

Programme

Résumé des présentations

Liste des participants



JED 2015
1^{ère} Journée de l'Ecole Doctorale
2MIB
24 Novembre 2015

Conférence Plénière :
Alain FUCHS
Président et
Directeur
Général du CNRS

45 présentations orales
sur
les 3 pôles
CPBA, COB et CIM
3 sessions posters

Conférenciers invités :
CPBA, Philippe Sautet
COB, Matthieu Sollogoub
CIM, Thibaud Coradin

Lieu :
**Amphithéâtres de
l'Ecole
Polytechnique**

Informations, contact, inscriptions :
CPBA : eric.andre@u-psud.fr
COB : maxime.giardinetti@uvsq.fr
CIM : william.salomon@uvsq.fr
secretariat_2MIB@universite-paris-saclay.fr

  Département de Chimie de
l'Université Paris-Saclay

PROGRAMME

8h00-9h00	Accueil des participants, installation des posters		
9h00-9h30	Inauguration de l'ED par son Directeur, Christophe Colbeau-Justin, Amphi Poincaré		
9h30-10h15	Conférence plénière , Alain Fuchs, Président et Directeur Général du CNRS, Amphi Poincaré <i>Des Matériaux Nanoporeux Flexibles</i>		
10h15-11h00	Pause café / posters		
Communications orales			
	Pôle CPBA, Amphi Poincaré Modératrice : Rachel Méallet-Renault	Pôle COB, Amphi Gay-Lussac Modératrice : Géraldine Masson	Pôle CIM, Amphi Becquerel Modérateur : Thibault Cantat
11h00-11h15	Charyle Simostina Ayingone-Mezui	Pauline Adler	Nina Landreau
11h15-11h30	Daniela Edith Salado-Leza	Mathilde Corbin	Giulia Piana
11h30-11h45	Jérémy Verdière	Tom Baladi	William Salomon
11h45-12h00	Morgane Pfeiffer-Laplaud	Romain Carlino	Clémence Ducloiset
12h00-12h15	Laurent Laboureur	Vincent Barbier	Kévin Verstraete
12h15-14h00	Pause déjeuner / posters		
14h00-14h30	Conférences invitées		
	Pôle CPBA, Amphi Poincaré Philippe Sautet	Pôle COB, Amphi Gay-Lussac Matthieu Sollogoub	Pôle CIM, Amphi Becquerel Thibaud Coradin
	<i>Prédire simplement les propriétés catalytiques des surfaces et nanoparticules métalliques</i>	<i>Les cyclodextrines polyfonctionnelles : méthodologie, synthèse, assemblage et catalyse</i>	<i>Chimie des nanocomposites: tous pour un...</i>
	Modératrice : Marie-Pierre Gaigeot	Modérateur : Vincent Gandon	Modérateur : Sébastien Floquet
Communications orales			
14h30-14h45	Ana Laura Luna-Barron	Guillaume Thiery	Marc-Antoine Thual
14h45-15h00	Sana Habka	Hamza Boufroua	Fatima El Khatib
15h00-15h15	Estefania Rossich-Molina	Audrey Dumoulin	Anne Pensel
15h15-15h30	Rym Boudjemaa	Yingxiao Cai	Hala Assi
15h30-15h45	Florian Thaunay	Claire Deo	Arnaud Jaoul
15h45-16h30	Pause café / posters		
Communications orales			
	Pôle CPBA, Amphi Poincaré Modérateur : Stéphane Bouchonnet	Pôle COB, Amphi Gay-Lussac Modérateur : Damien Prim	Pôle CIM, Amphi Becquerel Modérateur : Grégory Nocton
16h30-16h45	Eric André	Amandine Xolin	Angel Eduardo Villagra
16h45-17h00	Sacha Abadie	Elodie Decupeyre	Mhamad Aly Moussawi
17h00-17h15	Anja Roeder	Alice Rerat	Jing Cao
17h15-17h30	Damien Clavel	Loïc Pantaine	Fadila Saidi
17h30-17h45	Marine Louis	Anaïs Mirault	Clément Chauvier
18h00-18h30	Clôture, remise des prix, Amphi Poincaré		

Comité d'organisation :

Eric André, William Salomon, Maxime Giardinetti, Jérôme Mahé, Arnaud Jaoul (doctorants organisateurs), Vincent Gandon (Président du comité, directeur du pôle COB), Christophe Colbeau-Justin (Directeur de l'ED), Marie-Pierre Gageot (directrice du pôle CPBA), Sébastien Floquet (Directeur du pôle CIM), Corinne Gosmini (correspondante polytechnique de l'ED), Corinne Ruello (administratrice)

Le comité d'organisation souhaite la bienvenue aux 310 participants de la 1^{ère} journée de l'Ecole Doctorale 2MIB et remercie très sincèrement les organismes suivants pour leur contribution financière :

Le département de chimie de l'UPSay, Le LabEx CHARM3AT, Le CEA, L'Ecole Polytechnique, L'ED 470, L'Association des Doctorants de l'UVSQ, La SCF via sa section régionale IdF, La société TCI



Conférence plénière

Des Matériaux Nanoporeux Flexibles

Alain Fuchs¹, Anne Boutin² et François-Xavier Coudert¹

¹ CNRS et Chimie ParisTech; ² CNRS et École normale supérieure, Paris
alain.fuchs@cnrs.fr

Cette conférence débutera par une brève introduction consacrée à la description de la situation et des perspectives pour l'emploi scientifique en France et à l'international ces prochaines années.

Les matériaux poreux (zéolithes, charbons actifs, nanotubes, ...) ont fait l'objet de nombreuses études depuis assez longtemps, en raison notamment de leur usage dans des procédés de séparation, de catalyse, d'échange d'ions, en tant que capteurs également ou encore dans le domaine du relargage contrôlé de médicaments. Lorsque la taille des pores est de l'ordre du nanomètre, on parle de matériaux « nanoporeux ».

Au cours des dernières années, de nouvelles classes de matériaux cristallins nanoporeux à porosité contrôlée sont apparues, caractérisées par des liaisons chimiques de plus faible intensité que celles que l'on rencontre dans des matériaux inorganiques traditionnels tels que les alumino-silicates. Les plus connus sont les MOFs (Metal-Organic Frameworks) qui font l'objet d'une littérature extrêmement abondante (20,000 articles publiés à ce jour, 15,000 structures répertoriées dans la base cristallographique Cambridge, ...).

Parmi ces nouveaux matériaux hybrides, une sous-espèce présente des propriétés de *flexibilité structurale* parfois spectaculaire. Des transformations de grande amplitude sont observées dans certains de ces matériaux, sous l'effet d'une stimulation externe de nature physico-chimique : lumière, température, contrainte mécanique ou adsorption d'un gaz simple.

Dans cette conférence, on décrira les propriétés de quelques-uns de ces matériaux flexibles, que l'on explorera à l'aide de diverses méthodes théoriques.

Conférence invitée

Pôle CPBA

Prédire simplement les propriétés catalytiques des surfaces et nanoparticules métalliques

Philippe Sautet

¹ *Laboratory of Chemistry, Institute of Chemistry, University of Lyon ;* ² *CNRS and Ecole Normale Supérieure of Lyon, 46 Allée d'Italie, 69364 Lyon 07, France*
philippe.sautet@ens-lyon.fr

Résumé des communications orales

Pôle CPBA

Oxydation électro-catalytique de l'eau : étude de l'efficacité relative des polyoxoanions contenant des centres cobalt(II) et/ou Manganèse(II).

Charyle S. Ayingone Mezui¹, Anne-Lucie Teillout ², Israël Mbomekalle³, Pedro De Oliveira⁴

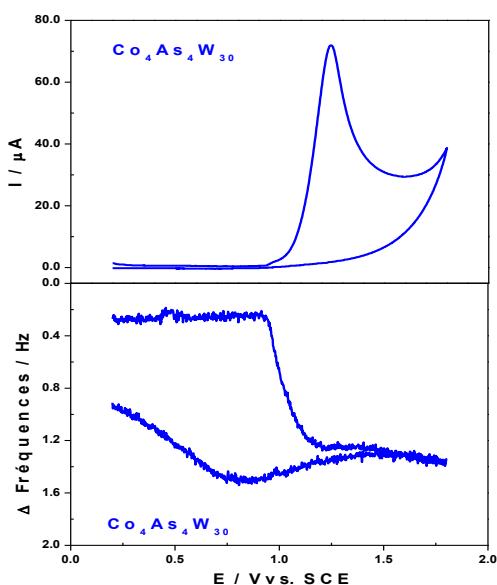
^{1;2;3;4} Laboratoire de chimie Physique, UMR 8000 CNRS, Université paris-Sud,
91405 Orsay Cedex.

charyle.ayingone-mezui@u-psud.fr

Les meilleurs catalyseurs pour la réaction d'oxydation de l'eau sont des oxydes de métaux de transition à base de Co, Ni ou Mn. Le développement d'une nouvelle classe de catalyseurs moléculaires répond à la nécessité de réduire la quantité de métal utilisé tout en combinant les avantages de la catalyse homogène, molécules solubles dans l'eau, à ceux de la catalyse hétérogène, oxydes électro-déposés.ⁱ

En effet, de nouveaux composés de la famille des polytungstates contenant plusieurs centres Co^{II} ont montré une très bonne efficacité vis-à-vis de l'oxydation de l'eau.ⁱⁱ Ceci dit, il est toujours difficile de savoir si le processus catalytique est gouverné par l'espèce moléculaire en solution ou par les oxydes métalliques qui se déposent à la surface de l'électrode de travail.ⁱⁱⁱ

Dans cette étude, nous avons synthétisé et caractérisé par diverses méthodes physico-chimiques (Spectroscopies IR et UV-Visible, Diffraction des Rayons X, ...) une famille de polyanions tungstiques contenant respectivement deux centres métalliques identiques, $[M_2(As_2W_{15}O_{56})_2]^{18-}$ (M = Co^{II} ou Mn^{II}), quatre centres métalliques identiques, $[M_4(As_2W_{15}O_{56})_2]^{16-}$ (M = Co^{II} ou Mn^{II}), ou quatre centres métalliques deux à deux identiques, $[M_2M'_2(As_2W_{15}O_{56})_2]^{16-}$ (M = M' = Co^{II} ou Mn^{II}). L'électrochimie couplée à la microbalance à



cristal de quartz a montré que l'activité électro-catalytique de la plus part de ces composés vis-à-vis de l'oxydation de l'eau était en partie due au film d'oxydes métalliques qui se déposait à la surface d'une électrode de carbone vitreux lorsque celle-ci est portée à des valeurs de potentiels supérieures à +1.0 V vs. Dans le cas du composé contenant uniquement deux centres de Co^{II}, on n'a pas observé de film à la surface de l'électrode de travail, pourtant ce dernier est tout aussi efficace pour l'oxydation de l'eau. Les films déposés par électrolyse à différentes valeurs de potentiels ($E > +1.0$ V vs. SCE) ont été caractérisé par XPS.

Figure 1. CV et variation de fréquence de $Co_4As_4W_{30}$ dans 0.2M $Na_2HPO_4 + H_3PO_4$ / pH7 microbalance.

ⁱ Kanan, M. W.; Nocera, D. G., *Science* **2008**, 321, 1072 - 1075.

ⁱⁱ Goberna-Ferron, S.; Vigara, L.; Soriano-Lopez, J.; Galan-Mascaros, J. R., *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 11707 - 11715.

