulent le Nickel peuvent être classées de la manière suivante :

20 Les espèces hémiaaccumulatrices ont des teneurs entre 0,01 et 0,1% de Ni (100 à 1000 ppm), dans les plantes déshydratées ce qui est supérieur au seuil de toxicité ;

Les espèces hyperaccumulatrices proprement dites ont des teneurs supérieures à 0,1% (1000 ppm) dans les plantes déshydratées (ex: *Geissois pruinosa*).

25 Les hypernickelophores ont des teneurs supérieures à 1 % dans les plantes déshydratées (ex: *Psychotria douarrei*).

La présente invention est mise en œuvre de préférence avec les plantes « hyperaccumulatrices » proprement dites c'est-à-dire celles comportant plus de 1000 ppm de Nickel dans les plantes déshydratées. Cette catégorie comprend aussi, dans la définition de la présente invention, les plantes dites hypernickelophores.

30 Cependant, la présente invention peut également être mise en œuvre avec les plantes hémiaaccumulatrices ayant accumulé une teneur de 100 à 1000 ppm de nickel dans la plante déshydratée.

En d'autres termes, la présente invention peut être mise en œuvre avec les plantes ayant accumulé du Nickel avec une teneur de plus de 100 ppm dans la plante déshydratée et de préférence avec les plantes ayant accumulé du Nickel avec une teneur de plus de 1000 ppm dans la plante déshydratée.

5 Dans la présente demande et les revendications, le terme plante ou espèce «hyperaccumulatrice» lorsqu'il est utilisé sans précision représente l'ensemble des plantes ou espèces qui accumulent le Nickel au sens indiqué ci-dessus.

La présente invention a plus particulièrement pour objet un procédé de réduction d'un composé organique avec un catalyseur métallique comprenant du Ni(0).

10 La présente invention a plus particulièrement pour objet un procédé de réduction d'un composé organique caractérisé en ce que l'on fait agir un catalyseur métallique comprenant de préférence moins de 2%, en poids de Carbone et du Ni(0), obtenu par traitement avec un acide organique, des cendres d'une plante hyperaccumulatrice de Ni calcinée ou d'une partie d'une plante accumulatrice de Ni calcinée ayant accumulé du Ni à une concentration au moins égale à 100 ppm de plante déshydratée calcinée, de préférence supérieure à 1000 ppm de plante déshydratée calcinée, catalyseur métallique dont le métal Ni provient de ladite plante sans rajout de Ni provenant d'une
15 autre origine que ladite plante, avec ledit composé

Avantageusement, la réaction de réduction du composé organique est effectuée en présence d'un donneur d'hydrogène et en l'absence de dihydrogène, d'hydrures, d'alanes, de boranes, d'organométalliques et de métaux au degré d'oxydation (0).

20 Par « catalyseur métallique comprenant du Ni(0) », on entend au sens de la présente invention un mélange de métaux dans lequel le nickel à l'état d'oxydation (0), présent de façon majoritaire en masse par rapport à la masse totale des métaux présents dans le mélange, est réduit préalablement à son utilisation dans le procédé de réduction tel que décrit ci-dessus et ci-dessous. Le Ni(0) n'est donc pas généré *in situ* dans le milieu réactionnel de la réaction de réduction.

25 Par « en l'absence de métaux au degré d'oxydation (0) », on entend au sens de la présente invention que la réaction est réalisée sans utiliser un métal susceptible de produire de l'hydrogène dans le milieu réactionnel. Un exemple d'un tel métal est l'aluminium qui, utilisé en présence d'acide chlorhydrique, conduit à la formation d'H₂ qui est l'espèce donneuse d'hydrogène.

30 L'acide organique est choisi de telle sorte qu'il conduise par décomposition thermique à la formation de Ni(0). Avantageusement, l'acide organique est également choisi de telle sorte qu'il permette d'enrichir le mélange en Ni(II), notamment en formant un précipité qui peut être isolé par filtration, notamment sur un fritté.

Par « acide organique », on entend donc dans la suite de la présente demande un acide organique capable de former un complexe avec le Ni(II), le complexe du Ni(II) correspondant conduisant, par décomposition thermique, à la formation de particules de Ni(0).

De préférence, le traitement acide est effectué avec l'acide formique ou l'acide oxalique.

5 Les plantes hyperaccumulatrices de Ni peuvent être choisies parmi les genres suivants : *Adiantum*,
Agatea, *Alyssum*, *Arenaria*, *Argophyllum*, *Baloghia*, *Berkheya*, *Blepharis*, *Bornmuellera*,
Brackenridgea, *Buxus*, *Campanula*, *Cardamine*, *Casearia*, *Chromolaena*, *Chrysanthemum*,
Cleidion, *Cnidioscolus*, *Cochlearia*, *Dicoma*, *Dichapetalum*, *Esterhazyia*, *Euphorbia*, *Geissois*,
10 *Glochidion*, *Heliotropium*, *Homalium*, *Hybanthus*, *Indigofera*, *Juncus*, *Justicia*, *Knema*,
Lasiochlamys, *Leucanthemopsis*, *Leucocroton*, *Linaria*, *Lophostachys*, *Luzula*, *Merremia*,
Minuartia, *Mitracarpus*, *Myristica*, *Noccaea*, *Oncotheca*, *Pancheria*, *Pearsonia*, *Peltaria*,
Phyllanthus, *Planchonella*, *Psychotria*, *Pcynandra*, *Rhus*, *Rinorea*, *Ruellia*, *Saxifraga*, *Sebertia*,
Senecio, *Shorea*, *Solidago*, *Stachys*, *Stackhousia*, *Streptanthus*, *Thlaspi*, *Trichospermum*, *Trifolium*,
15 *Trisetum*, *Turnera*, *Vellozia*, *Walsura*, *Xylosma*, *Garcinia*, *Mosiera*, *Ouratea*, *Psidium*, *Senecio*,
Rondeletia, *Ariadne*, *Phyllomelia*.

La présente invention a plus particulièrement pour objet un procédé tel que décrit ci-dessus
caractérisé en ce que le donneur d'hydrogène est choisi parmi un alcool, un glucide réducteur,
l'acide formique ou un sel de l'acide formique, un cycloalcène, un hétérocycle insaturé, l'acide
20 phosphinique, un hydrophosphite salin et un dérivé silylé utilisé éventuellement en présence d'un
acide de Lewis, un nucléophile ou un ligand.

Parmi les alcools, on préfère l'isopropanol, et parmi les glucides réducteurs, on préfère le
glucose. Le cyclohexadiène et le cyclohexène sont les cycloalcènes préférés. L'hétérocycle préféré est
l'indoline.

25 Parmi les sels de l'acide formique on peut citer HCOOLi, HCOONa, HCOOK, HCOONH₄,
HCOONHEt₃, plus particulièrement HCOOH et HCOONH₄.

Des exemples de réduction pouvant être effectuées selon la présente invention sont donnés ci-après
dans la partie expérimentale. Un exemple préféré est la réaction de réduction de type Verley-
Meerwein-Ponndorf et le transfert d'hydrogène catalysé par Eco-Ni(0) biosourcé.

30 On utilise de préférence des quantités faibles de catalyseur. On peut opérer par exemple avec une
quantité de 5% de Ni ou moins.

La présente invention a plus particulièrement pour objet un procédé tel que décrit ci-dessus
caractérisé en ce que le donneur d'hydrogène est ou bien un alcool en présence d'une base ou bien

l'acide formique ou bien un sel de l'acide formique ou bien un hydrophosphite ou bien un dérivé hydrosiloxane salin utilisé éventuellement en présence d'un acide de Lewis, un nucléophile ou un ligand.

5 La présente invention a encore plus particulièrement pour objet un procédé tel que décrit ci-dessus caractérisé en ce que le donneur d'hydrogène est ou bien l'isopropanol en présence d'une base ou bien l'acide formique ou bien un sel de l'acide formique.

Le tableau 1 ci-dessous indique des réactions qui ont été effectuées avec des catalyseurs de l'invention.

Substrat	Produit	Réducteur d'origine végétale / conditions	Nature de la plante hyperaccumulatrice
RCHO	RCH ₂ OH	*Eco-Ni(0)/hydrotalcite ou alumine	<i>Psychotria douarrei</i> <i>Geissois pruinosa</i> <i>Alyssum fallicinum</i> <i>Alyssum murale</i>
RCHO, R'NH ₂	RCH ₂ NHR'	* Eco-Ni(0)/HCOONH ₄	<i>Psychotria douarrei</i> <i>Geissois pruinosa</i> <i>Alyssum fallicinum</i> <i>Alyssum murale</i>
RC(O)R'	RCH(OH)R'	*Eco-Ni(0)/hydrotalcite ou alumine	<i>Psychotria douarrei</i> <i>Geissois pruinosa</i> <i>Alyssum fallicinum</i> <i>Alyssum murale</i>
RCH=CH-C(O)R'	RCH ₂ CH ₂ -CHOHR' Ou RCH=CH-CHOHR'	*Eco-Ni(0)/base La sélectivité est étroitement liée à la nature de la base utilisée	<i>Psychotria douarrei</i> <i>Geissois pruinosa</i> <i>Alyssum fallicinum</i>

10

Tableau 1

Dans le tableau ci-dessus et dans ce qui suit, les substituants R et R' peuvent représenter un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 12 atomes de carbone, saturés ou comportant une ou plusieurs liaisons alcényle ou alcynyle ayant de 2 à 12 atomes de carbone éventuellement interrompus par un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre, d'azote ou un groupe fonctionnel tel qu'un carbonyle, un radical cycloalkyle ayant de 3 à 7 atomes de carbone ou un

15

radical hétérocyclique à 5 ou 6 chaînons comportant ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi les atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote, un radical aryle carbocyclique ou hétérocyclique éventuellement fusionnés, les radicaux arylalkyle; tous ces radicaux étant non substitués ou substitués par un ou plusieurs radicaux choisis notamment parmi les radicaux hydroxyle, nitro, nitrile, les halogènes, les radicaux alcoxy ou alkylthio ayant de 1 à 4 atomes de carbone, trifluorométhyl, carboxy libre estérifié ou salifié, amino, alkylamino ou dialkylamino, aminoalkyle,

La présente invention a encore plus particulièrement pour objet un procédé tel que décrit ci-dessus de réduction d'un composé organique caractérisé en ce que l'on fait agir un catalyseur métallique comprenant du Ni(0) obtenu par traitement avec un acide organique des cendres d'une plante hyperaccumulatrice de Ni, avec ledit composé organique en présence d'un alcool, de préférence l'isopropanol, et d'une base, choisie de préférence parmi la soude, l'hydrotalcite et l'alumine. Lorsque le composé organique est un aldéhyde α , β -éthylénique ou une cétone α , β -éthylénique, on utilise de préférence l'hydrotalcite ou l'alumine.

La présente invention a encore plus particulièrement pour objet un procédé de réduction tel que décrit ci-dessus caractérisé en ce que le traitement acide des cendres d'une plante hyperaccumulatrice de Ni est effectué à l'aide d'un acide organique choisi parmi l'acide formique et l'acide oxalique.

La présente invention a également pour objet un procédé tel que décrit ci-dessus de réduction d'un composé organique caractérisé en ce que l'on fait agir un catalyseur métallique comprenant du Ni (0), obtenu par traitement acide avec un acide organique, de préférence l'acide formique ou l'acide oxalique, des cendres d'une plante hyperaccumulatrice de Ni, catalyseur métallique dont le métal Ni provient de ladite plante, avec ledit composé organique en présence d'un dérivé hydrosiloxane, avantageusement choisi parmi le 1,1,3,3-tétraméthylidisiloxane et le polyméthylhydrosiloxane, et éventuellement d'un acide de Lewis, d'un nucléophile ou d'un ligand.

La présente invention a encore plus particulièrement pour objet un procédé de réduction tel que décrit ci-dessus caractérisé en ce que le composé organique sur lequel on fait agir le catalyseur obtenu par traitement avec un acide organique des cendres d'une plante hyperaccumulatrice de Ni comprend une ou plusieurs fonctions choisies parmi les fonctions aldéhyde, cétone, imine, ou les liaisons carbone-carbone conjuguées.