ⁱⁱⁱ Stracke, J. J.; Finke, R. G., *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 14872 - 1487

Nanoparticules métalliques pour améliorer la radiothérapie

D. Salado Leza¹, M. Bolsa¹, L. Stefancikova¹, E. Porcel¹, H. Remita² and S. Lacombe¹

¹*Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay (UMR 8214) Université Paris-Sud CNRS 91405 Orsay, France*

²*Laboratoire de Chimie Physique (UMR 8000) Université Paris-Sud CNRS 91405 Orsay, France*

Le cancer est l'une des principales causes de décès dans le monde. L'amélioration des traitements et le développement de techniques plus efficaces sont d'un intérêt social majeur. La radiothérapie conventionnelle (rayons X et rayons gamma) permet de traiter des tumeurs profondes, cependant l'endommagement des tissus sains induit des effets secondaires aux patients. L'hadronthérapie est une technique alternative plus efficace basée sur l'utilisation des ions rapides (des protons ou des ions carbone) qui grâce à leurs propriétés physiques permettent de mieux cibler la tumeur et de préserver les tissus sains. La limite de cette technique pourtant est l'endommagement des tissus situés à l'entrée du faisceau.

Afin d'amplifier la mort cellulaire induit par des ions rapides et ainsi d'améliorer les performances de l'hadronthérapie, je travaille sur une stratégie innovante basée sur la combinaison de nano-médicaments composés d'atomes lourds, particulièrement des nanoparticules de platine, avec des faisceaux médicaux.

Mon projet de thèse consiste à utiliser une étude multi-échelle, de la molécule à la cellule, pour comprendre les mécanismes élémentaires et pour évaluer l'efficacité des nanoparticules à base de platine, combinée à l'irradiation avec des ions provenant d'un accélérateur médical. Par voie radiolytique, je synthétise des nanoparticules de platine stabilisées par des polymères biocompatibles, comme du polyéthylène glycol (PtNPs-PEG). Les propriétés radiosensibilisantes des nanoparticules sont étudiées sur l'ADN plasmidique (sonde moléculaire) et sur des cellules humaines cancéreuses. Dans cette journée, je vais présenter la méthode de synthèse de nanoparticules pour des applications médicales, leur caractérisation et les résultats des études réalisées sur des cellules humaines (HeLa) qui montrent que les PtNPs-PEG amplifient efficacement la mort cellulaire induite par irradiation gamma et des ions carbone, des résultats qui seront prochainement publiés.

Étude par simulation de deux protéines fluorescentes : EOS et IRIS

Verdiere Jérémy

Bât 349 , 15 avenue Jean Perrin, 91405 Cedex Orsay

Jeremy.verdiere@u-psud.fr

Les protéines fluorescentes du type de la *Green Fluorescent Protein* sont très étudiées pour améliorer ou développer des techniques d'imagerie en biologie cellulaire.

Dans cette étude, nous comparons 2 protéines fluorescentes qui ne diffèrent que par un seul acide aminé : EOS et IRIS.

La protéine IRIS est une protéine photoactivable dans laquelle le chromophore peut subir une photo-isomérisation tandis que dans la protéine EOS, le chromophore ne s'isomérisé pas. De plus, leurs spectres d'absorption sont de largeurs très différentes.

Dans ce travail, nous déterminons à l'aide de simulations moléculaires classiques les spectres d'absorption et la dynamique du chromophore à l'état excité dans ces protéines afin de simuler le temps caractéristique de fluorescence et le rendement quantique de fluorescence. L'analyse de la dynamique du chromophore et de la protéine doit nous permettre d'identifier les différences d'interactions entre le chromophore et son environnement qui peuvent être responsables des différences de propriétés photophysiques entre deux protéines quasi identiques.

Acidités à l'interface silice amorphe/eau liquide par simulations de dynamique moléculaire ab-initio

M. Pfeiffer-Laplaud¹, D. Costa², F. Tielens³, M. Sulpizi⁴ et M.-P. Gaigeot^{1,5}

¹ LAMBE CNRS UMR8587, Université d'Evry val d'Essonne, Blvd F. Mitterrand, Bât Maupertuis, 91025 Evry, France ; ² Institut de Recherches de Chimie de Paris, Chimie Paristech CNRS, UMR8247, 11 rue P et M Curie, 75005 Paris, France ; ³ Sorbonne Université, UPMC Univ Paris 06, CNRS, Collège de France, Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris, 11 place Marcelin Berthelot, 75005 Paris, France ; ⁴Department of Physics, Johannes Gutenberg Universität, Staudingerweg 7, 55099, Mainz, Germany; ⁵ Institut Universitaire de France IUF, 103 Blvd St Michel, 75005 Paris, France ;

morgane.pfeiffer@univ-evry.fr

Bien que l'interface silice amorphe/eau liquide soit présente et utilisée dans divers domaines pour de multiples applications, les propriétés acido-basiques de cette interface restent mal caractérisées à l'heure actuelle. En particulier, le nombre exact d'acidités des silanols SiOH de surface et les valeurs associées des pKa restent pour le moment inconnus. Pourtant, la connaissance des propriétés acido-basiques de la silice en milieu aqueux est importante pour comprendre la réactivité à cette interface, avec des conséquences en géochimie, notamment pour le transport d'ions et de polluants dans l'eau souterraine, en nanotechnologie où les surfaces greffées ou biocompatibles sont d'importance pour des applications industrielles et médicales, en catalyse hétérogène et électrochimie où les interfaces à base de silice sont largement employées, ou encore en chimie analytique avec la chromatographie. De nombreuses expériences, depuis les titrages potentiométriques¹ jusqu'aux spectroscopies non-linéaires du second ordre^{2,3,4} en passant par la spectroscopie de photo-électrons⁵, ont tenté d'apporter cette connaissance des propriétés acido-basiques de cette interface, par des mesures directes ou indirectes. Un relatif consensus semble établi autour du caractère bimodal de l'acidité de la silice en présence d'eau liquide, c-à-d 2 valeurs distinctes de pKa. Les valeurs des pKa mesurés restent toutefois contradictoires et surtout l'identification à l'échelle microscopique des couples acide-base impliquant les silanols SiOH reste non élucidée. C'est cette dernière information qui est primordiale pour la réactivité des sites de surface.

C'est ici que les simulations de dynamique moléculaire ab initio dans le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT-MD) ont un rôle à jouer. En utilisant une approche novatrice développée par certains de nos collaborateurs, nous apportons un calcul direct et une interprétation microscopique des valeurs des pKa⁶ à la surface de la silice amorphe en contact avec l'eau liquide. Nous montrons clairement qu'à cette interface, il existe deux acidités qui gouvernent le processus de charge de la surface selon la réaction $\text{SiOH} = \text{SiO}^- + \text{H}^+$ quand on augmente le pH de la solution. Le premier pKa est acide et vaut 2-3, le second est basique et vaut 9-10, en très bon accord avec de nombreuses expériences¹⁻⁴. Au niveau microscopique, nous montrons que les réseaux locaux de liaisons hydrogène ainsi que la stabilisation de la base conjuguée sont les forces motrices des acidités des sites de surface, plus encore que le nombre de fonctions OH sur un atome de silicium ou le type de silanol (Q2 ou Q3) comme souvent évoqué dans la littérature. Nous montrons ainsi que les calculs théoriques de pKa par simulations microscopiques de dynamique moléculaire s'avèrent très précieux pour apporter une compréhension fine des propriétés acido-basiques de surfaces. L'article correspondant est actuellement en revue à J.Phys.Chem.C.

1 Allen, L. H. ; Matijevic, E. ; Meites, L. J. *Inorg. Nucl. Chem.* 1971, 1919, 247

2 Ong, S. ; Zhao, X. ; Eienthal, K. B. *Chem. Phys. Lett.* 1992, 191, 327

3 Ostroverkhov, V. ; Waychunas, G. A. ; Shen, Y. R. *Phys. Rev. Lett.* 2005, 94, 046102

4 Darlington, A. ; Gibbs-Davis, J. M. *J. Phys. Chem. C* 2015, 119, 16560

5 Duval, Y. ; Mielczarski, J. A. ; Pokrovsky, O. S. ; Mielczarski, E. ; Ehrhardt, J. J. *J. Phys. Chem. B* 2002, 106, 2937

6 Costanzo, F. ; Sulpizi, M. ; Valle, R. ; Sprik, M. *J. Chem. Phys.* 2011, 134, 1951

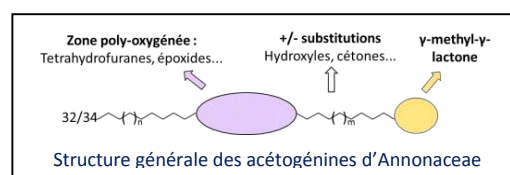
Étude de mélanges complexes de polyacétates grâce au couplage de la chromatographie en phase supercritique avec la spectrométrie de masse haute résolution

L. Laboureur¹, P. Champy², A. Brunelle¹ et D. Touboul¹

¹ Institut de Chimie des Substances Naturelles, CNRS UPR2301, Université Paris-Sud, Avenue de la Terrasse, 91198 Gif-sur-Yvette, France ; ² Laboratoire de Pharmacognosie, CNRS UMR 8076 BioCIS, Faculté de Pharmacie, Université Paris-Sud, 5 rue J.-B. Clément, 92296 Châtenay-Malabry, France

laurent.laboureur@cnrs.fr

Les acétogénines d'Annonaceae, polyacétates naturels spécifiques de cette famille botanique, sont des toxines alimentaires suspectées d'être des neurotoxines environnementales et sont également connues pour leur potentiel antitumoral.¹ Des études précédentes en collaboration avec le laboratoire BioCIS ont mis en lumière certaines limitations de l'approche HPLC-MS - chromatographie en phase liquide haute performance couplée à la spectrométrie de masse - (temps d'analyse d'une heure, faible résolution chromatographique)² pour la déréplication de cette classe de molécules dans des extraits végétaux, qui pourraient être comblées par l'utilisation d'un couplage SFC-MS.



Suite à la commercialisation relativement récente de nouveaux instruments, la chromatographie en phase supercritique (SFC) peut aujourd'hui apparaître comme une alternative aux techniques HPLC/UHPLC (chromatographie liquide ultra haute performance) pour l'étude de composés hydrophobes. En effet, ses propriétés physico-chimiques font que le CO₂ supercritique permet une excellente solubilité de ce type d'analytes et l'obtention de performances analytiques égales ou supérieures à l'UPLC.

Notre projet est basé sur le développement du couplage entre une SFC analytique de dernière génération et différentes techniques d'ionisation (ESI, APCI, APPI, ESSI, cationisation par des métaux) afin de déterminer les meilleures conditions d'analyse.

L'absence de standards nous oblige à développer et optimiser les méthodes chromatographiques en travaillant sur des extraits totaux de fruit. Dans ce type de mélanges complexes, plus de 150 composés appartenant à la classe des acétogénines ont déjà pu être identifiés en HPLC-MS.³

L'un des premiers objectifs est de développer et optimiser une séparation SFC efficace en travaillant sur un extrait de graines d'*Annona muricata* L. Ainsi, un criblage de colonnes et de conditions chromatographiques a été réalisé. Il en résulte une séparation satisfaisante qui, associée à la spectrométrie de masse haute résolution, permet l'identification d'une cinquantaine d'acétogénines pour un temps total d'analyse de l'ordre de 15 minutes.

L'objectif suivant vise à identifier les différents isomères grâce à des études structurales par spectrométrie de masse tandem MS/MS. Des travaux antérieurs ont montré que l'infusion de sels de lithium post-colonne permet l'obtention de fragments riches en informations structurales, donnant accès à la position des différents hydroxyles, cycles THF, le long de la chaîne carbonée.