La présente invention a encore plus particulièrement pour objet un procédé de réduction tel que décrit ci-dessus caractérisé en ce que le composé organique sur lequel on fait agir le catalyseur obtenu par traitement avec un acide organique des cendres d'une plante hyperaccumulatrice de Ni comprend une ou plusieurs fonctions choisies parmi les fonctions aldéhydes aromatiques, aliphatiques, cétones monosubstituées, cétones disubstituées, cétones trisubstituées, arylcétones,

cétones fonctionnalisées, cétones cycliques, cétones polycycliques, imines, les fonctions carbonyles conjuguées à des liaisons carbone-carbone ou les liaisons carbone-carbone conjuguées:

5 La présente invention a encore plus particulièrement pour objet un procédé de réduction tel que décrit ci-dessus caractérisé en ce que le catalyseur métallique comprenant du Ni(0) provient des cendres d'une plante hyperaccumulatrice de Nickel choisie parmi *Leucotron havanensis*,
Psychotria clementis, *Phyllanthus balgooyi*, *Phyllanthus serpentinus*, *Psychotria douarrei*,
Geissois pruinosa, *Alyssum fallicinum* et *Alyssum murale*, avantageusement *Psychotria douarrei*,
Geissois pruinosa, *Alyssum fallicinum* et *Alyssum murale*, de préférence *Alyssum murale*.

10 La présente invention a encore plus particulièrement pour objet un procédé de réduction tel que décrit ci-dessus de réduction sélective d'une des fonctions réductibles d'un composé organique comprenant plusieurs fonctions réductibles, caractérisé en ce que le catalyseur métallique est constitué par du Ni(0) obtenu par traitement avec un acide organique des cendres d'une plante hyperaccumulatrice de Nickel et la réaction est effectuée en présence d'isopropanol et d'alumine ou d'hydrotalcite.

15 La présente invention a également tout particulièrement pour objet un procédé tel que décrit ci-dessus de réduction d'un composé organique comprenant une fonction aldéhyde, cétone et une fonction nitro, nitrile ou une liaison alcène ou alcyne caractérisé en ce que par action du catalyseur Eco-Ni (0), la fonction aldéhyde est réduite en fonction alcool et les fonctions nitro, nitrile ou les liaisons alcène ou alcyne non conjuguées sont inchangées.

20 La présente invention a encore plus particulièrement pour objet un procédé tel que décrit ci-dessus de réduction d'un composé organique comprenant une ou plusieurs liaisons carbone-carbone insaturées et une fonction aldéhyde, de préférence un aldéhyde α , β -éthylénique.

25 Avantageusement, ledit composé organique comprenant une fonction carbonyle conjuguée, est choisi dans le groupe constitué des monoterpènes, du cinnamaldéhyde et ses dérivés, et des rétinoïdes.

30 Par « dérivés », on entend au sens de la présente invention des composés dont le squelette est similaire à un produit naturel, comprenant en outre des modifications dans sa structure. Ces modifications sont par exemple l'introduction de groupements fonctionnels tels que des hétéroatomes. Par exemple, on entend par dérivés du cinnamaldéhyde des composés dans lesquels le cycle aromatique comporte des substituants à la place d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène. Un exemple d'un tel composé est le 4-méthoxy-cinnamaldéhyde.

Parmi les monoterpènes dans lesquels est présente une fonction aldéhyde α,β -éthylénique ou cétone α,β -éthylénique, on peut par exemple citer la carvone, la verbénone, le citral, le géraniol, le néral, le 8-oxo-géraniol, la pipéritone, la pulégone et le myrcénol.

5 Parmi les monoterpènes dans lesquels est présente une fonction aldéhyde ou cétone, on peut par exemple citer le citronellal.

Parmi les rétinoïdes, on peut par exemple citer le rétinol et ses dérivés. Ces dérivés peuvent par exemple comprendre une fonction hydroxyle sur le cycle à six chaînons.

10 Plus préférentiellement, l'aldéhyde ou la cétone α, β -éthylénique est choisi parmi le citral, le cinnamaldéhyde, la pulégone, la jasmone et ses dérivés et le rétinol, et par action du catalyseur Eco-Ni(0), la fonction aldéhyde ou cétone est réduite en fonction alcool et la ou les liaisons carbone-carbone insaturées sont inchangées.

Cette réaction de réduction très sélective du seul motif carbonyle peut par exemple être mise en œuvre avec le système Eco-Ni(0) végétal /iPrOH /Al₂O₃.

15 La présente invention a encore plus particulièrement pour objet un procédé tel que décrit ci-dessus de réduction d'un composé organique comprenant une fonction aldéhyde, de préférence le citronellal, ou une fonction cétone, de préférence une cyclopentanone substituée et fonctionnalisée par exemple par des groupes esters carboxyliques, ou bien l'estrone ou l'androstérone, caractérisé en ce que par action du catalyseur métallique comprenant du Ni (0), obtenu par traitement acide avec un acide organique, de préférence l'acide formique, ou l'acide
20 oxalique des cendres d'une plante hyperaccumulatrice de Ni, catalyseur métallique dont le métal Ni provient de ladite plante, avec ledit composé organique en présence d'un dérivé hydrosiloxane et éventuellement d'un acide de Lewis, d'un nucléophile ou d'un ligand seule la fonction carbonyle est réduite en fonction alcool.

25 La présente invention a encore plus particulièrement pour objet un procédé de réduction tel que décrit ci-dessus de réduction d'un composé organique comprenant une ou plusieurs liaisons carbone-carbone conjuguées et une fonction aldéhyde ou cétone, caractérisé en ce que par action du catalyseur métallique comprenant du Ni (0), obtenu par traitement acide des cendres d'une plante hyperaccumulatrice de Ni, avec un acide organique, de préférence l'acide formique ou l'acide oxalique la fonction aldéhyde est réduite en fonction alcool et la ou les liaisons carbone-
30 carbone conjuguées sont réduites.

Cette réaction de réduction simultanée du motif carbonyle et de la double liaison conjuguée peut par exemple être mise en œuvre avec le système Eco-Ni(0) /iPrOH / Al₂O₃.

La présente invention a encore plus particulièrement pour objet l'utilisation comme catalyseur d'une composition contenant un catalyseur métallique comprenant du Ni(0) obtenu par traitement avec un acide organique des cendres d'une plante hyperaccumulatrice de nickel calcinée ou d'une partie de plante hyperaccumulatrice de nickel calcinée ayant accumulé du Nickel sous la forme Ni(II), catalyseur dont le Nickel provient de ladite plante, pour la mise en œuvre d'une réaction de réduction d'un composé organique comprenant une ou plusieurs fonctions choisies parmi les fonctions aldéhyde, cétone, imine.

La présente invention a encore plus particulièrement pour objet l'utilisation telle que décrite ci-dessus, caractérisée en ce que, pour la mise en œuvre d'une réaction de réduction d'un composé organique comprenant une fonction aldéhyde, cétone, imine, nitro ou une liaison carbone-carbone insaturée, le catalyseur métallique provenant des cendres d'une plante hyperaccumulatrice de nickel calcinée ou d'une partie de plante hyperaccumulatrice de nickel calcinée ayant accumulé du Nickel sous la forme Ni(II) est préalablement réduit en Ni(0) en présence d'un acide organique.

La présente invention a également pour objet un procédé de préparation (I) d'un catalyseur comprenant du Ni(0), comprenant les étapes de :

(a) calcination d'une plante hyperaccumulatrice de Ni ou d'une partie d'une plante hyperaccumulatrice de Ni ayant accumulé du Ni au moins égale à 100 ppm de plante déshydratée, de préférence supérieure à 1000 ppm de plante déshydratée pour obtenir des cendres,

(b) traitement des cendres obtenues à l'étape (a) avec un acide organique, avantageusement pour isoler un précipité contenant au moins un sel de Ni(II),

(c) traitement thermique du produit obtenu à l'étape (b) pour obtenir un catalyseur métallique comprenant du Ni(0).

L'étape (a) pour obtenir les cendres de la plante ou de la partie de plante ayant accumulé du Ni peut être réalisée selon la méthode décrite dans la demande de brevet WO2011/064462. Avantageusement, les cendres sont obtenues par calcination d'une plante ou d'une partie de plante ayant accumulé du Ni à une température de 250 à 500 °C, plus avantageusement de 350 à 450 °C, notamment de 400 °C.

Avantageusement, ladite plante hyperaccumulatrice de Ni est choisie parmi *Leucotron havanensis*, *Psychotria clementis*, *Phyllanthus balgooyi*, *Phyllanthus serpentinus*, *Psychotria douarrei*, *Geissois pruinosa*, *Alyssum fallicinum* et *Alyssum murale*, avantageusement *Psychotria douarrei*, *Geissois pruinosa*, *Alyssum fallicinum* et *Alyssum murale*,. De préférence, il s'agit de *Psychotria douarrei*.

Avantageusement, l'étape (b) de traitement des cendres permet d'augmenter la proportion de nickel dans le mélange de métaux initialement présents dans les cendres. Cette étape est avantageusement réalisée par mise en contact des cendres avec un acide organique capable de former un complexe du nickel dont la solubilité est suffisamment faible pour conduire à la formation d'un précipité dans un solvant donné.

Avantageusement, ladite étape de mise en contact de l'acide organique et des cendres est réalisée avec l'acide formique ou l'acide oxalique, de préférence l'acide formique. Tout acide organique peut être utilisé à condition que celui-ci permette d'augmenter la proportion de nickel dans le mélange de métaux et que le complexe qu'il forme avec le Ni(II) puisse être réduit en Ni(0) par décomposition thermique.

Dans un mode de réalisation particulier, l'étape de mise en contact est réalisée dans l'acide organique en l'absence d'un solvant, tel que l'eau.

Ladite étape de contact est mise en œuvre à une température permettant la formation du complexe de nickel avec l'acide organique. Lorsque l'acide organique est l'acide formique, l'étape de mise en contact est mise en œuvre à une température de 10 à 101 °C, avantageusement de 50 à 100 °C, notamment de 90 °C.

Le précipité ainsi obtenu contient du nickel sous la forme du sel de l'acide organique, tel que du formiate de nickel ou de l'oxalate de nickel et d'autres métaux ayant précipité lors de cette étape.

Le précipité contenant également des résidus organiques, il est avantageux de séparer les espèces métalliques de ces résidus. Une méthode pour cette séparation comprend la dissolution du précipité dans un solvant dans lequel le sel de nickel(II) obtenu à l'étape (b) est soluble, tel que l'eau, suivie d'une étape de filtration.

L'étape (c) de traitement thermique permet la réduction du sel de Ni(II) isolé à l'étape (b) en Ni(0).

La nature de l'acide organique utilisé est donc très importante, en ce qu'il doit permettre la formation d'un sel de Ni(II) à l'étape (b) susceptible de conduire à du Ni(0) par décomposition thermique à l'étape (c). L'acide oxalique et l'acide formique sont les acides préférés car ils répondent à ce critère. Tout acide organique conduisant à des particules de Ni(0) par décomposition thermique peut toutefois être utilisé.

Avantageusement, l'étape de traitement thermique est réalisée sous atmosphère neutre, par exemple sous atmosphère d'azote ou d'argon.

Lorsque l'acide organique est l'acide formique, le sel de nickel étant le formiate de nickel, l'étape de traitement thermique est réalisée sous atmosphère neutre. L'étape de traitement thermique est

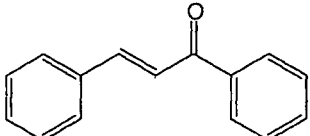
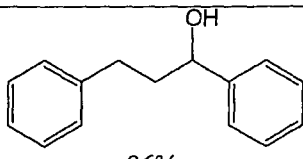
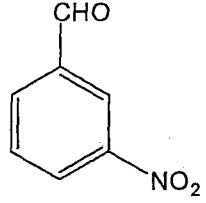
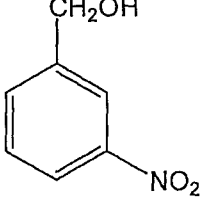
notamment réalisée dans un matériau capable de résister aux températures nécessaires pour réaliser l'étape (c). Il s'agit notamment des dérivés de la paraffine.

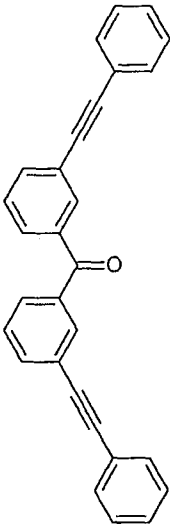
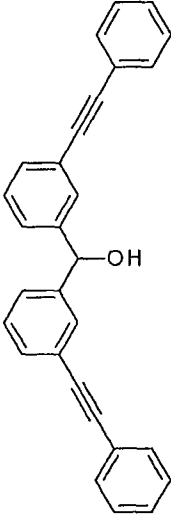
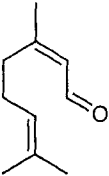
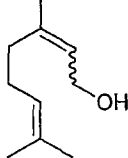
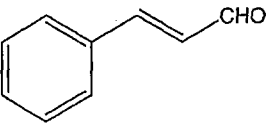
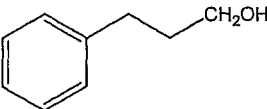
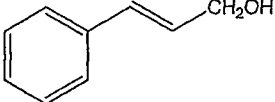
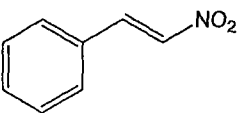
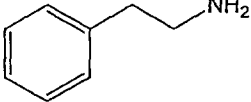
L'étape de traitement thermique de l'étape (c) est réalisée à une température de 100 °C à 400 °C, avantageusement de 150 °C à 300 °C, de préférence à 240 °C.

5 En raison de la nature même des cendres, dans lesquelles sont présents un mélange de métaux issus de la plante calcinée, le catalyseur métallique ainsi obtenu après l'étape de traitement thermique (c) possède des propriétés physicochimiques, telles que la surface spécifique et la porosité, très différentes de celles d'un catalyseur obtenu à partir du sel de nickel (II) pur correspondant. La composition des catalyseurs obtenus est également inédite, comme l'illustre la présence d'un
10 alliage FeNi₃ (déterminé par cristallographie à l'échelle 2θ, figure 3).

Ces propriétés physicochimiques inédites sont illustrées par l'activité et la sélectivité inédites du catalyseur dans les réactions de réductions de composés organiques (tableau 1).

Tableau 1 :

Substrat	Catalyseur selon la demande WO 2011/064462	Catalyseur Eco-Ni(0)	Catalyseur Eco-Ni(II)
	Mélange complexe	 96%	Dégradation
	Réduction du groupe nitro	 85%	Dégradation

	<p>Réduction de la triple liaison</p>	 <p>75%</p>	
	<p>Mélange complexe</p>	 <p>76/24 97%</p>	<p>Dégradation</p>
	<p>Mélange, dont</p> 	 <p>98%</p>	<p>Dégradation</p>
	 <p>65 %</p>	<p>0%</p>	<p>0%</p>

Le catalyseur ainsi obtenu diffère par sa réactivité des catalyseurs décrits dans la demande WO2011/064462, dans laquelle un catalyseur Ni(II) permettait la réduction du 1-phényl-2-nitropropène en phénylpropylamine. Le catalyseur selon la présente invention, utilisé dans la même réaction, ne permet pas la réduction de ce composé.

5

Le catalyseur selon la présente invention permet donc la réduction des aldéhydes, des cétones et des imines sans réduction concomitante de groupements fonctionnels tels que les groupements nitro, alcène non conjugué ou alcyne.

Cette différence de réactivité et de sélectivité est également illustrée dans la réduction des aldéhydes α,β -éthyléniques et des cétones α,β -éthyléniques, dans lesquels le catalyseur selon la présente invention conduit à l'obtention, selon les conditions expérimentales, à la formation de l'alcool allylique ou de l'alcool saturé.

- 5 Avec les catalyseurs décrits dans la demande WO2011/064462 ou les sels de Ni(II) obtenus selon la présente invention, la réaction de réduction conduit à la formation d'un mélange complexe de produits ou des produits de dégradation (tableau 1).

La présente invention a également pour objet un procédé de préparation (I-1) d'un catalyseur comprenant du Ni(0), comprenant les étapes de :

- 10 (a) calcination de *Psychotria douarrei*, *Geissois pruinosa*, *Alyssum fallicinum* et *Alyssum murale* ou d'une partie d'une de ces plantes, ayant accumulé du Ni au moins égale à 100 ppm de plante déshydratée, de préférence supérieure à 1000 ppm de plante déshydratée pour obtenir des cendres,
- (b) traitement des cendres obtenues à l'étape (a) avec un acide organique pour isoler un précipité contenant au moins un sel de Ni(II),
- 15 (c) traitement thermique du précipité obtenu à l'étape (b) pour obtenir un catalyseur métallique comprenant du Ni(0).

La présente invention a également pour objet un procédé de préparation (I-2) d'un catalyseur comprenant du Ni(0), comprenant les étapes de :

- 20 (a) calcination d'une plante hyperaccumulatrice de Ni ou d'une partie d'une plante hyperaccumulatrice de Ni ayant accumulé du Ni au moins égale à 100 ppm de plante déshydratée, de préférence supérieure à 1000 ppm de plante déshydratée pour obtenir des cendres,
- (b) traitement des cendres obtenues à l'étape (a) avec un acide organique choisi parmi l'acide
- 25 formique et l'acide oxalique pour isoler un précipité contenant au moins un sel de Ni(II),
- (c) traitement thermique du précipité obtenu à l'étape (b) pour obtenir un catalyseur métallique comprenant du Ni(0).

La présente invention a également pour objet un procédé de préparation (I-3) d'un catalyseur comprenant du Ni(0), comprenant les étapes de :

- 30 (a) calcination de *Psychotria douarrei*, *Geissois pruinosa*, *Alyssum fallicinum* ou *Alyssum murale* ou d'une partie d'une de ces plantes, ayant accumulé du Ni au moins égale à 100 ppm de plante déshydratée, de préférence supérieure à 1000 ppm de plante déshydratée pour obtenir des cendres,

- (b) traitement des cendres obtenues à l'étape (a) avec un acide organique choisi parmi l'acide formique et l'acide oxalique, avantageusement l'acide formique, pour isoler un précipité contenant au moins un sel de Ni(II),
- (c) traitement thermique à une température de 100 °C à 400 °C, avantageusement de 150 °C à 300 °C, de préférence à 240 °C, du précipité obtenu à l'étape (b) pour obtenir un catalyseur métallique comprenant du Ni(0).

Dans un mode de réalisation particulier, le catalyseur métallique est obtenu par le procédé (II) comprenant les étapes de :

- (a) calcination de *Psychotria douarrei* ayant accumulé du Ni au moins égale à 1000 ppm de plante déshydratée pour obtenir des cendres,
- (b) traitement des cendres obtenues à l'étape (a) avec de l'acide formique, pour isoler un précipité contenant de l'oxalate de Ni(II),
- (c) traitement thermique du précipité obtenu à l'étape (b) à une température de 240 °C, avantageusement dans la paraffine, pour obtenir un catalyseur métallique comprenant du Ni(0).

La présente invention concerne également un catalyseur métallique comprenant du Ni(0) obtenu par le procédé (I), (I-1), (I-2), (I-3) ou (II).

La présente invention concerne plus particulièrement un catalyseur métallique comprenant 22 % de Ni(0) sous forme de nanoparticules caractérisé par une surface spécifique d'environ 109 déterminée à l'aide de la méthode BET, un volume de pores d'environ 0,20 cm³/g et une taille de pores d'environ 75 Å.

La présente invention concerne également un procédé de réduction d'un composé organique tel que décrit ci-dessus, dans lequel le catalyseur métallique comprenant du Ni(0) est obtenu par le procédé (I), (I-1), (I-2), (I-3) ou (II).

La présente invention concerne en outre l'utilisation d'un catalyseur métallique comprenant du Ni(0) obtenu par le procédé (I), (I-1), (I-2), (I-3) ou (II) pour la réduction de composés organiques.

Dans un mode de réalisation particulier, la présente invention concerne l'utilisation d'un catalyseur métallique comprenant du Ni(0) obtenu par le procédé (I), (I-1), (I-2), (I-3) ou (II) pour la réduction de composés organiques en l'absence de dihydrogène, d'hydrures, d'alanes, de boranes, d'organométalliques et de métaux au degré d'oxydation (0).

La présente invention concerne plus particulièrement l'utilisation d'un catalyseur métallique comprenant du Ni(0) obtenu par le procédé (I), (I-1), (I-2), (I-3) ou (II) pour la réduction de composés organiques comprenant au moins une fonction choisie parmi les fonctions aldéhyde,

cétone et imine. Avantageusement, ledit composé organique comprend une ou plusieurs fonctions choisies parmi les fonctions aldéhydes aromatiques, aliphatiques, cétones monosubstituées, cétones disubstituées, cétones trisubstituées, arylcétones, cétones fonctionnalisées, cétones cycliques, cétones polycycliques, imines et les fonctions carbonyles conjuguées.

5 La présente invention concerne particulièrement l'utilisation d'un catalyseur métallique comprenant du Ni(0) obtenu par le procédé (I), (I-1), (I-2), (I-3) ou (II) pour la réduction d'un composé organique comprenant une fonction carbonyle conjuguée, telle qu'un aldéhyde α,β -éthylénique, une cétone α,β -éthylénique ou une imine α,β -éthylénique et éventuellement d'autres fonctions réductibles. Avantageusement, la présente invention concerne l'utilisation d'un
10 catalyseur métallique comprenant du Ni(0) obtenu par le procédé (I), (I-1), (I-2), (I-3) ou (II) pour la réduction sélective d'une fonction aldéhyde ou cétone, d'un composé organique comprenant plusieurs fonctions réductibles, tel qu'un groupement nitro, nitrile, alcène non conjugué ou alcyne non conjugué, caractérisé en ce que seule la fonction aldéhyde est réduite.

15 La présente invention concerne plus particulièrement l'utilisation d'un catalyseur métallique comprenant du Ni(0) obtenu par le procédé (I), (I-1), (I-2), (I-3) ou (II) choisi dans le groupe constitué des monoterpènes dans lesquels est présente une fonction aldéhyde α,β -éthylénique ou cétone α,β -éthylénique, tels que la carvone, la verbénone, le citral, le géraniol, le néral, le 8-oxo-géraniol, la pipéritone, la pulégone et le myrcénol, les monoterpènes dans lesquels est présente une fonction aldéhyde ou cétone, tels que le citronellal, les rétinoïdes, tels que le rétinol et ses dérivés,
20 et les cyclopentanones substituées, telles que la jasmone et ses dérivés.

Plus préférentiellement, l'aldéhyde α,β -éthylénique ou la cétone α,β -éthylénique est choisi parmi le citral, le cinnamaldéhyde et ses dérivés, la jasmone et ses dérivés, la pulégone et le rétinol, et par action du catalyseur Eco-Ni(0), la fonction aldéhyde ou cétone est réduite en fonction alcool et la ou les liaisons carbone-carbone insaturées sont inchangées.

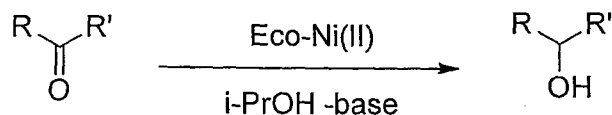
25 La présente invention est illustrée par les exemples qui suivent :

Exemples :

La réactivité d'Eco-Ni(II) a d'abord été étudiée.

I. Réduction verte à partir du Ni(II) phytoextrait, Eco-Ni (II)

30 Le principe du procédé de Réduction verte à partir du Ni(II) phytoextrait, Eco-Ni (II) repose sur une adaptation de la réduction de type Verley-Merweein-Pondorf. Il peut être adapté à des dérivés carbonylés très divers y compris les cétones encombrées et fonctionnalisées. La méthode est compatible avec la présence de doubles liaisons C-C. L'isopropanol est l'alcool préféré. Les quantités engagées d'Eco-Ni sont faibles mais remarquablement efficaces.