Suite à ces études qualitatives, il est envisagé d'effectuer des études quantitatives sur différentes matrices biologiques afin de compléter une étude ADME (Absorption, Distribution, Métabolisation et Excrétion) grâce à la SFC-MS.⁴

[1] M. Höllerhage, A. Matusch, P. Champy, A. Lombès, M. Ruberg, W. H. Oertel, G. U. Höglinger, Exp. Neurol. 2009, 220, 133.

[2] J. Le Ven, I. Schmitz-Afonso, G. Lewin, O. Laprévote, A. Brunelle, D. Touboul, P. Champy, J. Mass Spectrom. 2012, 47, 1500.

[3] J. Allegrand, D. Touboul, I. Schmitz-Afonso, V. Guérineau, A. Giuliani, J. Le Ven, P. Champy, O. Laprévote, Rapid Commun. Mass Spectrom. 2010, 24, 3602.

[4] N. Bonneau, I. Schmitz-Afonso, A. Brunelle, D. Touboul, P. Champy, J. Chromatogr B 2015, 1004, 46.

Modification de la surface de TiO_2 par des nanoparticules bimétalliques pour la production d'hydrogène par photocatalyse.

A. Luna¹, H. Remita¹, M.A. Valenzuela², E. Louarn¹,
E. Novoseltseva¹, C. Colbeau-Justin¹

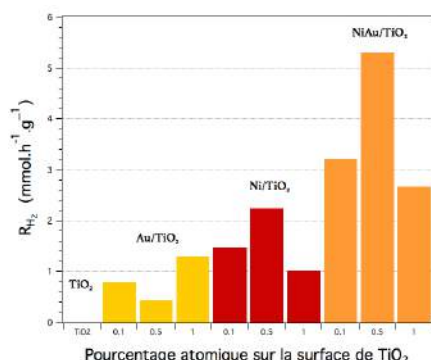
¹ Laboratoire de Chimie Physique, CNRS UMR 8000 Université Paris-Sud, Université Paris-Saclay
91405 Orsay, France

² Laboratorio de Catálisis y Materiales. ESIQIE-Instituto Politécnico Nacional. Zacatenco, 07738 México, México
ana-laura.luna-barron@u-psud.fr

La photocatalyse est une technologie prometteuse pour la production d'hydrogène, car elle est économiquement attractive et respectueuse de l'environnement par rapport aux méthodes plus conventionnelles. Dans ce contexte, de nombreuses études photocatalytiques ont été faites avec des semi-conducteurs modifiés en surface par des nanoparticules monométalliques. Ces études montrent que les métaux les plus actifs sont les métaux nobles^{1,2}.

Plus récemment, des nanoparticules bimétalliques ou des alliages ont été déposés à la surface des semi-conducteurs. Ces systèmes ont montré un effet favorable sur la performance de la production d'hydrogène et dans de nombreux cas surpassent les systèmes monométalliques. De plus, il est possible d'utiliser des métaux moins chers que les métaux nobles comme Cu, Co, Ag, Ni. Il reste toutefois essentiel de comprendre comment ces systèmes fonctionnent pour pouvoir produire de nouveaux photocatalyseurs, efficaces sous illumination solaire et moins coûteux³⁻⁵.

Dans ce travail, la production photocatalytique d'hydrogène a été étudiée sur une série de TiO_2 modifiée par des nanoparticules mono-métalliques d'Au, de Ni et de Pd et bimétalliques de NiAu et PdAu synthétisés par radiolyse. Cette méthode permet de synthétiser des nanoparticules bimétalliques de taille, composition et structure contrôlées. Les nanoparticules de métal/semi-conducteur ont été caractérisées par Réflectance UV-Visible, par Microscopie Electronique à Haute Résolution (MET-HR) et par Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS). La durée de vie des porteurs de charge a été mesurée par *Time Resolved Microwave Conductivity* (TRMC). La spectrométrie de masse a été utilisée pour suivre en continu l'évolution de la production d'hydrogène. Au-Ni/ TiO_2 présente une activité supérieure aux photocatalyseurs Au/ TiO_2 et Ni/ TiO_2 pour la production d'hydrogène.



Références

- 1 H. Miyama et al., Chem Phys Letters, 106, 128, (1984)
- 2 G.R. Bamwenda et al., J. Photochem. Photobiol A : Chem., 89,177, (1995)
- 3 Su et al., ACS Nano, 8, 3490,(2014)
- 4 Anna Zielińska-Jurek, J Nanomater, (2014)
- 5 Z. Hai et al. New J. Chem, 38, 5279, (2014)

Fig. 1 Vitesse de photo-production d'hydrogène à partir d'une solution de Méthanol 10 %v.

Spectroscopie en phase gazeuse de paires d'ions d'intérêt biologique

S. Habka^{1,2}, V. Brenner^{2,1}, M. Mons^{2,1} et E. Gloaguen^{1,2}

¹ CNRS, INP, Laboratoire Francis Perrin (URA 2453 CEA-CNRS), 91191 Gif-sur-Yvette, Cedex – France

² CEA, IRAMIS, Laboratoire Francis Perrin (URA 2453 CEA-CNRS), 91191 Gif-sur-Yvette, Cedex – France

sana.habka@cea.fr

En solution, des ions de charges opposées ont tendance, sous certaines conditions, à s'associer et former des paires d'ions. Les biomolécules, très souvent chargées localement, peuvent former des paires de ce type avec les ions présents dans leur environnement (surtout Na^+ , K^+ et Cl^- omniprésents dans le milieu biologique) [1] ; c'est notamment le cas des protéines possédant des résidus acides, présents sous forme de carboxylates, qui interagissent avec les cations de leur environnement. Notre étude porte sur de telles paires d'ions entre des anions carboxylates ($\text{Ph-CH}_2\text{-COO}^-$) et des cations alcalins (M^+ avec $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$), que nous formons et isolons en phase gazeuse pour les caractériser. La combinaison entre l'approche expérimentale, qui fait appel à la spectroscopie IR et UV en phase gazeuse, et l'approche théorique, notamment au travers de calculs utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité corrigée de la dispersion (DFT-D), a permis de caractériser ces paires d'ions de contact. Egalement, nous avons pu déduire que la structure de ces petits modèles flexibles est gouvernée par l'interaction cation-anion. L'étude a été poursuivie en incluant des anions plus flexibles, dont la chaîne carbonée est de longueur croissante, comme le phénylbutyrate de lithium ($\text{Ph-(CH}_2)_3\text{-COO}^-$, Li^+). Nous constatons que la structure de ce système est régie par une deuxième interaction qui se trouve entre le cation et le cycle aromatique (interaction cation- π) [2] (figure).

Cette étude préliminaire ouvre la voie vers l'étude de systèmes plus complexes et biologiquement plus pertinents, dont les paires d'ions micro-solvatées qui sont plus délicates à caractériser.

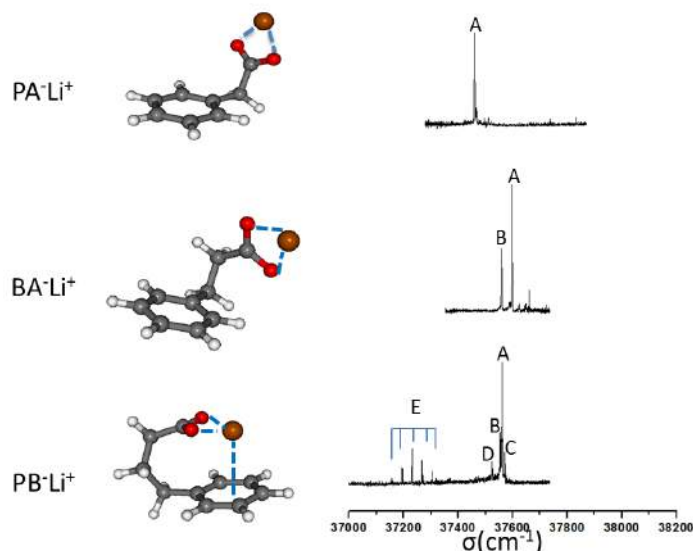


Figure : Résultats obtenus pour les différentes paires d'ions (phénylacétate de lithium : PA-Li^+ , benzylacétate de lithium : BA-Li^+ , et phénylbutyrate de lithium : PB-Li^+). La spectroscopie UV dans la région de la première transition $\pi\text{-}\pi^*$ du cycle aromatique a été réalisée par la technique d'ionisation résonante à deux photons (IR2P) ; les signatures UV des conformations détectées pour chaque paire ont été indiquées par une lettre. L'allongement de la chaîne carbonée de l'anion induit l'apparition pour le phénylbutyrate de lithium (PB-Li^+) d'une nouvelle conformation (E) possédant une interaction cation- π , permise par la plus grande flexibilité moléculaire.

[1] K. D. Collins, Biophys. Chem., 167, 43 (2012)

[2] D. A. Dougherty, Acc. Chem. Res., 46 (4), 885-893 (2013).

Etude des mécanismes de fragmentation de l'uracile protoné en phase gazeuse par couplage de spectrométrie de masse tandem et simulations de dynamique moléculaire QM+MM

E. Rossich Molina^{1,2}, J.-Y. Salpin^{1,2} et R. Spezia^{1,2}

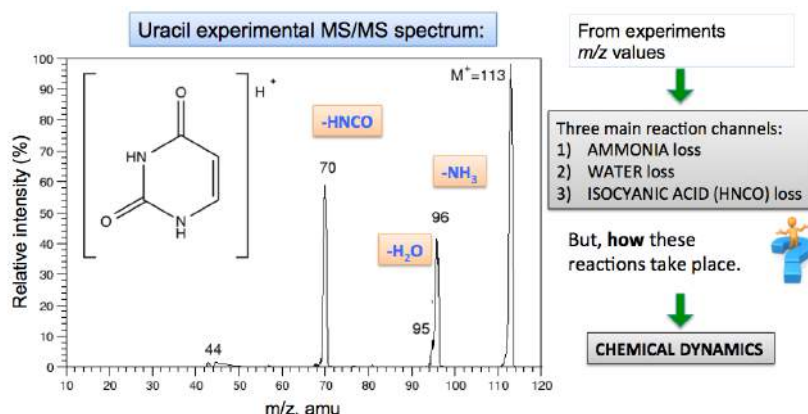
¹ Université d'Evry Val d'Essonne – Laboratoire Analyse et Modélisation pour la Biologie et l'Environnement – Boulevard François Mitterrand – 91025 Evry – France ; ² CNRS- UMR 8587

estefania.rossichmolina@univ-evry.fr

L'ADN est présent dans les noyaux des cellules eucaryotes et son rôle vital dans l'héritage et de la protéine codage a été décrit il y a longtemps. La présence d'uracile dans l'ADN donne lieu aux désappariements uracile:adénine et uracile:guanine qui représentent un problème car ils sont respectivement cytotoxiques et mutagènes. Il est par conséquent important comprendre la réactivité chimique des bases nucléiques, et notamment de l'uracile.

L'étude de la réactivité des biomolécules en phase gazeuse est une approche puissante, qui permet de s'affranchir de tout effet d'environnement et ainsi accéder directement aux propriétés intrinsèques importantes de la molécule d'intérêt. La spectrométrie de masse est un outil clé pour accéder à ces propriétés en phase gazeuse.

Durant cette étude, nous nous sommes intéressés à la réactivité unimoléculaire en phase gazeuse de l'uracile. Dans ce but, nous avons couplé les simulations de dynamique moléculaire mixte classique-quantique (QM+MM) des collisions entre l'uracile et l'argon, à des expériences de spectrométrie de masse en tandem (ESI-MS/MS). Cela nous a permis de parvenir à une compréhension plus approfondie des mécanismes de fragmentation qui se produisent lors de la collision induite dissociation (CID) de l'uracile protoné formé en phase gazeuse par électrospray (ESI). En utilisant cette approche, nous avons été en mesure de caractériser avec succès d'abord les voies de fragmentation caractéristiques : perte d'ammoniac (m/z 96), perte d'eau (m/z 95) et la perte de l'acide cyanique ou isocyanique (m/z 70).[1] Cette dernière correspond à une réaction de type retro-Diels-Alder qui a été proposée dans la littérature,[2] mais qui a été récemment remise en question.[3] En outre, nous avons également réalisé des expériences de marquage isotopique pour aider à la compréhension des mécanismes de fragmentation. Les mécanismes de fragmentation obtenus au cours des simulations et ceux déduits des marquages isotopiques sont en parfait accord. Les bons résultats de dynamique ouvrent la porte à la possibilité de comprendre la réactivité d'autres systèmes similaires, tel que l'uracile en interaction avec des métaux, mais également d'autres bases nucléiques et blocs de l'ADN. Nos recherches s'orientent dans cette direction.



[1] E.Rossich Molina, D.Ortiz, J.-Y.Salpin and R.Spezia. Elucidating collision induced dissociation products and reaction mechanisms of protonated uracil by coupling chemical dynamics simulations with tandem mass spectrometry experiments. *J. Mass Spectrom.* Accepted. (2015). DOI : 10.1002/jms.3704

[2] C.C. Nelson and J.A. McCloskey. Collision-induced dissociation of uracil and its derivatives. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 1994, 5, 339–349.

[3] D.G. Beach and W.Gabryelski. Revisiting the reactivity of uracil during collision induced dissociation: tautomerism and charge-directed processes. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 2012, 23, 858–868.

L'inefficacité des antibiotiques contre des biofilms bactériens cliniques : visualiser et quantifier à l'échelle sub-cellulaire pour mieux comprendre

R. Boudjemaa¹, R. Briandet², M. Revest³, C. Jacqueline⁴, J. Caillon⁴, C. Cabriel¹, N. Bourg¹, G. Dupuis⁵, S. Lévêque-Fort¹, M-P. Fontaine-Aupart¹, K. Steenkeste¹

¹ Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay (ISMO), CNRS, Univ. Paris-Sud, Université Paris-Saclay, F-91405 Orsay, France ; ² INRA, MICALIS B2HM, Jouy-en-Josas, France ; ³ CHU Rennes, France ; ⁴ Faculté de Médecine, Université de Nantes, France ; ⁵ Centre Laser de l'Université Paris-Sud (CLUPS/LUMAT), Univ. Paris-Sud, CNRS, Institut d'Optique Graduate School, Université Paris-Saclay, F-91405 Orsay, France
rym.boudjemaa@u-psud.fr

Les bactéries sont des microorganismes capables de se développer et de proliférer indépendamment les uns des autres en milieu liquide. Mais elles peuvent également adhérer à une surface et former des communautés denses englobées dans une matrice d'exopolymères (ADN, sucres, protéines, eau) : les biofilms. Un problème majeur rencontré en pratique clinique est la perte d'activité des antibiotiques vis-à-vis des bactéries incluses dans les biofilms. C'est le cas par exemple pour le staphylocoque doré (*Staphylococcus aureus*), bactérie pathogène impliquée dans des infections humaines gravissimes liées à la formation de biofilms (ostéomyélite, endocardite, infections sur implants...etc.). Dans ce contexte, une meilleure compréhension des processus physico-chimiques responsables de la tolérance des biofilms à l'action des antibiotiques présente un intérêt majeur pour une utilisation plus efficace de l'antibiothérapie en clinique.

Dans cette étude, nous avons optimisé un modèle *in vitro* de biofilm de *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) capable de mimer les conditions d'infection sur implant cardiovasculaire rencontrées *in vivo* et permettant d'évaluer l'action de deux antibiotiques utilisés cliniquement (la vancomycine et la daptomycine) seuls ou en association avec la rifampicine. Les expériences ont été menées sur des bactéries planctoniques (en suspension) ainsi que sur des bactéries incluses en biofilms, issues de quatre souches bactériennes de *S. aureus*, sensibles ou résistantes à la méticilline, cliniques ou de collection. Pour ce faire, nous avons combiné les méthodes de microbiologie classiques (dénombrements sur milieux gélosés) pour évaluer les cinétiques de bactéricidie et l'imagerie de fluorescence pour visualiser et quantifier la répartition de la mortalité cellulaire au sein des biofilms au cours du temps. Par ailleurs la diffusion, la biodisponibilité et la localisation des antibiotiques au sein de ces biostructures ont été sondées en combinant l'utilisation de méthodes d'imagerie de fluorescence dynamique (imagerie time-lapse et Fluorescence Recovery After Photobleaching) et super-résolue (imagerie dSTORM).

Nous avons ainsi montré que les antibiotiques Vancomycine et Daptomycine utilisés seuls étaient complètement inefficaces vis-à-vis des bactéries incluses en biofilm. Ce résultat n'est pas dû à un manque de biodisponibilité de chacun de ces principes actifs dans toute l'épaisseur de la biomasse (libre pénétration et diffusion révélées par imagerie time-lapse et FRAP). Il faut plutôt rechercher une explication de cette non-efficacité des antibiotiques dans leur localisation et/ou la physiologie des bactéries. En effet, nous avons pu quantifier une large proportion de bactéries « en dormance » dans les biofilms, un état physiologique contre lequel la vancomycine est inefficace. Concernant la daptomycine, les mesures de dSTORM ont révélé sa plus grande affinité pour la matrice extracellulaire que pour les bactéries. Il faut accroître la concentration de l'antibiotique de façon drastique pour qu'il interagisse efficacement avec les cellules, des conditions incompatibles avec une utilisation clinique.

Ainsi, seules les associations d'antibiotiques vancomycine-rifampicine et daptomycine-rifampicine se sont révélées efficaces pour traiter les biofilms de *S. aureus* : la rifampicine n'interagit pas avec la matrice d'exopolymères et pénètre au sein des cellules quel que soit leur état physiologique mais génère des bactéries résistantes dont la croissance est inhibée par la vancomycine ou la daptomycine.

Ces travaux se poursuivent en utilisant des conditions de croissance des biofilms de plus en plus proches du *in vivo* : utilisation de prothèses vasculaires comme support, présence des cellules immunitaires dans le fluide suspendant. Notre objectif est de pouvoir définir un modèle *in vitro* pouvant parfaitement se substituer au modèle animal.

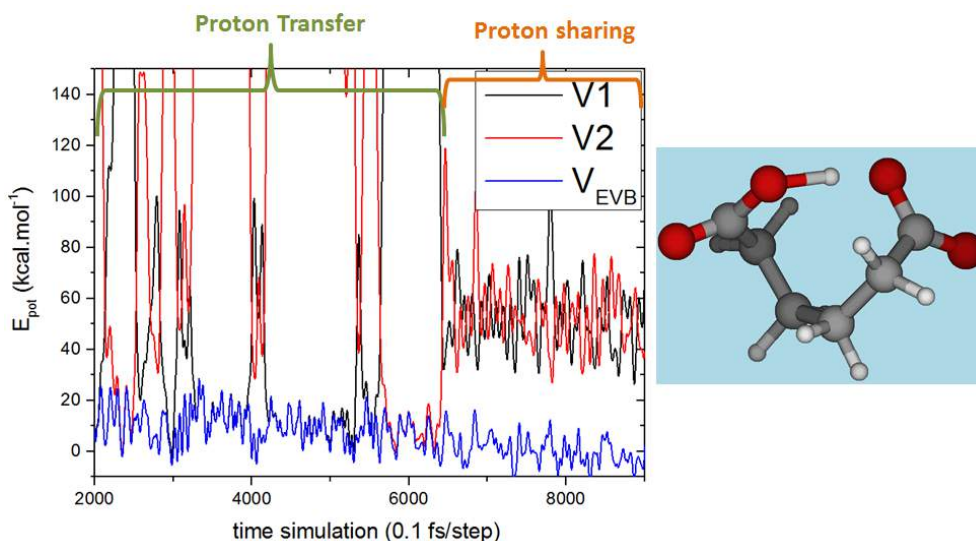
Proton transfer via EVB model

F. Thauunay¹, C. Clavaguéra¹, F. Calvo² et G. Ohanessian¹

¹ Laboratoire de Chimie Moléculaire (LCM) – Ecole Polytechnique de Palaiseau, CNRS : UMR9168 - France ; ² Laboratoire interdisciplinaire de Physique (LASIM) – Université Joseph Fourier, Grenoble 1

Florian.thauunay@polytechnique.edu

Classical molecular dynamics with the AMOEBA^[1] polarizable force field is used for behavioral studies (ions hydration) or spectroscopic (peptides signatures, dynamic assignment of IR bands^[2]). The high level treatment of electrostatic interactions and explicit consideration of polarization effects offer high sensitivity to environmental effects, such as hydrogen bonding or water molecules. The limit of this approach is the study of reactivity, including proton exchange mechanisms whose spectroscopic signatures can be very characteristics but which may not be reproduced via a conventional model based on a single force field. To address this problem, we implemented proton transfer in the latest version of TINKER^[3] software suite. This model was applied to the study of adipic acid ($C_6O_4H_9$) of which experimental spectrum emphasizes the strong dependence of proton sharing. A first version deals with the exchange of proton via a jump between the donor and acceptor sites, and notes the importance of a continuous transfer model for such sensitive data as spectroscopy. A second version is based on the Empirical Valence Bond (EVB)^[4] model, which involves three potential, donor and acceptor configurations and a coupling potential, obtained by fitting an ab-initio surface. Various forms of coupling potential will be discussed, as the factors that promote the sharing of the proton. Finally, using the Dipole Autocorrelation Function (DACF)^[5] method implemented in TINKER, dynamical IR spectrum is obtained.



[1] P. Ren and J. W. Ponder, *J. Phys. Chem. B*, 107, 5933 (2003)

[2] F. Thauunay, J-P. Dognon, G. Ohanessian and C. Clavaguéra, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17, 25968 (2015)

[3] J. W. Ponder, *TINKER – Software Tools for Molecular Design* (version 7), <http://dasher.wustl.edu/tinker>, 2014

[4] R. Vuilleumier, D. Borgis, *J. Mol. Struct.*, 436-437, 555 (1997)

[5] D. Semrouni, A. Scharma, J-P. Dognon, G. Ohanessian and C. Clavaguéra, *J. Chem. Theory Comput.*, 10, 3190 (2014)

Etude de l'environnement de l'hème de la Neuroglobine : stabilité et cinétique de fixation de ligand.

E. André¹, V. Derrien¹, E. Lescop², P. Sebban¹ et S. Bernad¹

¹ Université Paris Sud, CNRS-UMR 8000, 15 av J. Perrin, 91405 Orsay Cedex, France;

² CNRS - UPR 2301 Bâtiment 27, 1, av. de la Terrasse 91198 Gif-sur-Yvette Cedex France

eric.andre@u-psud.fr

La neuroglobine (Ngb) est une protéine appartenant à la famille des globines. Elle a été découverte il y a une dizaine d'année¹. Bien que présentant une structure relativement proche des globines classiques comme la myoglobine, sa séquence en acides aminés est très différente de celles des globines classiques (25% d'identité de séquence avec la myoglobine).

La neuroglobine humaine (Ngb WT) possède de nombreuses particularités. Contrairement aux autres globines, son hème est hexacoordiné par deux histidines distale et proximale. Elle détient également un pont disulfure entre deux cystéines, C46 et C55, qui n'est pas présent chez les autres globines. Ce pont disulfure influe sur la cinétique de fixation de ligands de cette protéine.