Les conditions de réaction sont non seulement très efficaces, mais aussi très vertes ; elles génèrent
 5 très peu de déchet, utilisent un solvant vert, l'isopropanol, et sont très faciles à mettre en œuvre. Elles ne présentent aucun risque industriel. Cette méthode est très avantageuse par rapport au Ni de Raney ou aux métaux et hydrures classiquement utilisés. Elle remplace avec intérêt les métaux précieux ou les systèmes plus complexes que NiCl₂(PPh)₃. Ces derniers sont moins efficaces et nécessitent plus de Ni : le système revendiqué Eco-Ni (II) a un effet catalytique à partir de 5% de
 10 Ni, alors que NiCl₂ commercial ligandé nécessite 15% mol. (J. Chem. Soc., Chem Comm. 1995, 465-466, S.Iyer et Jos P. Varghese). Ici, aucun ligand phosphine n'est utile, ce qui permet de travailler dans des conditions aérobies.

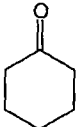
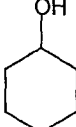
La réaction décrite est plus rapide qu'avec les systèmes classiques décrits comme étant les plus
 15 efficaces (J. Chem. Soc., Chem Comm 2000, 1647- 1648, M.D. Le Page et Brian R. James). La soude peut être remplacée par l'hydrotalcite, mais ici le conditionnement et l'activation préalable de l'hydrotalcite à haute température n'est pas nécessaire.

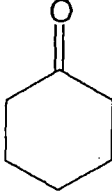
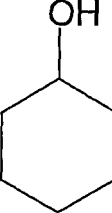
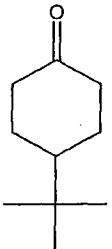
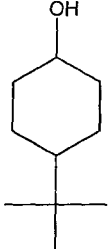
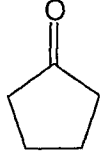
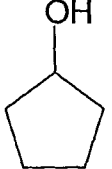
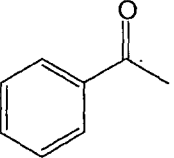
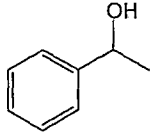
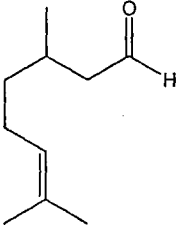
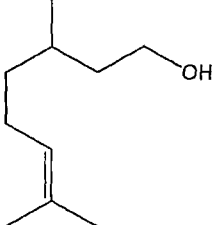
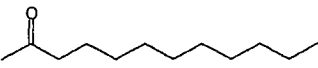
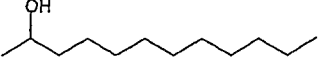
Partie expérimentale relative à la Réduction verte à partir du Ni(II) phytoextrait, Eco-Ni (II)

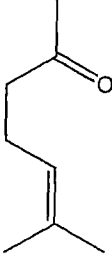
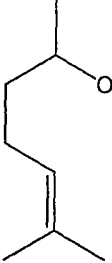
Protocole expérimental typique de réduction de la cyclohexanone par le système Eco-Ni(II)/iPrOH/NaOH :

20 Dans un tube scellé muni d'un barreau magnétique, sont introduits : Eco-Ni(II) (17 mg ; 0,05 mmol Ni), isopropanol (5 mL ; 65,3 mmol), NaOH (20 mg ; 0,5 mmol), cyclohexanone (103,5 μL ; 1,0 mmol). Le milieu réactionnel est chauffé au moyen d'un bain d'huile à 85°C, sous agitation, durant 3 h. La composition du milieu réactionnel est analysée en GC-MS, avec un standard interne (biphényl). Le cyclohexanol est formé avec un rendement quantitatif.

25

Substrat R-C(O)-R'	Conditions	Produit de réduction RR'(CH)-OH	Rende- ment %
	Ni présent dans Eco-Ni(II): 6 mg (0,05 mmol Ni) iPrOH : 65,3 mmol NaOH : 4,25 mmol		100

	Substrat : 1 mmol 85°C / 2h		
	Ni présent dans Eco-Ni(II): 6 mg (0,05 mmol Ni) iPrOH : 65,3 mmol hydrotalcite Substrat : 1 mmol 85°C / 8h		92
	Ni présent dans Eco-Ni(II): 6 mg (0,05 mmol Ni) iPrOH : 65,3 mmol NaOH : 4,25 mmol Substrat : 1 mmol 85°C / 2h		98
	Ni présent dans Eco-Ni(II): 6 mg (0,05 mmol Ni) iPrOH : 65,3 mmol hydrotalcite Substrat : 1 mmol 85°C / 2h		100
	Ni présent dans Eco-Ni(II) : 6 mg (0,05 mmol Ni) iPrOH : 65,3 mmol NaOH : 4,25 mmol Substrat : 1 mmol 85°C / 2h		100
	Ni présent dans Eco-Ni(II) : 6 mg (0,05 mmol Ni) iPrOH : 65,3 mmol NaOH : 4,25 mmol Substrat : 1 mmol 80°C / 2h		77
	Ni présent dans Eco-Ni(II) : 6 mg (0,05 mmol Ni) iPrOH : 65,3 mmol NaOH : 4,25 mmol Substrat : 1 mmol 85°C / 24h		91

	<p>Ni présent dans Eco-Ni(II) : 6 mg (0,05 mmol Ni) iPrOH : 65,3 mmol NaOH : 4,25 mmol Substrat : 1 mmol 85°C / 6h</p>		<p>88</p>
---	---	--	-----------

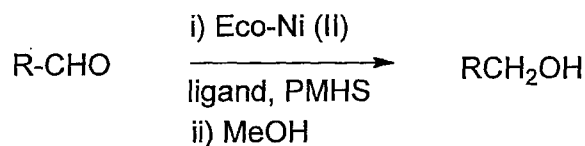
D'autres donneurs d'hydrogène peuvent être utilisés avec succès lorsque la réaction est catalysée par Eco-Ni(II). Les hydroxyanes font partie des systèmes les plus efficaces.

- Réduction par les hydrosiloxanes

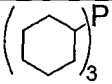
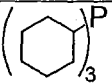
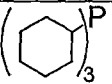
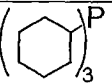
5 Les hydrosiloxanes sont aujourd'hui considérés comme substituts des hydrures d'aluminium et de bore. Il peut s'agir d'un siloxane ou sens strict du terme ou d'un hydrosilane, ou d'un silazane contenant un ou plusieurs groupes SiH. Ils peuvent être linéaires, ramifiés or cycliques. Des systèmes tels que le 1,1,3,3-tétraméthylidisiloxane (TMDS) ou le polyméthylhydrosiloxane (PMHS) sont les plus intéressants. Le PMHS est considéré comme un polymère co-produit de
 10 l'industrie du silicium sûr et peu coûteux. Il est peu coûteux, non toxique, stable à l'air et à l'humidité. Il est idéal pour le développement de processus réducteurs écologiquement responsables.

Associé à des métaux de transition, le PMHS a été utilisé avec succès pour la réduction de groupes fonctionnels variés (dérivés carbonylés, dérivés d'acide). La nature de l'association
 15 hydrosiloxane - métal permet de moduler un rôle important sur la chimiosélectivité des réactions mises en œuvre. Il a été montré récemment que certains sels de nickel associés à des ligands phosphine pouvaient catalysés la réduction du benzaldéhyde par le PMHS.

La présente invention montre pour la première fois que les catalyseurs dérivés des plantes
 20 hyperaccumulatrices de nickel, les Eco-Ni(II) permettent de telles transformations. De façon surprenante, *Geissois pruinosa* conduit à des résultats supérieurs à l'hypernickelophore *Psychotria douarrei*.



(R : groupe aryle, alkyle)

Ar	Plante hyperaccumulatrice de Ni	Traitement des cendres	ligand	Rendement* %
Ph	<i>Psychotria douarrei</i>	AcOH		60
Ph	<i>Geissois pruinosa</i>	AcOH		73
Ph	<i>Psychotria douarrei</i>	HCl		33
Ph	<i>Geissois pruinosa</i>	HCl		57

Protocole expérimental de réduction du benzaldéhyde par un hydrosiloxane : le système Eco-Ni(II)/tricyclohexylphosphine/PMHS :

5 Dans un tube scellé maintenu sous atmosphère inerte, sont introduits : Eco-Ni(II) (17 mg ; 0,05 mmol Ni), tricyclohexylphosphine (28 mg ; 0,10 mmol), THF anhydre (2 mL), PMHS (M_n moyenne : 1700-3200) (179 μ L ; 3,0 mmol d'hydruure), benzaldéhyde (101,6 μ L ; 1,0 mmol). Le milieu réactionnel maintenu sous atmosphère inerte est chauffé en bain d'huile à 70°C sous agitation durant 24 h. Après refroidissement, une méthanolyse est effectuée par ajout de méthanol (1 mL) et d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium 2 M (1,5 mL), puis agitation à

10 température ambiante durant 16 h (une légère effervescence se produit). Le milieu est ensuite extrait au cyclohexane puis analysé en GC-MS, avec un standard interne (biphényle). L'alcool benzylique est formé à raison de 47 % de rendement.

II - Préparation de Ni(0) végétal, Eco-Ni(0), par voie verte et étude de sa réactivité

15 Les acides organiques tels que l'acide formique, les sels de l'acide formique incluant HCOOLi, HCOONa, HCOOK, HCOONH₄, HCOONHET₃, mais aussi l'acide oxalique plus disponible naturellement, l'acide phosphinique ou son sel de sodium, peuvent être utilisés pour former des complexes avec les sels hyperaccumulés des nickelophores. Les complexes des métaux de transition précipitent majoritairement. Leur chauffage induit la réduction du cation le plus

20 réductible, le nickel. Celui-ci présente des propriétés physicochimiques très intéressantes ; ainsi par exemple, l'ensemble Ni(0)-cations métalliques-anions d'origine végétale-formiates conduit à un matériau aux propriétés réductrices remarquables.

II - Partie expérimentale :

- Préparation du Eco-Ni (0) par réduction du Ni(II) végétal à l'aide de l'acide formique

5g de cendres de *Psychotria douarrei* obtenues par traitement thermique à 400°C des feuilles correspondantes, sont dispersés dans 150 mL d'acide formique. La solution est agitée à 90°C. La solution noircit assez rapidement. Après 30h d'agitation, le mélange réactionnel est filtré sur célite. Une solution jaune pâle et un solide résiduel gris sont isolés et mis de côté. Le résidu solide déposé sur la célite, composé en partie de formiate de nickel est lavé à l'eau bouillante. Il est facilement entraîné (couleur vert émeraude) et évaporé. 3, 210 g d'un solide vert clair est analysé en ICP MS (tableau 2). Il est composé de 22% de Ni. Un catalyseur pur aurait eu un taux de 39%.

Tableau 2 : données ICPMS ppm (mg/kg) dans le catalyseur solide d'origine végétale

Elément	²³ Na	²⁴ Mg	⁴⁴ Ca	⁵² Cr	⁵⁵ Mn	⁵⁶ Fe	⁵⁹ Co	⁶⁰ Ni	⁶⁵ Cu	⁶⁶ Zn	⁸⁸ Sr
Ppm (mg/kg)	47181	25189	30177	220	3462	5965	85	228030	121	158	341

- Réduction du formiate de Ni de *Psychotria douarrei* en Eco-Ni(0) (Figure 1).

Dans un ballon de 10mL, sont introduits 50mg du catalyseur précédent et 3 mL d'huile de paraffine (d=0,82-0,89). Le milieu est d'abord chauffé à 170°C à l'aide d'un bain de sable durant 1h, puis à 255°C pendant 4h sous atmosphère d'azote. Après refroidissement, le mélange est filtré puis lavé à l'hexane. Une poudre noire et fine est obtenue et appelée Eco-Ni(0). Elle est stockée sous vide sous P₂O₅.