La neuroglobine est située dans les neurones et dans la rétine. Elle s'y trouve en concentration trop faible pour jouer le rôle de transporteur de dioxygène comme les globines classiques. Son rôle physiologique demeure donc encore inconnu. Plusieurs hypothèses sont émises (rôle protecteur en cas de stress oxydant par exemple).

Dans l'étude présentée ici, des mutations sur des acides aminés clés ont été réalisées dans la protéine. Ces acides aminés ont été déterminés par comparaison avec les séquences des autres globines. L'objectif est d'observer l'influence de ces mutations sur la stabilité et la capacité de la protéine à fixer un ligand, le cyanure, afin de dégager le rôle et les apports de ces acides aminés.

De plus un fait récurrent dans la cinétique de fixation de ligands concernant la neuroglobine est que les différentes étapes cinétiques sont décrites par un comportement en bi-exponentielle. Cependant aucune explication précise n'a déjà été fournie. Aussi, en couplant RMN² et spectroscopie UV-Visible³ nous avons montré que ce comportement était dû à la présence des deux conformations de l'hème.

Enfin, en réalisant une étude cinétique sur une large gamme de concentrations en cyanure, le comportement de l'hème a pu être suivi en fonction de la concentration en cyanure, en fonction de la présence ou non du pont disulfure et en fonction des mutations réalisées.

¹ T. Burmester & al. A vertebrate globin expressed in the brain, *Nature*, 2000, 407, 520-523

² A. Bocahut & al. Heme orientation modulates histidine dissociation and ligand binding kinetics in hexacoordinated human neuroglobine, *J. Biol. Inorg. Chem*, 2013, 18, 111-122

³ S. Herold & al. Reactivity Studies of the Fe(III) and Fe(II)NO Forms of Human Neuroglobin Reveal a Potential Role against oxidative Stress, *J. Biol. Chem*, 2004, 279, 22, 22841-22847

Isomerization mechanisms and vibrational energy transfers of formic acid in an argon matrix.

Sacha Abadie¹, Riccardo Spezia¹, Marie-Pierre Gaiageot^{1, 2},

Benny Gerber^{3, 4}, Markku Rasanen³

¹Laboratoire Analyse et Modélisation pour la Biologie et l'Environnement, LAMBE UMR CNRS 8587, Université d'Evry val d'Essonne, Blvd F. Mitterrand, Bat Maupertuis, 91025 Evry, France

²Institut Universitaire de France IUF, 103 Blvd St Michel, 75005 Paris, France

³Department of Chemistry, University of Helsinki, Finland.

⁴Department of Chemistry, Hebrew University, Jerusalem, Israel & Department of Chemistry, University of California, Irvine, California

We have investigated the conformational dynamics of a host molecule (formic acid) embedded in an inert argon matrix subsequently to vibrational excitations, using DFT-based molecular dynamics simulations (DFT-MD). The issues are to understand 1) how the initial vibrational energy deposited within the Formic Acid host molecule is redistributed in the system (intra and/or inter-molecular vibrational relaxation) 2) the mechanisms and pathways for the trans- cis isomerization of formic acid in the argon matrix. We want to understand whether the surrounding matrix plays a role in this isomerization and what is the effect of the vibrational relaxation and energy transfers on the argon matrix.

We have implemented a theoretical method to selectively excite vibrational modes and quantify vibrational energies assigned to each normal mode by two different representations: a classical sampling and a quantum Wigner sampling.

We present DFT-MD vibrational relaxation of formic acid following an excitation of one quanta ($n=1$) into the combined OH stretch and wagging modes, where we observed the trans- to cis- isomerization during our dynamical time-scale of 15-20ps. We will describe the isomerization mechanisms, and energy transfers, at the atomic scale.

Dynamique des radicaux isolés en échelle femtoseconde

Anja Röder¹, Lionel Poisson², Ingo Fischer¹

¹University of Wuerzburg, Am Hubland Süd 97074 Wuerzburg, Germany

²CEA, Laboratoire Francis Perrin-Bât 522 91191 Gif-sur-Yvette, France

anja.roeder@cea.fr

Les radicaux sont des intermédiaires importantes dans la combustion [1] et ils sont également impliqués dans la formation des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), qui sont des précurseurs de suie. [2] Vu qu'ils sont thermodynamiquement stables et cinétiquement instables, ils jouent un rôle important dans la formation des molécules complexes dans l'espace et dans les nuages galactiques. [3]

Les radicaux sont produits à partir du précurseur nitrite via pyrolyse et ils sont ensuite examinés en phase gazeuse en faisant des expériences pompe-sonde résolues en échelle femtoseconde. Utilisant la spectroscopie de masse et la spectroscopie de photoélectrons permet d'examiner la durée de vie des états excités de ces radicaux.



Figure 1: Production du radical benzyle via pyrolyse

Le radical benzyle a été excité dans l'état D₅ par un laser fs à 266 nm et ionisé ensuite soit par un laser de sonde à 800 nm ou à 400 nm. Les spectres de masses obtenus avec la sonde à 800 nm montrent deux temps de déclin ($\tau_1 = 80$ fs; $\tau_2 = 1.5$ ps), contrairement aux spectres de masse obtenus avec une sonde de 400 nm, qui montrent qu'un temps de déclin ($\tau_1 = 80$ fs).

Les spectres de photoélectrons obtenus avec une sonde de 800 nm montrent, outre que les mêmes temps de déclins que les spectres de masse, un spectre d'empreinte de Rydberg. Ce spectre correspond à une série P. Avec 400 nm comme sonde on observe qu'un seul pic avec une dépendance temporelle.

Ces résultats peuvent être expliqués en se basant sur des calculs théoriques effectués par le groupe de R. Mitric (Würzburg). Ils postulent une dépopulation rapide du D₅ dans l'état D₃, qui lui-même décline plus lentement dans l'état D₁. Vu que les spectres obtenus avec le laser 800 nm comme sonde sont des spectres issus d'une ionisation multiphotonique, l'énergie totale déposée est supérieure à celle d'une sonde à 400 nm, ce qui permet de d'observer le déclin d'états plus profonds.

Des résultats préliminaires du radical 2-méthyl allyle seront présentés.

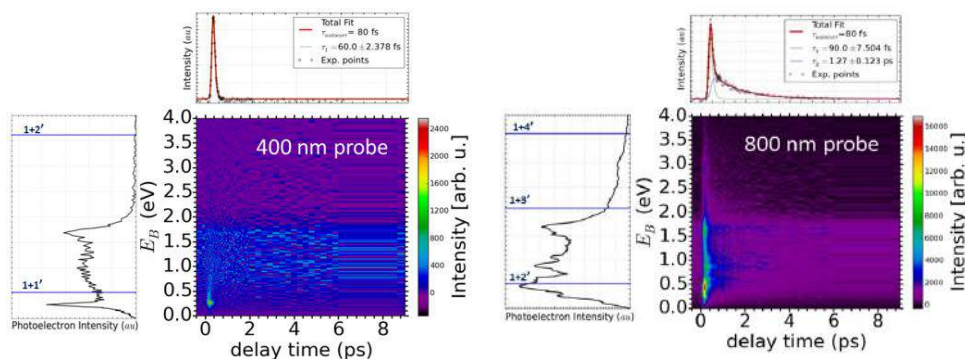


Figure 2: Spectres de photoélectrons avec un laser de sonde à 400 nm (gauche) et à 800 nm (droit)

Acknowledgements: Roland Mitric

[1] Miller, J.A.; Kee, R.J.; Westbrook, C.K. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1990**, 41, 345

[2] Kohse-Höinghaus K.; Atakan B., Kasper T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002** 4 2056-2062

[3] Herbst E. *Chem. Soc. Rev.* **2001**, 30, 168

Approche in-silico du transfert de proton à l'état excité appliquée aux protéines fluorescentes vertes et ses mutants

D. Clavel^{1,2}, J. Ridard¹, I. Demachy¹, F. Merola¹, A. Royant², B. Levy¹, H. Pasquier¹

¹ Laboratoire de Chimie Physique, Université Paris Saclay ; ² Institut de Biologie Structurale,
European Photon and Neutron Science Campus Grenoble
damien.clavel@u-psud.fr

La protéine fluorescente verte issue de la méduse *Aequoria Victoria* (wt-GFP) et ses homologues sont largement utilisées en recherche fondamentale et appliquée pour visualiser des événements cellulaires permettant la compréhension d'une large gamme de processus biologiques des niveaux moléculaire à macroscopique [1].

La structure 3D en forme de tonneau des protéines fluorescentes protège un chromophore naturellement formé par trois acides aminés clefs. Un réseau de liaisons hydrogènes (LHs) contraint le chromophore et régule ses propriétés de fluorescence et son état de protonation. Le spectre d'absorption de la wt-GFP montre deux bandes à 398 nm et 478 nm qui correspondent aux formes anionique et protoné du chromophore. L'excitation de ces deux bandes ne produit qu'une bande d'émission vers 500/510 nm. Le fort déplacement de Stokes suite à l'excitation à 398 nm est induit par un mécanisme picoseconde de transfert de proton à l'état excité (ESPT). L'ESPT s'effectue le long de réseaux de LHs dont le plus court s'établit entre le chromophore protoné et le glutamate 222 [2].

A ce jour les réseaux de LHs ont été exploités sur la base de structures cristallographiques, cependant l'exploitation de dynamiques moléculaires (MDs) permettrait d'apporter des informations sur leur dynamique [3] [4]. Ce travail présente un algorithme d'exploitation de MDs qui recherche les réseaux de LHs partant du chromophore à un résidu d'intérêt pour une série de mutants de la wt-GFP aux vitesses d'ESPT distinctes. La recherche des réseaux de LHs se base sur 4 critères: pavement de l'espace 3D, critères de LHs, partitionnement des réseaux de LH et limitation des résultats aux atomes d'intérêt.

[1] Chudakov D. et al., *Physiol. Rev.* 2010

[2] Merola F. et al., *Advanced Fluorescence Reporters in Chemistry and Biology I: 347 Fundamentals and Molecular Design* 2010

[3] Wineman-Fischer V. et al., *Phys. Chem.* 2014

[4] Shu X. et al., *Protein Science* 2009

Synthèse et Propriétés Photophysiques de Matériaux Moléculaires Méchanofluorochromes

Marine LOUIS¹, Arnaud BROSSEAU¹, Gilles Clavier¹, Fuyuki ITO², Laurence BODELOT³,
Clémence ALLAIN¹, Rémi METIVIER¹

¹ PPSM UMR8531 CNRS, ENS Cachan-Université Paris-Saclay, 94230 Cachan;

² Dpt of Chemistry, Faculty of Education, Shinshu Univ, Nagano, Japan;

³ LMS, École Polytechnique, 91128 Palaiseau.

marine.louis@ens-cachan.fr

Le méchanofluorochromisme est un domaine de recherche récent ^[1], innovant, se situant à la frontière entre la chimie de synthèse, la photophysique et la mécanique. Les matériaux méchanofluorochromes (MFC) sont une classe de matériaux caractérisés par une modification de leur longueur d'onde d'émission, à l'état solide, lorsqu'ils sont soumis à des contraintes mécaniques (pression, cisaillement, étirement...). Ils suscitent un intérêt croissant, notamment pour leur possible application en tant que capteurs ^[2] sur des matériaux de construction ou en aéronautique par exemple.

Nous nous sommes intéressés à la famille des molécules bore dicétones, déjà connues pour présenter d'intéressantes propriétés MFC ainsi qu'un important rendement quantique de fluorescence à l'état solide ^[3]. Nous avons synthétisé de nouveaux composés en modifiant les substituants permettant, ou non, la formation de liaisons hydrogènes, pour analyser leur impact sur les propriétés MFC observées.

Cette nouvelle série de composés de la famille des bore dicétones présente un comportement MFC. Les synthèses ainsi que les propriétés photophysiques, spectroscopiques et mécaniques de ces composés seront exposées et comparées aux résultats structuraux et théoriques obtenus. Des études par spectroscopie résolue en temps et par imagerie AFM couplé à la microscopie de fluorescence seront présentées.

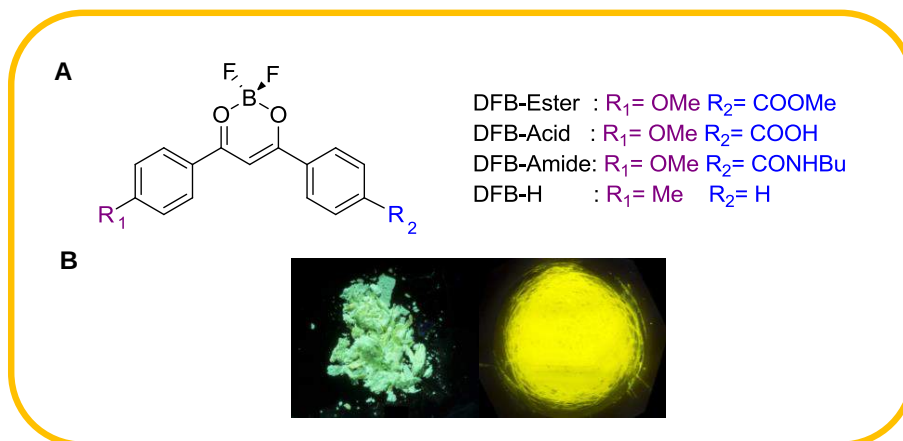


Figure 1.A. Composés synthétisés. **B.** Clichés du composé **DFB-amide** fluorescent avant (gauche) et après (droite) broyage.

Référence:

[1] Z. Chi, X. Zhang, B. Xu, X. Zhou, C. Ma, Y. Zhang, S. Liu, J. Xu, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41, 3878

[2] K. Nagura, H. Yusa, H. Yamawaki, H. Fujihisa, H. Sato, Y. Shimoikeda and S. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 10322

[3] G. Zhang, J. Lu, M. Sabat, C. L. Fraser, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 2160

Conférence invitée

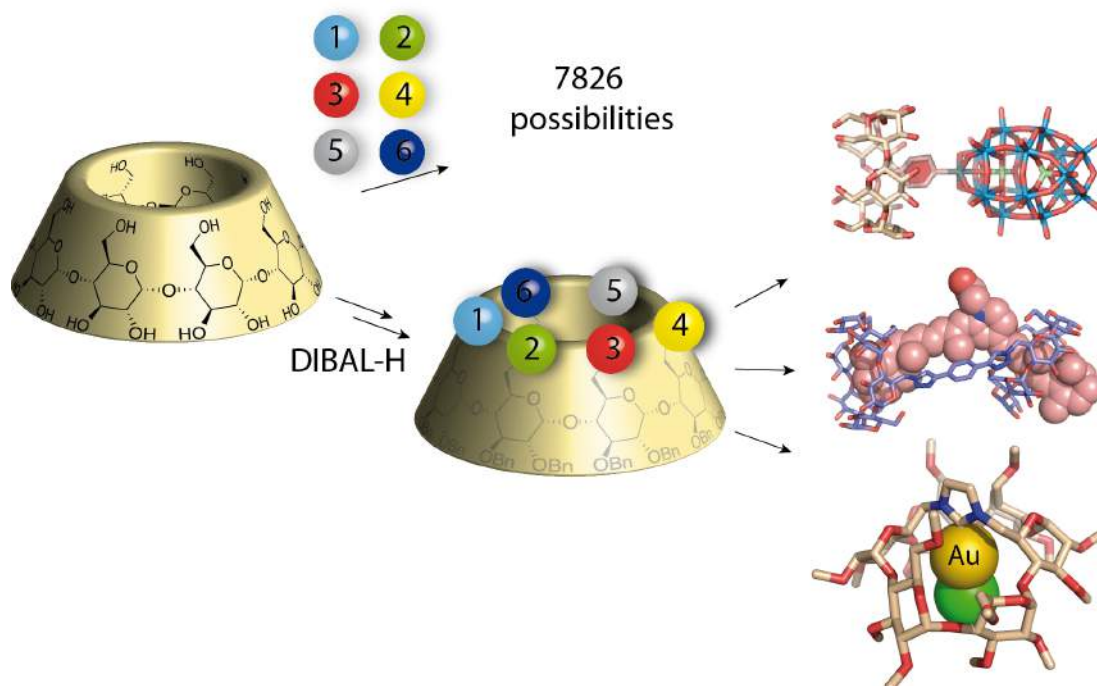
Pôle COB

Les Cyclodextrines polyfonctionnelles : méthodologie, synthèse, assemblage et catalyse

Matthieu Sollogoub

Sorbonne Universités, UPMC Univ Paris 06, UMR CNRS 8232, IPCM, 4, place Jussieu, 75005
Paris, France
matthieu.sollogoub@upmc.fr

La fonctionnalisation régiosélective de molécules complexes possédant des fonctions équivalentes est un défi pour le chimiste de synthèse. Par exemple, la fonctionnalisation d'un hydroxyle donné sur un oligosaccharide est particulièrement délicate, cette difficulté augmente encore lorsqu'il s'agit de cyclodextrines car ce sont des oligosaccharides cycliques de très haute symétrie. Il y a en effet **7826** façons d'arranger **6** fonctions sur les alcools primaires de l' α -cyclodextrine. La compréhension du mécanisme réactionnel d'une débenzylation régiosélective découverte sur des sucres simples,¹ nous a mené à la découverte de plusieurs stratégies pour accéder à des cyclodextrines poly-hétéro-fonctionnelles² et nous a permis de synthétiser la cyclodextrine ultimement hexadifférenciée.³ L'accès à ces structures complexes ouvre de nombreuses possibilités d'applications dans le domaines des assemblages supramoléculaires,⁴ de la médecine⁵ ou de la catalyse⁶ qui seront présentées.



1. *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 2960.
2. *Chem. Commun.* **2006**, 1112; *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 9757; *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 2819; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, 47, 7060; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, 52, 639.
3. *Nature Comms.* **2014**, 5, 5354
4. *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 8847; *Chem. Commun.* **2010**, 46, 2238; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 487; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 7238.
5. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2014**, 111, 1402; *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 10915.
6. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 2314; *Chem. Commun.* **2011**, 47, 9206; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 7213.

Résumé des communications orales

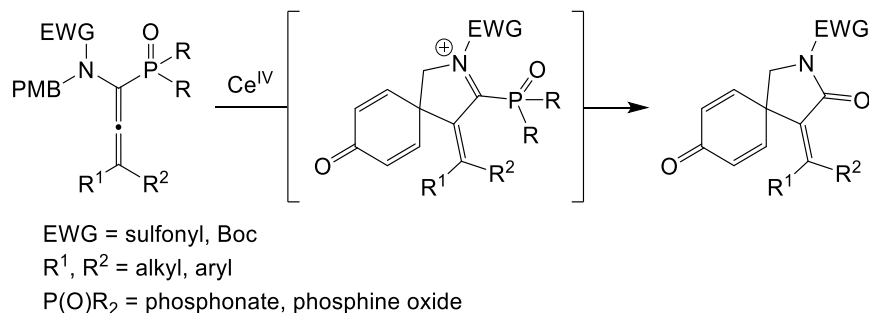
Pôle COB

Synthesis of spirodienone lactams through 5-endo-dig cyclization of phosphorylated allenes.

P. Adler¹, A. Fadel¹ et N. Rabasso¹

¹ ICMMO, Université Paris-Sud, Orsay, France
pauline.adler@u-psud.fr

A large number of complex molecules with interesting biological activities present a spirocyclic core. In recent years growing interest in building such core has led to numerous reports on the synthesis of spirocyclic derivatives. Spirocyclohexadienones are an important class of precursors for the construction of such complex structures. Moreover, the spirocyclohexadienone motif could be found in natural product. In the course of our recent work on the synthesis of α -amino vinylphosphonates through the stereoselective reduction of α -amino allenylphosphonates,^{1,2} we treated *N*-para-methoxybenzyl protected α -amino allenylphosphonates with cerium(IV) ammonium nitrate under various conditions and formed spirocyclohexadienones in good to excellent yields. This 5-endo-dig cyclization proceeds through the formation of a key iminium intermediate. A comprehensive study on the nature of the solvent used for this reaction was undertaken resulting in the formation of three types of spirodienone scaffolds.³ These results will be presented in this communication.



¹ Adler, P.; Gomes, F.; Fadel, A.; Rabasso, N. *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 7546–7555.

² Adler, P.; Fadel, A.; Rabasso, N. *Tetrahedron* **2014**, 70, 4437–4456.

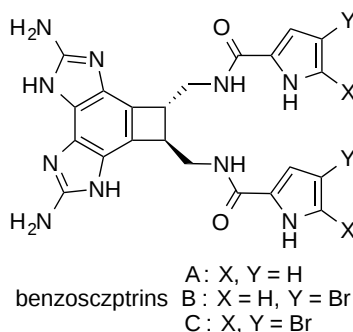
³ Adler, P.; Fadel, A.; Rabasso, N. *Chem. Commun.* **2015**, 51, 3612–3615.

C-N bond formation: application to the synthesis of imidazoles and bioactive marine natural products

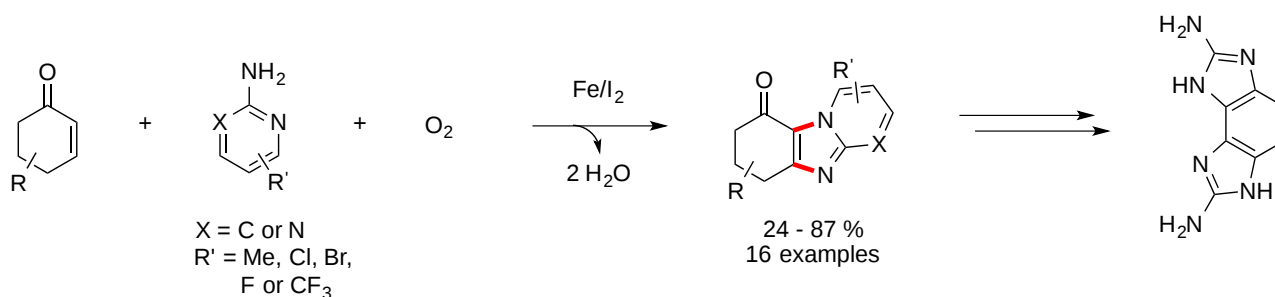
Mathilde CORBIN¹, Ludmila ERMOLENKO¹, Thanh-Binh NGUYEN¹ and Ali AL-MOURABIT¹

¹ Institut de Chimie des Substances Naturelles, ICSN - CNRS UPR 2301, Université Paris-Sud, 1, av. de la Terrasse, 91198 Gif-sur-Yvette, France.
mathilde.corbin@cnrs.fr

The pyrrole-2-aminoimidazole natural products (P-2-AI), exclusively isolated from marine sponges, are well known for their high structural diversity, high nitrogen-to-carbon ratio and interesting biological activities. We focused our intention to the total synthesis of benzoscceptrins A, B and C.¹ These dimeric P-2-AI possess a unique benzocyclobutane core fused with two 2-aminoimidazoles and a C₂ symmetrical axis.