Le solide est caractérisé par mesure de sa porosité, surface spécifique et images en microscopie électronique (SEM ou Scanning Electron Microscope). La Figure 2 représente les images obtenues en SEM illustrant la porosité du matériau obtenu.

La surface spécifique mesurée à l'aide de la méthode BET est de 109, 2621 m³/g.

Le volume et la taille des pores sont respectivement de 0,20 cm³/g et 75,06 Å.

Les particules de nickel ont un diamètre moyen de 20 nm.

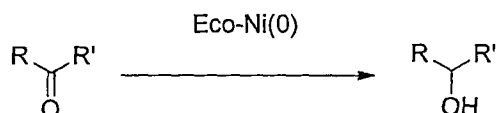
Le Ni(0) de Eco-Ni(0) peut être généré par un acide organique plus disponible naturellement, l'acide oxalique, ou un sel des acides organiques selon le même protocole.

Ces méthodes sont très avantageuses. La réduction du Ni(II) est basée sur une utilisation efficace d'acides organiques naturels et donc de ressources renouvelables. Elle évite également l'utilisation

de conditions dangereuses, de solvants et réactifs en désaccord avec les principes de la chimie (lithium métal, arènes tels que 4,4-di-tert-butylbiphenyle, THF...) verte qui restent pourtant très souvent utilisées (F. Alonso, P. Riente, M. Yus ACCOUNTS OF CHEMICAL RESEARCH Vol. 44, No. 5 ' 2011 ' 379–391 et références citées).

5 - Réactivité de Eco-Ni(0)

La réactivité de Eco-Ni(0) a été testée vis-à-vis de différents dérivés carbonylés.

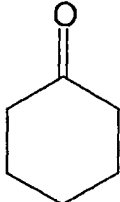
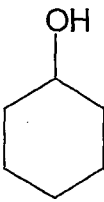


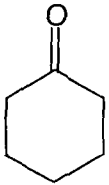
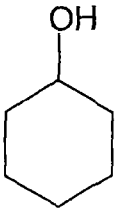
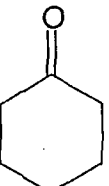
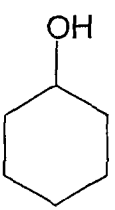
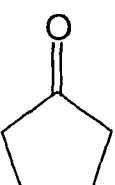
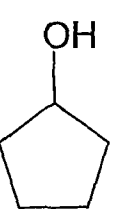
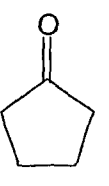
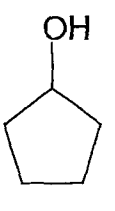
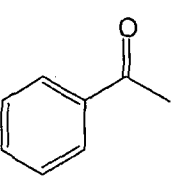
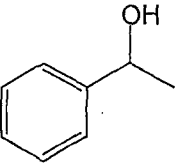
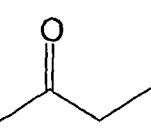
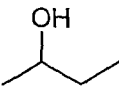
R = alkyle, cycloalkyle, aryle, R' = H, alkyle, cycloalkyle, aryle
pouvant inclure des groupes fonctionnels tels que double liaison C-C

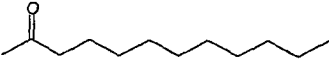
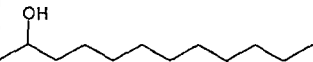
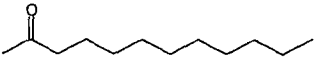
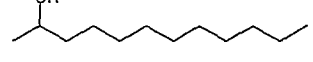
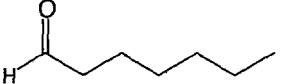
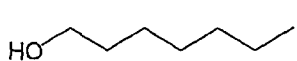
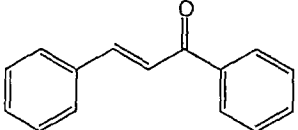
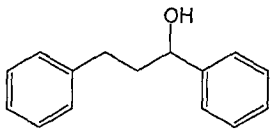
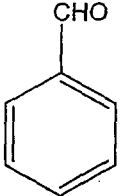
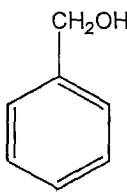
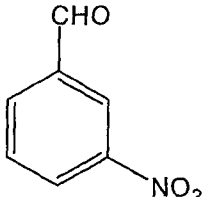
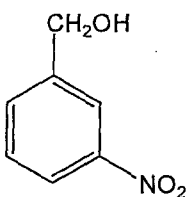
Le protocole expérimental est illustré avec l'exemple de la cyclohexanone :

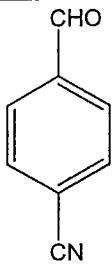
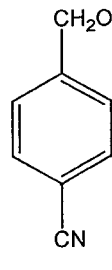
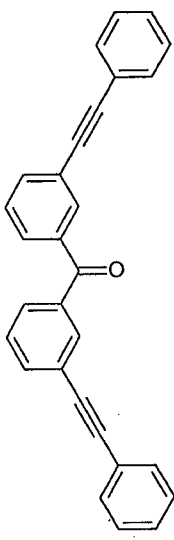
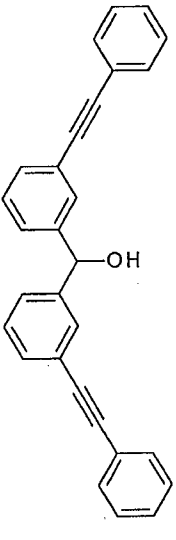
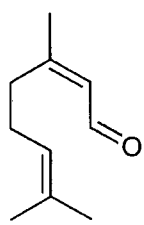
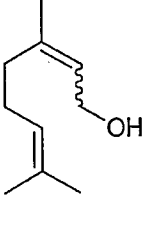
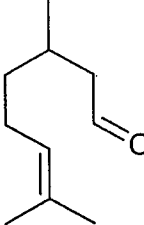
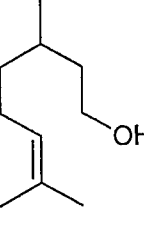
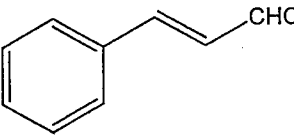
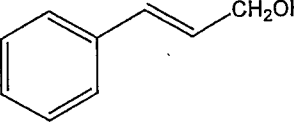
10 Dans un tube scellé muni d'un barreau magnétique, sont introduits : Eco-Ni(0) (1,2 mg ; 0,01 mmol Ni), isopropanol (5 mL ; 65,3 mmol), alumine basique (type Brockmann I) (préalablement activée par chauffage à 300°C, 15 minutes) (1 g ; 9,8 mmol), cyclohexanone (103,5 µL ; 1,0 mmol). Le milieu réactionnel est chauffé au moyen d'un bain d'huile à 85°C, sous agitation, durant 2 h. Après refroidissement à température ambiante, le milieu est filtré afin de récupérer le catalyseur hétérogène. Le filtrat est analysé en GC-MS, avec un standard interne (biphényle). Le cyclohexanol est formé avec un rendement quantitatif. Le catalyseur récupéré par filtration est rincé à
15 l'isopropanol puis séché en dessiccateur sous vide avant d'être réutilisé.

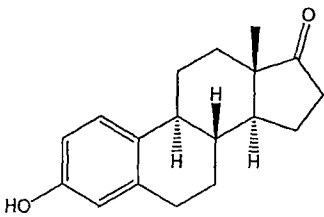
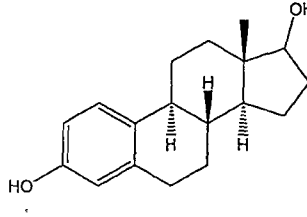
Le tableau suivant regroupe quelques exemples de structures étudiées :

Substrat	Conditions	Produit de réduction	Rendement %
	Eco-Ni (0) : 1,2 mg (0,01 mmol Ni) iPrOH : 65,3 mmol NaOH : 0,1 mmol Substrat : 1 mmol 85°C / 24h		100

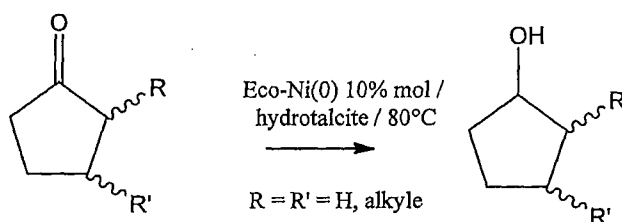
	Eco-Ni (0) : 1,2 mg (0,01 mmol Ni) iPrOH : 5 mL (65,3 mmol) Al₂O₃ : 1g Substrat : 1 mmol 85°C / 18h		100
	Eco-Ni (0) : 1,2 mg (0,01 mmol Ni) iPrOH : 65,3 mmol Hydrotalcite calcinée : 1g Substrat : 1 mmol 85°C / 8h		82
	Eco-Ni (0) : 1,2 mg (0,01 mmol Ni) iPrOH : 65,3 mmol NaOH : 0,1 mmol Substrat : 1 mmol 85°C / 20h		100
	Eco-Ni (0) : 1,2 mg (0,01 mmol Ni) iPrOH : 65,3 mmol Al₂O₃ : 1g Substrat : 1 mmol 85°C / 18h		97
	Eco-Ni (0) : 1,2 mg (0,01 mmol Ni) iPrOH : 65,3 mmol NaOH : 0,1 mmol Substrat : 1 mmol 85°C / 24h		100
	Eco-Ni (0) : 1,2 mg (0,01 mmol Ni) iPrOH : 65,3 mmol NaOH : 0,1 mmol Substrat : 1 mmol 85°C / 24h		100

	Eco-Ni (0) : 1,2 mg (0,01 mmol Ni) iPrOH : 65,3 mmol NaOH : 0,1 mmol Substrat : 1 mmol 85°C / 24h		91
	Eco-Ni (0) : 1,2 mg (0,01 mmol Ni) iPrOH : 65,3 mmol NaOH : 0,1 mmol Substrat : 1 mmol 85°C / 20h		86
	Eco-Ni (0) : 1,2 mg (0,01 mmol Ni) iPrOH : 65,3 mmol Al ₂ O ₃ : 1g Substrat : 1 mmol 85°C / 20h		78
	Eco-Ni (0) : 1,2 mg (0,01 mmol Ni) iPrOH : 65,3 mmol NaOH : 0,1 mmol Substrat : 1 mmol 85°C / 24h		96
	Eco-Ni (0) : 1,2 mg (0,01 mmol Ni) iPrOH : 65,3 mmol Al ₂ O ₃ : 1g Substrat : 1 mmol 85°C / 18h		81
	Eco-Ni (0) : 1,2 mg (0,01 mmol Ni) iPrOH : 65,3 mmol Al ₂ O ₃ : 1g Substrat : 1 mmol 85°C / 18h		85

	<p>Eco-Ni (0) : 1,2 mg (0,01 mmol Ni) iPrOH : 65,3 mmol Al₂O₃ : 1g Substrat : 1 mmol 85°C / 18h</p>		83
	<p>Eco-Ni (0) : 1,2 mg (0,01 mmol Ni) iPrOH : 65,3 mmol NaOH : 0,1 mmol Substrat : 1 mmol 85°C / 24h</p>		75
	<p>Eco-Ni (0) : 1,2 mg (0,01 mmol Ni) iPrOH : 5 mL (65,3 mmol) Al₂O₃ : 1g Substrat : 1 mmol 85°C / 6h</p>	 <p>76/24</p>	97
	<p>Eco-Ni (0) : 1,2 mg (0,01 mmol Ni) iPrOH : 5 mL (65,3 mmol) Al₂O₃ : 1g Substrat : 1 mmol 85°C / 4h</p>		100
	<p>Eco-Ni (0) : 1,2 mg (0,01 mmol Ni) iPrOH : 5 mL (65,3 mmol) Al₂O₃ : 1g Substrat : 1 mmol 85°C / 6h</p>		98

	<p>Eco-Ni (0) : 1,2 mg (0,01 mmol Ni) iPrOH : 65,3 mmol NaOH : 0,1 mmol Substrat : 1 mmol 85°C / 20h</p>		89
---	--	--	----

La réaction peut être étendue à des substrats encombrés, tels que des cétones di- ou tri-substituées. Dans ce cas, le catalyseur Eco-Ni(0) supporté sur hydrotalcite constitue une solution très efficace si R présente une fonction sensible à l'hydrolyse alcaline (ex : groupe ester carboxylique).



5

alkyle : C1-C6 pouvant inclure un groupe fonctionnel tel qu'alcool, acide ou ester carboxyliques

Il est à noter avec intérêt la forte chimiosélectivité des conditions de réduction :

- Aldéhydes et cétones peuvent être réduits ; la grande efficacité de Eco-Ni(0) d'origine végétale contraste avec les particules de Ni(0) décrites dans la littérature. Selon Alonso et Yus (Tetrahedron 64 (2008) 1847e1852), sans formiate d'ammonium additionnel, le benzaldéhyde n'est réduit qu'à hauteur de 42% avec les nanoparticules décrites dans l'article ; la réduction d'un aldéhyde aliphatique est encore plus délicate (40%).
- Les seuls systèmes permettant d'atteindre ce niveau d'activité réductrice sont issus de traitement complexe utilisant des hydrures pour réduire Ni(II) (Kidway et al., Tetrahedron Letters 47 (2006) 4161-4165). Avec les systèmes réducteurs biosourcés objets de la présente demande, les rendements sont doublés (81-85%). Les autres espèces métalliques présentes conduisent donc à une exaltation du pouvoir réducteur des nanoparticules de Eco-Ni(0).
- Un dérivé carbonyle peut être réduit en présence d'un groupe nitro, nitrile, alcène non conjugué et même alcyne. Ce dernier résultat montre la complémentarité de sélectivité avec la méthode d'Alonso et Yus qui implique la réduction des alcynes (Tetrahedron 63 (2007) 93-102).
 - Enfin, la régiosélectivité de réduction d'un dérivé carbonyle α , β -éthylénique est remarquable avec le Ni(0) végétal dans l'isopropanol. Contrairement aux méthodes décrites (Page et James, Chem. Commun., 2000, 1647-1648, Alonso et al. Tetrahedron 64 (2008) 1847e1852), il est ici

possible de réduire très sélectivement le seul motif carbonyle avec le système Ni (0) végétal /iPrOH/ Al₂O₃. Cette possibilité est illustrée avec l'exemple intéressant de la réduction contrôlée du citral en géraniol/nérol. Le citral représente un modèle très démonstratif, puisqu'il comporte 3 sites réductibles différents : deux doubles liaisons C=C, dont une est conjuguée, et une fonction aldéhydique. Par ailleurs, la réduction du citral en géraniol/nérol présente un intérêt industriel important dans le domaine des cosmétiques compte-tenu de l'odeur de rose du mélange géraniol/nérol (Stolle et al. *RSC Adv.*, 2013,3, 2112-2153). Le résultat obtenu est très original ; il se démarque nettement du système H₂/Ni/Al₂O₃ qui ne permet pas d'orienter la réaction vers la formation contrôlée des alcools allyliques ou les hydrogénations par les métaux nobles qui conduisent à des mélanges difficilement exploitables.

- Les exemples tels que réduction du citral et du cinnamaldéhyde montrent la généralité de la méthode de la présente demande sur des structures d'intérêt industriel.
- La présence de phosphine ou de phosphite n'est pas indispensable. Les réactions sont donc nettement moins sensibles et faciles à mettre en œuvre.
- L'isopropanol peut être remplacé par un autre alcool, tel que le méthanol ou l'acide acétique. Dans ces derniers cas, il est utile d'introduire un sel de l'acide formique tel que le formiate d'ammonium ou un sel de l'acide phosphinique tel que l'hydrophosphite de sodium comme réservoir d'hydrogène. Ils sont préférés à l'hydrazine, -ou aux cycles insaturés facilement ré-aromatisables pour des raisons simples de solubilité.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de réduction d'un composé organique caractérisé en ce que l'on fait agir un catalyseur métallique comprenant moins de 2%, en poids de Carbone et du Ni(0) obtenu par
5 traitement avec un acide organique des cendres d'une plante hyperaccumulatrice de Ni calcinée ou d'une partie d'une plante accumulatrice de Ni calcinée ayant accumulé du Ni en quantité au moins égale à 100 ppm de plante déshydratée calcinée, de préférence supérieure à 1000 ppm de plante déshydratée calcinée, catalyseur métallique dont le métal Ni provient de ladite plante sans rajout de Ni provenant d'une autre origine que ladite plante, avec ledit
10 composé en présence d'un donneur d'hydrogène.
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la réaction de réduction du composé organique est effectuée en l'absence de dihydrogène, d'hydrures, d'alanes, de boranes, d'organométalliques et de métaux au degré d'oxydation (0) en tant que donneur
15 d'hydrogène.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que le donneur d'hydrogène est choisi parmi un alcool, un glucide réducteur, l'acide formique ou un sel de l'acide formique, un cycloalcène, un hétérocycle insaturé, l'acide phosphinique et un hydrophosphite salin.
20
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le donneur d'hydrogène est choisi parmi un alcool en présence d'une base, l'acide formique, un sel de l'acide formique et un hydrophosphite.
- 25 5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que le donneur d'hydrogène est choisi parmi l'isopropanol en présence d'une base, l'acide formique et un sel de l'acide formique, de préférence HCOONH₄.
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel le donneur d'hydrogène est un
30 alcool, de préférence l'isopropanol, en présence d'une base choisie de préférence parmi la soude, l'hydrotalcite et l'alumine.
7. Procédé de réduction d'un composé organique selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisé en ce que le composé organique comprend une ou plusieurs fonctions choisies
35 parmi les fonctions aldéhyde, cétone, imine et les liaisons carbone-carbone conjuguées.

8. Procédé selon la revendication 7 caractérisé en ce que le composé organique comprend une ou plusieurs fonctions choisies parmi les fonctions aldéhydes aromatiques, aldéhydes aliphatiques, cétones monosubstituées, cétones disubstituées, cétones trisubstituées, arylcétones, cétones fonctionnalisées, cétones cycliques, cétones polycycliques, imines, les fonctions carbonyles conjuguées à des liaisons carbone-carbone ou les liaisons carbone-carbone conjuguées.
9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 caractérisé en ce que le traitement acide auquel on soumet les cendres d'une plante hyperaccumulatrice de Ni est effectué avec un acide organique choisi parmi l'acide formique et l'acide oxalique.
10. Procédé de réduction d'un composé organique selon l'une des revendications 1 à 9 caractérisé en ce que le catalyseur métallique provient des cendres d'une plante hyperaccumulatrice de Nickel choisie parmi *Psychotria douarrei*, *Geissois pruinosa*, *Alyssum fallicinum* et *Alyssum murale*, *Leucotron havanensis*, *Psychotria clementis*, *Phyllanthus balgooyi*, *Phyllanthus serpentinus*, avantageusement *Psychotria douarrei*, *Geissois pruinosa*, *Alyssum fallicinum* et *Alyssum murale*, de préférence *Alyssum murale*.
11. Procédé selon l'une des revendications 9 ou 10 de réduction sélective d'une des fonctions réductibles d'un composé organique comprenant plusieurs fonctions réductibles, caractérisé en ce que la réaction est effectuée en présence d'isopropanol et d'alumine ou d'hydrotalcite.
12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11 de réduction d'un composé organique comprenant une ou plusieurs liaisons carbone-carbone insaturées et une fonction aldéhyde ou cétone, de préférence un aldéhyde α , β -éthylénique ou une cétone α , β -éthylénique, plus préférentiellement choisi parmi le citral, le cinnamaldéhyde et la pulégone caractérisé en ce que la fonction aldéhyde ou cétone est réduite en fonction alcool et la ou les liaisons carbone-carbone insaturées sont inchangées.
13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que la réaction est effectuée en présence d'isopropanol et d'alumine ou d'hydrotalcite.
14. Procédé selon la revendication 11 de réduction d'un composé organique comprenant une ou plusieurs liaisons carbone-carbone conjuguées et une fonction aldéhyde ou cétone, caractérisé en ce que la fonction aldéhyde est réduite en fonction alcool et la ou les liaisons carbone-carbone conjuguées sont réduites.

15. Utilisation comme catalyseur d'une composition contenant un catalyseur métallique comprenant moins de 2%, en poids de Carbone et du Ni(0) obtenu par traitement avec un acide organique des cendres d'une plante hyperaccumulatrice de Ni calcinée ou d'une partie d'une plante accumulatrice de Ni calcinée ayant accumulé du Ni en quantité au moins égale à 100 ppm de plante déshydratée calcinée, de préférence supérieure à 1000 ppm de plante déshydratée calcinée, catalyseur métallique dont le métal Ni provient de ladite plante sans rajout de Ni provenant d'une autre origine que ladite plante pour la réduction d'un composé organique comprenant une ou plusieurs fonctions choisies parmi les fonctions aldéhyde, cétone, imine, et les liaisons carbone-carbone insaturées.
16. Procédé de préparation d'un catalyseur comprenant du Ni(0), comprenant les étapes de :
- (a) calcination d'une plante hyperaccumulatrice de Ni ou d'une partie d'une plante hyperaccumulatrice de Ni ayant accumulé du Ni au moins égale à 100 ppm de plante déshydratée, de préférence supérieure à 1000 ppm de plante déshydratée pour obtenir des cendres,
 - (b) traitement des cendres obtenues à l'étape (a) avec un acide organique, avantageusement pour isoler un précipité contenant au moins un sel de Ni(II),
 - (c) traitement thermique du produit obtenu à l'étape (b) pour obtenir un catalyseur métallique comprenant du Ni(0).
17. Procédé selon la revendication 16, dans lequel l'étape (a) est réalisée à une température de 250 à 500 °C, plus avantageusement de 350 à 450 °C, notamment d'environ 400 °C.
18. Procédé selon l'une des revendications 16 ou 17, dans lequel la plante hyperaccumulatrice de Ni est choisie parmi *Leucotron havanensis*, *Psychotria clementis*, *Phyllanthus balgooyi*, *Phyllanthus serpininus*, *Psychotria douarrei*, *Geissois pruinosa*, *Alyssum fallicinum* et *Alyssum murale*, avantageusement *Psychotria douarrei*, *Geissois pruinosa*, *Alyssum fallicinum* et *Alyssum murale*, de préférence *Alyssum murale*.
19. Procédé selon l'une des revendications 16 à 18, dans lequel l'acide organique est l'acide formique ou l'acide oxalique, de préférence l'acide formique.
20. Procédé selon l'une des revendications 16 à 19, dans lequel l'étape de traitement thermique de l'étape (c) est réalisée à une température de 100 °C à 400 °C, avantageusement de 150 °C à 300 °C, de préférence à 240 °C.