Here, we report a practical and inexpensive methodology for oxidative diamination of 2-cyclohexenones with 2-aminopyrimidine and 2-aminopyridines, involving three elements: iron and iodine as catalyst and oxygen as terminal oxidant.² This method has been applied successfully to the synthesis of the left fragment of benzoscceptrins and other analogues.



Acknowledgements:

We thank ED 470 and Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche for fundings.

References:

1. a) Al-Mourabit A. *et al. Org. Lett.*, **2009**, 11, 4874 ; b) Kobayashi J. *et al. Tetrahedron Lett.* **2009**, 50, 7268 ; c) Al-Mourabit A. *et al. J. Nat. Prod.* **2010**, 73, 720 ; d) Molinski F. *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 4877.
2. Corbin M. *et al. Org. Lett.* **2015**. DOI: 10.1021/acs.orglett.5b02340.

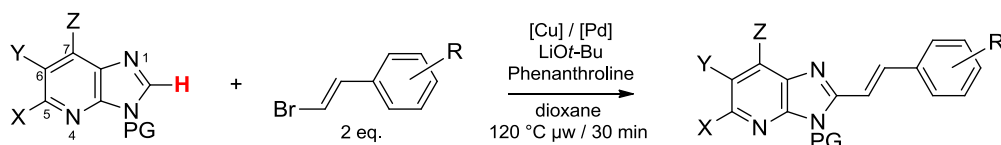
Microwave-assisted Pd/Cu-catalyzed C-2 Direct Alkenylation of imidazo[4,5-b]pyridines

T. Baladi¹ et S. Piguel¹

¹ Université Paris-Sud Bât. 110 91405 Orsay Cedex
tom.baladi@curie.fr

As a time-saving atom-efficient synthetic method, direct functionalization has been extensively studied in the last decade [1]. As opposed to classic metal-catalyzed cross-coupling methods, it allows the formation of C-C bonds directly on activated hydrogenated positions, thus representing a major step forward in organic chemistry.

Imidazo[4,5-b]pyridines have largely emerged in the past two decades as new heterocycles of potential biological interest [2]. Although their synthesis have been extensively studied [3], a very few studies of direct functionalization methodology around this scaffold have been published. Heretofore, they only concern the arylation on position 2, whether intra- or intermolecular [4, 5].



Here, we present a new regioselective microwave-assisted Pd/Cu-catalyzed direct alkenylation method to access 2-vinylimidazo[4,5-b]pyridines, compatible with a number of protecting and functional groups.

Optimization of the conditions and scope of the reaction will be discussed in the presentation.

[1] Alberico, D.; Scott, M. E.; Lautens, M. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 147-238 / Messaoudi, S.; Brion, J.-D.; Alami, M. *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 6495-6516.

[2] DeWitt, B. J.; Garrison, E. A.; Champion, H.C.; Kadowitz, P. J. *Eur. J. Pharmacology* **2000**, 404, 213-219 / Bavetsias, V.; Sun, C.; Bouloc, N.; Reynisson, J.; Workman, P.; Linardopoulos, S.; McDonald, E. *Bioorg. Med. Chem. Letters* **2007**, 17 (23), 6567-6571 / Futatsugi, K. et al. *J. Med. Chem.* **2015**, 10.1021/acs.jmedchem.5b01006.

[3] Bukhryalov, K. V.; Kurkin, A.V.; Yurovskaya, M.A. *Chemistry of Heterocyclic Compounds* **2011**, 47, 533-557.

[4] For intramolecular arylation, see : Iaroshenko, V. O.; Ostrovskiy, D.; Miliutina, M.; Maalik, A.; Villinger, A.; Tolmachev, A.; Volochnyuk, D. M. ; Langer, P. *Adv. Synth. Catal.* **2012**, 354, 2495-2503 / Barbero, N., SanMartin, R.; Dominguez, E. *Org. Biomol. Chem.* **2010**, 8, 841-845.

[5] For intermolecular arylation, see : MacDonald, J.; Oldfield, V.; Bavetsias, V.; Blagg, J. *Org. Biomol. Chem.* **2013**, 11, 2335-2347 / Iaroshenko, V. O.; Ali, I.; Mkrtchyan, S.; Semeniuchenko, V.; Ostrovskiy, D.; Langer, P. *Synlett* **2012**, 23, 2603-2608.

Alkene Hydroalkoxylation: Comparison of Two Rare Earth Systems

R. Carlino¹, S. Bezenine-Lafollée¹ et R. Gil¹

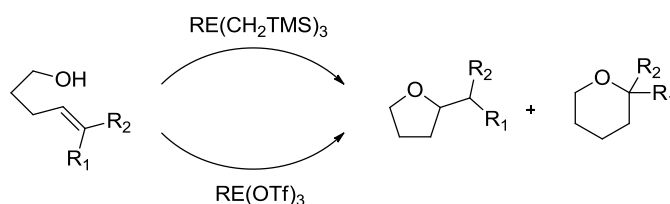
¹ *Equipe de Catalyse Moléculaire, Université Paris-Sud, ICMO, UMR 8182, Orsay, F-91405 (France)*

romain.carlino@u-psud.fr

The development of new chiral catalysts for enantioselective transformations is an important topic in asymmetric catalysis. In this field, trivalent lanthanides offer numerous possibilities as Lewis acid catalysts thanks to their small ionic radii and their association with chiral polydentate ligands. Because of their similar properties, yttrium and scandium exhibit a reactivity very closed to the one of lanthanides and are usually associated in the same family of rare earth (RE) elements.^[1]

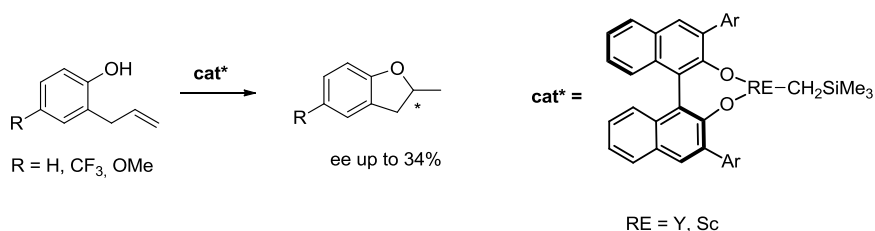
Our group has previously reported a new family of chiral rare earth complexes derived from (S)-binaphthol. As these catalysts are easily and rapidly prepared from commercially available sources, the next step is their evaluation in the enantioselective formation of C-O and C-C bonds.^{[2][3]}

The intramolecular hydroalkoxylation is of great synthetic interest because it allows the rapid formation of cyclic ethers in atom economic way. Moreover, few catalytic systems have been reported in the literature for the intramolecular asymmetric hydroalkoxylation of non-activated alkenes. So, we decided firstly to study the activity and stereoselectivity of rare earth complexes in this reaction.^[4]



In this communication, mechanistic and reactional comparison of triflates and tri-alkyl rare earth complexes in intramolecular hydroalkoxylation reaction will be presented.

One of the greatest challenges is to succeed developing an asymmetric version of this reaction. In this context, the preparation of new rare earth complexes derived from (S)-binaphthol and their preliminary results concerning their activity in the asymmetric version of hydroalkoxylation will also be discussed.



References :

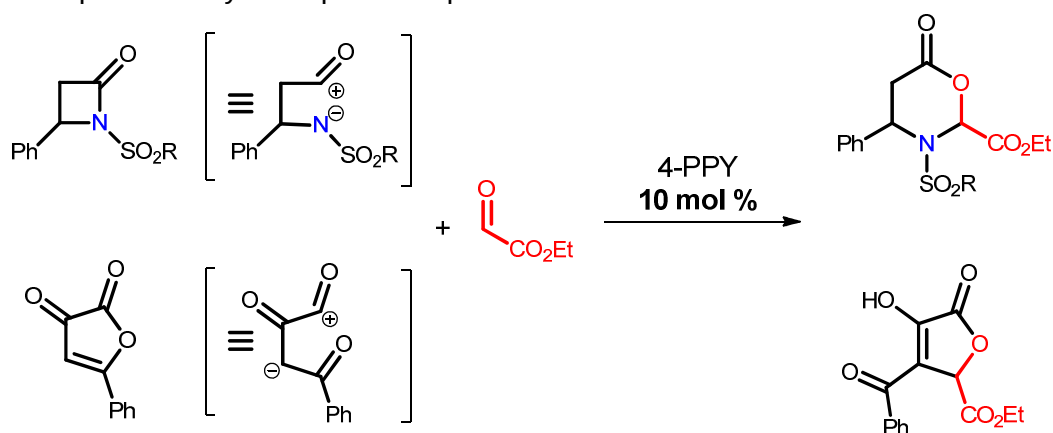
- [1] J. Collin, S. Bezenine-Lafollée, R. Gil, N. Jaber, M. Martin, I. Reboule *Synlett*. **2009**, 2051-2067
- [2] M. Martin, A. El Hellani, J. Collin, S. Bezenine-Lafollée *J. Org. Chem.* **2011**, 76, 9801-9808
- [3] M. Sircoglou, J. Yang, R. Guillot, S. Bezenine-Lafollée, V. Gandon *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 15, 2807-2811
- [4] V. Rodriguez-Ruiz, R. Carlino, S. Bezenine-Lafollée, R. Gil, D. Prim, E. Schulz, J. Hannedouche *Dalton Trans.*, **2015**, 12029-12059

De l'organocatalyse à la catalyse supramoléculaire

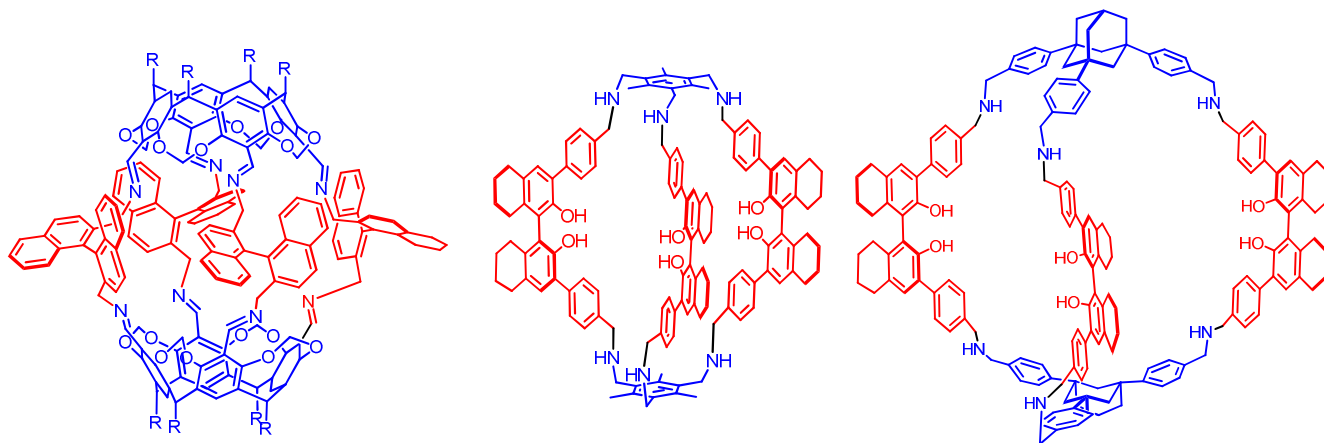
V. Barbier¹, F. Couty¹ et O. David¹

¹ Institut Lavoisier - Laboratoire « Synthèse et Réactivité »,
Université de Versailles-St-Quentin-en-Yvelines, 45 Avenue des Etats-Unis, 78035 VERSAILLES
vincent.barbier@uvsq.fr

Largement utilisé en organocatalyse, les dérivés de la 4-diméthylaminopyridine (DMAP) sont des agents fortement nucléophiles permettant la promotion de nombreux types de transformation¹. Fort de notre expérience dans l'utilisation de super-nucléophiles en organocatalyse², nous avons cherché à exploiter la réactivité de catalyseurs nucléophiles comme agents activant des substrats originaux afin de mettre au point de nouvelles transformations organocatalysées. Nous avons ainsi pu identifier les β -lactames activés et les β -céto-lactones comme des équivalents synthétiques de dipôles.