21. Catalyseur métallique comprenant du Ni(0) obtenu par le procédé selon l'une des revendications 16 à 20.
22. Catalyseur métallique obtenu par le procédé comprenant ou consistant en les étapes de :
- 5 (a) calcination de *Psychotria douarrei* ayant accumulé du Ni au moins égale à 1000 ppm de plante déshydratée pour obtenir des cendres,
- (b) traitement des cendres obtenues à l'étape (a) avec de l'acide formique, pour isoler un précipité comprenant de l'oxalate de nickel(II),
- 10 (c) éventuellement dissolution du précipité comprenant l'oxalate de nickel(II) dans l'eau, filtration de la solution et évaporation de l'eau,
- (d) traitement thermique du produit obtenu à l'étape (c) à une température de 240 °C, avantageusement dans la paraffine, pour obtenir un catalyseur métallique comprenant du Ni(0).
- 15 23. Procédé de réduction d'un composé organique choisi dans le groupe constitué des monoterpènes dans lesquels est présente une fonction aldéhyde α,β -insaturé ou cétone α,β -insaturée, tels que la carvone, la verbénone, le citral, le géraniol, le néral, le 8-oxo-géraniol, la pipéritone, la pulégone et le myrcéol, les monoterpènes dans lesquels est présente une fonction aldéhyde ou cétone, tels que le citronellal, les rétinoïdes, tels que le rétinol et ses dérivés, les cyclopentanones substituées, telles que la dihydrojasmonone et ses dérivés, et les cyclopenténones substituées, telles que la jasmonone et ses dérivés, avantageusement choisi dans le groupe constitué du citral, du cinnamaldéhyde, des cyclopentanones substituées, de la pulégone et du rétinol, caractérisé en ce que l'on fait agir un catalyseur métallique selon la revendication 21 avec ledit composé.
- 20
24. Procédé selon la revendication 23, dans lequel par action du catalyseur métallique, la fonction aldéhyde ou cétone est réduite en fonction alcool et la ou les liaisons carbone-carbone insaturées sont inchangées.
- 25
25. Procédé selon l'une des revendications 23 ou 24 de réduction sélective d'une des fonctions réductibles d'un composé organique comprenant plusieurs fonctions réductibles, caractérisé en ce que la réaction est effectuée en présence d'isopropanol et d'alumine ou d'hydrotalcite et que seule la fonction aldéhyde ou cétone est réduite.
- 30
26. Procédé selon la revendication 24, dans lequel le donneur d'hydrogène est choisi parmi un alcool en présence d'une base, de préférence choisie parmi l'hydrotalcite et l'alumine, l'acide formique, un sel de l'acide formique, de préférence HCOONH₄ et un hydrophosphite.
- 35

FIG. 1

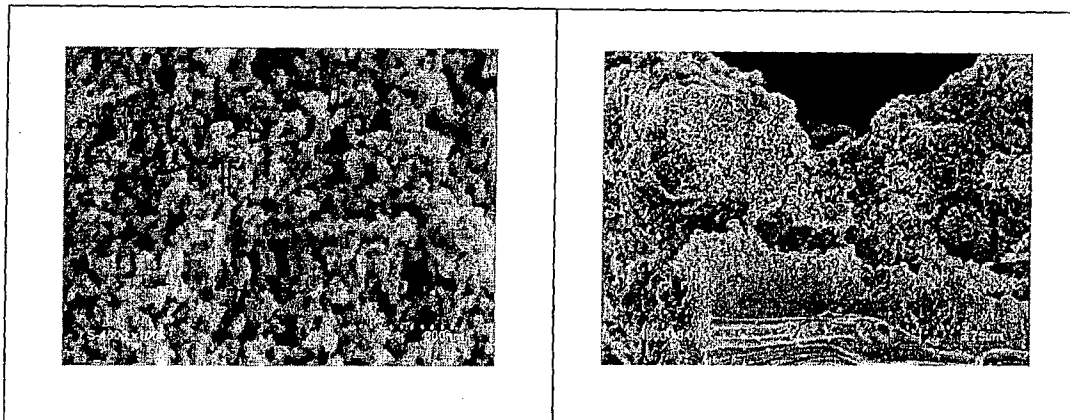


FIG. 2

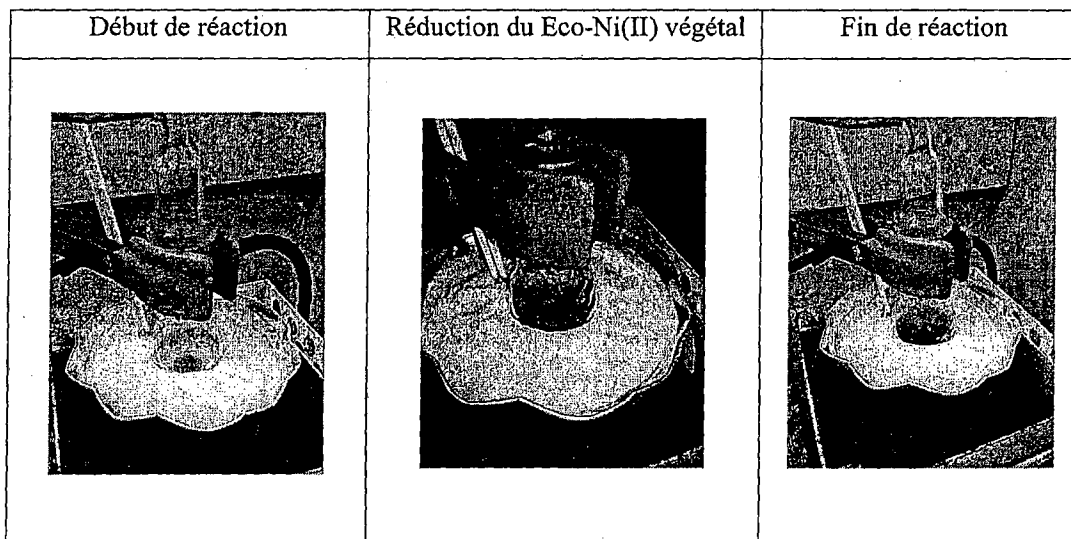
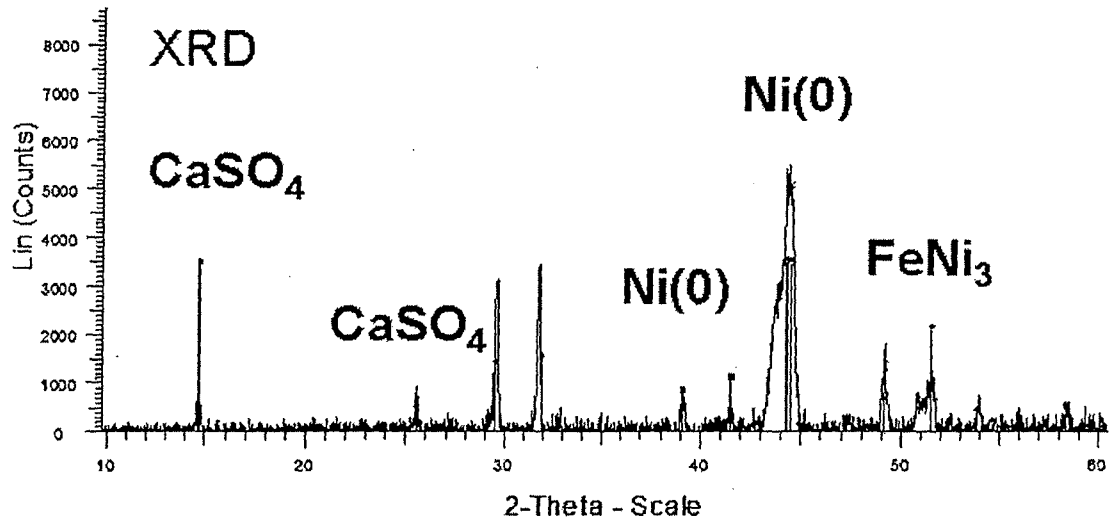


FIG. 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2015/000146

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B01J23/755 C07C33/00 C07C29/14 C07C29/143 C07C29/17
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B01J C07C
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2011/064487 A1 (CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]; UNIV MONTPELLIER II [FR]; GRISON CLAUDE [] 3 June 2011 (2011-06-03) cited in the application	1-26
Y	the whole document page 4, line 12 page 10, lines 24-28 page 20, lines 1-4,17-25 page 30, line 30 - page 31, line 5 examples 1,5.1,5.2,7,8 claims 1,9,13	1-26
X	WO 2011/064462 A1 (CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]; GRISON CLAUDE [FR]; ESCARRE JOSE [FR]; UN) 3 June 2011 (2011-06-03) the whole document ----- -/--	1-26

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 2 November 2015	Date of mailing of the international search report 09/11/2015
---	---

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Gosselin, Daniel
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2015/000146

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2013/150197 A1 (CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]; UNIV MONTPELLIER II [FR]) 10 October 2013 (2013-10-10) cited in the application	1-26
Y	the whole document page 36, line 9 - page 40, line 4 page 20, lines 8-11 page 79, line 1 - page 80, line 5 claim 11	1-15
A	----- WO 2014/016509 A1 (CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]; UNIV MONTPELLIER II [FR]) 30 January 2014 (2014-01-30) cited in the application the whole document	1-26
A	----- WO 2007/083304 A2 (UNIV BAR ILAN [IL]; YISSUM RES DEV CO [IL]; GEDANKEN AHARON [IL]; TEL-) 26 July 2007 (2007-07-26) the whole document	1-26
A	----- WO 2006/096472 A1 (CORNELL RESAERCH FOUNDATIONS I [US]; HARMAN GARY E [US]; SPITTLER TERR) 14 September 2006 (2006-09-14) the whole document	1-26
X,P	----- WO 2014/128283 A1 (CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]; UNIV MONTPELLIER II [FR]) 28 August 2014 (2014-08-28)	1,3,4, 7-11,15, 21,22
Y,P	the whole document page 52, lines 26-27 page 54, lines 1-2 page 70, lines 14-21 page 74, lines 5-6 Pages 154-155: exemples de référence 5.1 + 5.2 Pages 157-158: exemple de référence 7 + exemple de référence 8	2,5,6, 12-14, 16-20, 23-26
T	----- WO 2015/036714 A1 (CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]; UNIV MONTPELLIER II [FR]) 19 March 2015 (2015-03-19) the whole document	
T	----- WO 2015/007990 A1 (CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]; UNIV MONTPELLIER II [FR]) 22 January 2015 (2015-01-22) the whole document page 40	
	----- -/--	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2015/000146

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 075 145 A (HEVELING JOSEF [CH] ET AL) 13 June 2000 (2000-06-13)	1-4,7,8, 15
Y	the whole document examples 5,13,20 tables 1,2	1-15
Y	----- WO 02/40493 A1 (RHONE POULENC CHIMIE [FR]; LE GUYADER FREDERIC [FR]; MANFRE FRANCO [FR] 23 May 2002 (2002-05-23) the whole document page 1, lines 10-32 page 3, lines 23-28 page 8, lines 9-25 page 7, lines 23-26 page 18, line 1 - page 19, line 16	1-26
X	----- US 5 498 587 A (DECKERS GREGOR [DE] ET AL) 12 March 1996 (1996-03-12) the whole document column 3, line 51 - column 4, line 19	1,7,8,15
X	----- EP 2 233 478 A1 (ARCHER DANIELS MIDLAND CO [US]) 29 September 2010 (2010-09-29) the whole document paragraphs [0030], [0062] claims	1-26
A	----- KASTNER J R ET AL: "Catalytic ozonation of ammonia using biomass char and wood fly ash", CHEMOSPHERE, PERGAMON PRESS, OXFORD, GB, vol. 75, no. 6, 1 May 2009 (2009-05-01), pages 739-744, XP026035321, ISSN: 0045-6535, DOI: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2009.01.035 [retrieved on 2009-02-15] page 743, left-hand column, lines 5-25 -----	1-26

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2015/000146

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
WO 2011064487	A1	03-06-2011	CA 2781832 A1	03-06-2011
			CN 102821844 A	12-12-2012
			EP 2504096 A1	03-10-2012
			JP 2013512084 A	11-04-2013
			JP 2013512085 A	11-04-2013
			JP 2015163397 A	10-09-2015
			US 2012316340 A1	13-12-2012
			WO 2011064462 A1	03-06-2011
			WO 2011064487 A1	03-06-2011
WO 2011064462	A1	03-06-2011	CA 2781832 A1	03-06-2011
			CN 102821844 A	12-12-2012
			EP 2504096 A1	03-10-2012
			JP 2013512084 A	11-04-2013
			JP 2013512085 A	11-04-2013
			JP 2015163397 A	10-09-2015
			US 2012316340 A1	13-12-2012
			WO 2011064462 A1	03-06-2011
			WO 2011064487 A1	03-06-2011
WO 2013150197	A1	10-10-2013	CN 104379251 A	25-02-2015
			EP 2822684 A1	14-01-2015
			FR 2987759 A1	13-09-2013
			US 2015011749 A1	08-01-2015
			WO 2013150197 A1	10-10-2013
WO 2014016509	A1	30-01-2014	AU 2013294842 A1	05-02-2015
			CA 2879059 A1	30-01-2014
			CN 104703692 A	10-06-2015
			EP 2874742 A1	27-05-2015
			FR 2993480 A1	24-01-2014
			JP 2015527932 A	24-09-2015
			US 2015174566 A1	25-06-2015
			WO 2014016509 A1	30-01-2014
WO 2007083304	A2	26-07-2007	EP 1979063 A2	15-10-2008
			US 2010218645 A1	02-09-2010
			WO 2007083304 A2	26-07-2007
WO 2006096472	A1	14-09-2006	CA 2599660 A1	14-09-2006
			EP 1855774 A1	21-11-2007
			US 2008277351 A1	13-11-2008
			WO 2006096472 A1	14-09-2006
WO 2014128283	A1	28-08-2014	AU 2014220639 A1	13-08-2015
			CA 2901977 A1	28-08-2014
			WO 2014128283 A1	28-08-2014
WO 2015036714	A1	19-03-2015	NONE	
WO 2015007990	A1	22-01-2015	FR 3008323 A1	16-01-2015
			WO 2015007990 A1	22-01-2015
US 6075145	A	13-06-2000	CA 2231467 A1	07-09-1998
			CN 1192942 A	16-09-1998
			CZ 9800544 A3	11-11-1998
			EP 0862946 A1	09-09-1998
			HU 9800491 A2	28-01-1999

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2015/000146

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
		JP H10290932 A	04-11-1998
		NO 981003 A	08-09-1998
		PL 325194 A1	14-09-1998
		SK 29898 A3	09-09-1998
		US 6075145 A	13-06-2000

WO 0240493	A1 23-05-2002	AU 2199902 A	27-05-2002
		FR 2816947 A1	24-05-2002
		WO 0240493 A1	23-05-2002

US 5498587	A 12-03-1996	BR 9401212 A	01-11-1994
		CA 2119388 A1	28-09-1994
		CN 1092698 A	28-09-1994
		DE 4310053 A1	29-09-1994
		EP 0618006 A1	05-10-1994
		JP H07821 A	06-01-1995
		JP 2566115 B2	25-12-1996
		PL 177260 B1	29-10-1999
		SG 44820 A1	19-12-1997
		TW 264404 B	01-12-1995
		US 5498587 A	12-03-1996
		US 5600030 A	04-02-1997
		ZA 9401936 A	18-10-1994

EP 2233478	A1 29-09-2010	AT 443059 T	15-10-2009
		AU 2005313945 A1	15-06-2006
		AU 2005314681 A1	15-06-2006
		AU 2011224044 A1	06-10-2011
		CA 2590082 A1	15-06-2006
		CA 2590123 A1	15-06-2006
		CA 2691155 A1	15-06-2006
		CA 2725173 A1	15-06-2006
		CA 2725803 A1	15-06-2006
		CA 2742630 A1	15-06-2006
		EP 1838688 A2	03-10-2007
		EP 1838689 A2	03-10-2007
		EP 2090573 A1	19-08-2009
		EP 2233476 A1	29-09-2010
		EP 2233477 A1	29-09-2010
		EP 2233478 A1	29-09-2010
		EP 2246340 A1	03-11-2010
		US 2006128843 A1	15-06-2006
		US 2006128844 A1	15-06-2006
		US 2006128977 A1	15-06-2006
		WO 2006063220 A2	15-06-2006
		WO 2006063287 A2	15-06-2006

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2015/000146

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. B01J23/755 C07C33/00 C07C29/14 C07C29/143 C07C29/17 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) B01J C07C		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 2011/064487 A1 (CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]; UNIV MONTPELLIER II [FR]; GRISON CLAUDE []) 3 juin 2011 (2011-06-03) cité dans la demande	1-26
Y	le document en entier page 4, ligne 12 page 10, lignes 24-28 page 20, lignes 1-4,17-25 page 30, ligne 30 - page 31, ligne 5 exemples 1,5.1,5.2,7,8 revendications 1,9,13	1-26
X	WO 2011/064462 A1 (CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]; GRISON CLAUDE [FR]; ESCARRE JOSE [FR]; UN) 3 juin 2011 (2011-06-03) le document en entier	1-26

-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents		
<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée	"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets	
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 2 novembre 2015	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 09/11/2015	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Fonctionnaire autorisé Gosselin, Daniel	

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 2013/150197 A1 (CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]; UNIV MONTPELLIER II [FR]) 10 octobre 2013 (2013-10-10) cité dans la demande	1-26
Y	le document en entier page 36, ligne 9 - page 40, ligne 4 page 20, lignes 8-11 page 79, ligne 1 - page 80, ligne 5 revendication 11	1-15
A	----- WO 2014/016509 A1 (CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]; UNIV MONTPELLIER II [FR]) 30 janvier 2014 (2014-01-30) cité dans la demande le document en entier	1-26
A	----- WO 2007/083304 A2 (UNIV BAR ILAN [IL]; YISSUM RES DEV CO [IL]; GEDANKEN AHARON [IL]; TEL-) 26 juillet 2007 (2007-07-26) le document en entier	1-26
A	----- WO 2006/096472 A1 (CORNELL RESAERCH FOUNDATIONS I [US]; HARMAN GARY E [US]; SPITTLER TERR) 14 septembre 2006 (2006-09-14) le document en entier	1-26
X,P	----- WO 2014/128283 A1 (CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]; UNIV MONTPELLIER II [FR]) 28 août 2014 (2014-08-28)	1,3,4, 7-11,15, 21,22
Y,P	le document en entier page 52, lignes 26-27 page 54, lignes 1-2 page 70, lignes 14-21 page 74, lignes 5-6 Pages 154-155: exemples de référence 5.1 + 5.2 Pages 157-158: exemple de référence 7 + exemple de référence 8	2,5,6, 12-14, 16-20, 23-26
T	----- WO 2015/036714 A1 (CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]; UNIV MONTPELLIER II [FR]) 19 mars 2015 (2015-03-19) le document en entier	
T	----- WO 2015/007990 A1 (CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]; UNIV MONTPELLIER II [FR]) 22 janvier 2015 (2015-01-22) le document en entier page 40	
	-----	-/--

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 6 075 145 A (HEVELING JOSEF [CH] ET AL) 13 juin 2000 (2000-06-13)	1-4,7,8, 15
Y	le document en entier exemples 5,13,20 tableaux 1,2	1-15
Y	----- WO 02/40493 A1 (RHONE POULENC CHIMIE [FR]; LE GUYADER FREDERIC [FR]; MANFRE FRANCO [FR] 23 mai 2002 (2002-05-23) le document en entier page 1, lignes 10-32 page 3, lignes 23-28 page 8, lignes 9-25 page 7, lignes 23-26 page 18, ligne 1 - page 19, ligne 16	1-26
X	----- US 5 498 587 A (DECKERS GREGOR [DE] ET AL) 12 mars 1996 (1996-03-12) le document en entier colonne 3, ligne 51 - colonne 4, ligne 19	1,7,8,15
X	----- EP 2 233 478 A1 (ARCHER DANIELS MIDLAND CO [US]) 29 septembre 2010 (2010-09-29) le document en entier alinéas [0030], [0062] revendications	1-26
A	----- KASTNER J R ET AL: "Catalytic ozonation of ammonia using biomass char and wood fly ash", CHEMOSPHERE, PERGAMON PRESS, OXFORD, GB, vol. 75, no. 6, 1 mai 2009 (2009-05-01), pages 739-744, XP026035321, ISSN: 0045-6535, DOI: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2009.01.035 [extrait le 2009-02-15] page 743, colonne de gauche, lignes 5-25 -----	1-26

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2015/000146

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2011064487	A1	03-06-2011	CA 2781832 A1	03-06-2011
			CN 102821844 A	12-12-2012
			EP 2504096 A1	03-10-2012
			JP 2013512084 A	11-04-2013
			JP 2013512085 A	11-04-2013
			JP 2015163397 A	10-09-2015
			US 2012316340 A1	13-12-2012
			WO 2011064462 A1	03-06-2011
			WO 2011064487 A1	03-06-2011
WO 2011064462	A1	03-06-2011	CA 2781832 A1	03-06-2011
			CN 102821844 A	12-12-2012
			EP 2504096 A1	03-10-2012
			JP 2013512084 A	11-04-2013
			JP 2013512085 A	11-04-2013
			JP 2015163397 A	10-09-2015
			US 2012316340 A1	13-12-2012
			WO 2011064462 A1	03-06-2011
			WO 2011064487 A1	03-06-2011
WO 2013150197	A1	10-10-2013	CN 104379251 A	25-02-2015
			EP 2822684 A1	14-01-2015
			FR 2987759 A1	13-09-2013
			US 2015011749 A1	08-01-2015
			WO 2013150197 A1	10-10-2013
WO 2014016509	A1	30-01-2014	AU 2013294842 A1	05-02-2015
			CA 2879059 A1	30-01-2014
			CN 104703692 A	10-06-2015
			EP 2874742 A1	27-05-2015
			FR 2993480 A1	24-01-2014
			JP 2015527932 A	24-09-2015
			US 2015174566 A1	25-06-2015
			WO 2014016509 A1	30-01-2014
WO 2007083304	A2	26-07-2007	EP 1979063 A2	15-10-2008
			US 2010218645 A1	02-09-2010
			WO 2007083304 A2	26-07-2007
WO 2006096472	A1	14-09-2006	CA 2599660 A1	14-09-2006
			EP 1855774 A1	21-11-2007
			US 2008277351 A1	13-11-2008
			WO 2006096472 A1	14-09-2006
WO 2014128283	A1	28-08-2014	AU 2014220639 A1	13-08-2015
			CA 2901977 A1	28-08-2014
			WO 2014128283 A1	28-08-2014
WO 2015036714	A1	19-03-2015	AUCUN	
WO 2015007990	A1	22-01-2015	FR 3008323 A1	16-01-2015
			WO 2015007990 A1	22-01-2015
US 6075145	A	13-06-2000	CA 2231467 A1	07-09-1998
			CN 1192942 A	16-09-1998
			CZ 9800544 A3	11-11-1998
			EP 0862946 A1	09-09-1998
			HU 9800491 A2	28-01-1999

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2015/000146

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
			JP H10290932 A	04-11-1998
			NO 981003 A	08-09-1998
			PL 325194 A1	14-09-1998
			SK 29898 A3	09-09-1998
			US 6075145 A	13-06-2000

WO 0240493	A1	23-05-2002	AU 2199902 A	27-05-2002
			FR 2816947 A1	24-05-2002
			WO 0240493 A1	23-05-2002

US 5498587	A	12-03-1996	BR 9401212 A	01-11-1994
			CA 2119388 A1	28-09-1994
			CN 1092698 A	28-09-1994
			DE 4310053 A1	29-09-1994
			EP 0618006 A1	05-10-1994
			JP H07821 A	06-01-1995
			JP 2566115 B2	25-12-1996
			PL 177260 B1	29-10-1999
			SG 44820 A1	19-12-1997
			TW 264404 B	01-12-1995
			US 5498587 A	12-03-1996
			US 5600030 A	04-02-1997
			ZA 9401936 A	18-10-1994

EP 2233478	A1	29-09-2010	AT 443059 T	15-10-2009
			AU 2005313945 A1	15-06-2006
			AU 2005314681 A1	15-06-2006
			AU 2011224044 A1	06-10-2011
			CA 2590082 A1	15-06-2006
			CA 2590123 A1	15-06-2006
			CA 2691155 A1	15-06-2006
			CA 2725173 A1	15-06-2006
			CA 2725803 A1	15-06-2006
			CA 2742630 A1	15-06-2006
			EP 1838688 A2	03-10-2007
			EP 1838689 A2	03-10-2007
			EP 2090573 A1	19-08-2009
			EP 2233476 A1	29-09-2010
			EP 2233477 A1	29-09-2010
			EP 2233478 A1	29-09-2010
			EP 2246340 A1	03-11-2010
			US 2006128843 A1	15-06-2006
			US 2006128844 A1	15-06-2006
			US 2006128977 A1	15-06-2006
			WO 2006063220 A2	15-06-2006
			WO 2006063287 A2	15-06-2006