L'utilisation de cages organiques pour en tant que catalyseurs a très peu été reportée dans la littérature. Bien qu'ayant exploité la « poche » de ces entités pour la catalyse, aucune version chirale n'a été décrite à ce jour. Nous nous sommes intéressés à la synthèse de cages moléculaires chirales permettant la réalisation de transformation chimique énantiosélective en son sein. Grâce à une stratégie de synthèse rapide et efficace, diverses cages chirales ont été obtenues au laboratoire qui seront utilisées en catalyse pseudo-enzymatique dans le futur.



¹ Castillo-Contreras, E.; Drake, G. R., *Org. Lett.* **2014**, 16, 1642.

² De Rycke, N.; Couty, F.; David, O. R. P., *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 12852.

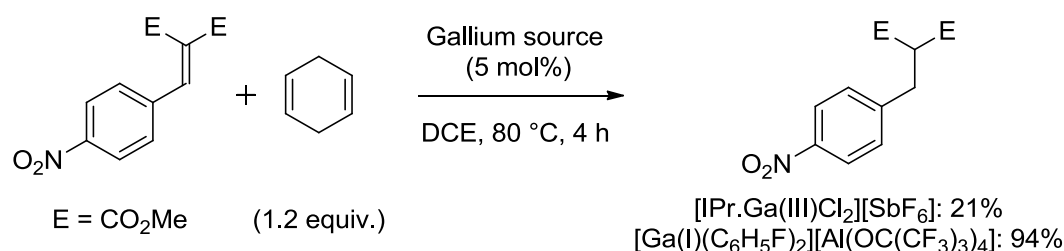
Catalytic activity of gallium(I)-based complexes and evaluation of diverse [M][WCA] salts as halide abstractors.

Guillaume Thiery,¹ C. Bour,¹ V. Gandon.¹

¹ *Équipe de Catalyse Moléculaire (ECM), ICMMO (UMR 8182), bât. 420, Université Paris-Sud.*
guillaume.thiery@u-psud.fr

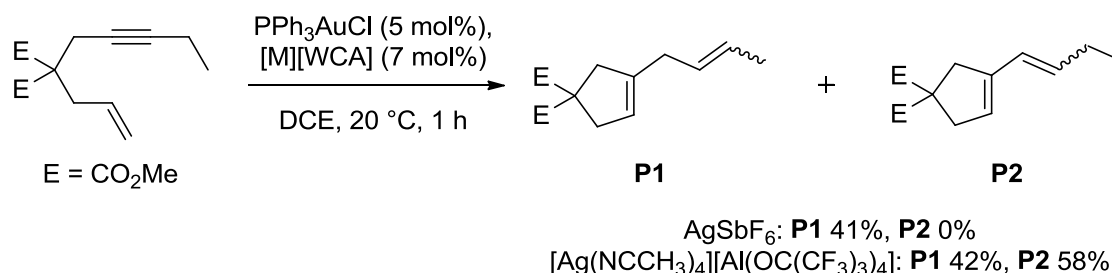
Although the catalytic activity of well-defined, stable, *N*-Heterocyclic Carbene-Ga(III) π -Lewis acids such as [IPr·GaCl₂][SbF₆] has been thoroughly studied in our laboratory,^[1] it is hardly the case for that of Ga(I) in the literature. An easy synthesis of the precursor gallium iodide ("GaI") was worked out in 1990, however there is no way to be adamant on the nature and oxidation state of the active species. It is therefore crucial to synthesize well-defined Ga(I) complexes.

Pr I. Krossing's team lately performed the synthesis of several novel well-defined Ga(I) species of-type [Ga(arene)₂][Al(OC(CF₃)₃)₄]^[2a] and tested their catalytic activity in the polymerization of isobutylene.^[2b] On our side, one of these complexes was tested in molecular catalysis, mainly in cyclization and reduction reactions, and its catalytic activity compared to that of [IPr·GaCl₂][SbF₆]. In particular, Ga(I) displays an interesting reactivity in the case of alkene reduction by transfer hydrogenation (**Scheme 1**).



Scheme 1. Influence of the nature of the gallium source in the transfer hydrogenation of an alkene.

The Weakly Coordinating Anion (WCA) required in the synthesis of these Ga(I) species, [Al(OC(CF₃)₃)₄]⁻, could also serve as halide abstractor for a wide variety of pre-catalysts. Until then, only AgSbF₆ was known to activate efficiently IPr·MX₃ complexes (M = Ga, In; X = Cl, Br, I).^[1c] Several [M][Al(OC(CF₃)₃)₄] salts (M = Li, K, Ag(CH₂Cl₂)₃, Ag(NCCH₃)₄) were tested as activators for diverse pre-catalysts in different reactions and compared to AgSbF₆ with promising results, either in reactivity or selectivity (**Scheme 2**).



Scheme 2. Influence of the nature of the halogen abstractor in a Ga(III)-catalyzed alkene reduction.

References:

- [1] (a) S. Tang, J. Monot, A. El-Hellani, B. Michelet, R. Guillot, C. Bour, V. Gandon, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 10239-10243; (b) B. Michelet, C. Bour, V. Gandon, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 14488-14492;
- (c) C. Bour, J. Monot, S. Tang, R. Guillot, J. Farjon, V. Gandon, *Organometallics*, **2014**, *33*, 594-599.
- [2] (a) J. M. Slattery, A. Higelin, T. Bayer, I. Krossing, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3228-3231;
- (b) M. R. Lichtenthaler, A. Higelin, A. Kraft, S. Hughes, A. Steffani, D. A. Plattner, J. M. Slattery, I. Krossing, *Organometallics*, **2013**, *32*, 6725-6735.

Helicene-Like Architectures as Synthetic Ion Channels ^[i]

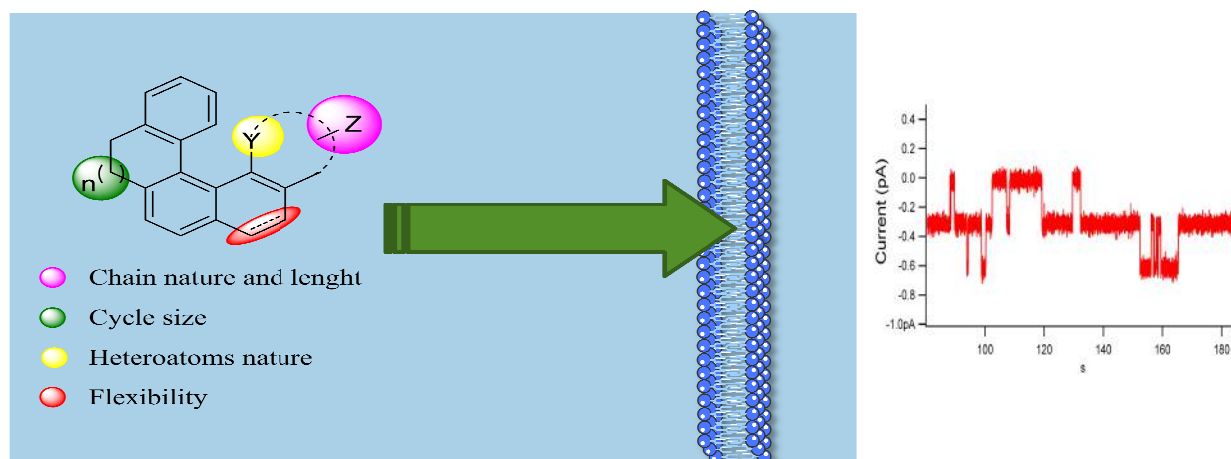
H. Boufroua ¹, C. Huin ², A. Gaucher ¹, F. X. Legrand ³, P. Guégan ⁴, D. Prim ¹

¹ Institut Lavoisier de Versailles - UMR 8180, Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines, 45 avenue des Etats-Unis 78035 Versailles cedex ; ² Laboratoire Analyse et Modélisation pour la Biologie et l'Environnement - UMR 8587, Université Evry Val d'Essonne, rue du Père Jarlan 91025 Evry ; ³ Institut Gallien Paris-Sud - UMR 8612, Faculté de Pharmacie Paris-Sud, 5 rue Jean-Baptiste Clément 92290 Châtenay-Malabry ; ⁴ Institut Parisien de Chimie Moléculaire - UMR 8232, 4 place Jussieu 75252 Paris Cedex 05
hamza.boufroua@uvsq.fr

Natural ion channels play a fundamental role in physiological processes such as sensory transduction ^[ii], cellular pH control ^[iii] or osmolyte homeostasis. Misregulation of these natural transmembrane ion channel proteins lead to several severe diseases named channelopathies including cystic fibrosis, congenital myotonia, and Dravet syndrome. ^[iv]

Therefore, molecules than can mimic functional aspects of ions transport systems have received much interest in the last twenty years and they have been already found useful as drug delivery systems, antimicrobial agents and biosensors. ^[v]

In this context, our project consists in the design of amphiphilic helicene-like molecules, the study of their ability to insert themselves into model lipidic bilayers and the outcome on the potential correlation between structure and insertion properties in the membrane.



ⁱ This work is supported by a public grant overseen by the French National Research Agency (ANR) as part of the « Investissements d'Avenir » program n° ANR -10- IDEX-0003-02.

ⁱⁱ B. Legutko, M. Staufienbiel, K. Kriegelstein, *Int. J. Dev. Neurosci.* **1998**, 16, 347.

ⁱⁱⁱ J. I. Korenbrot, *Annu. Rev. Physiol.* **1977**, 39, 19.

^{iv} F. M. Ashcroft, *Ions Channels and Disease*, Academic Press, London, 2000.

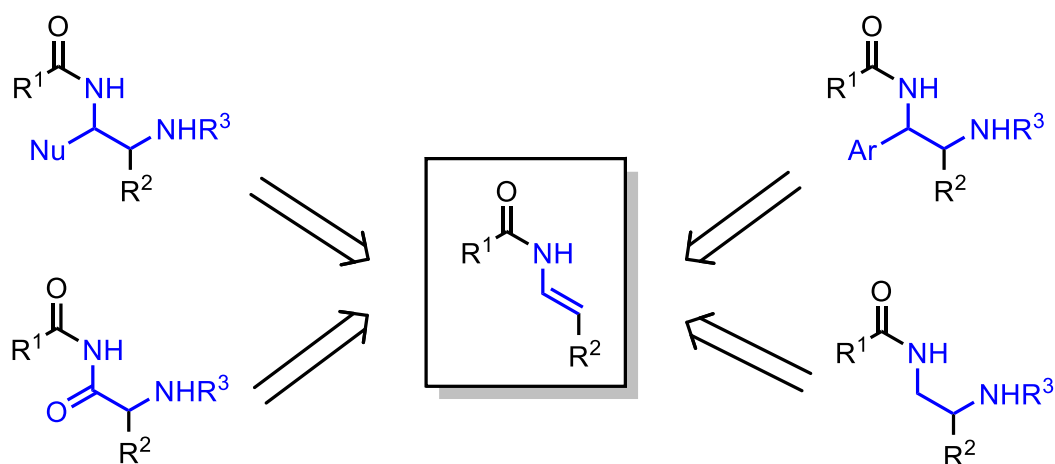
^v M. R. Ghadiri et al. , *Nature* **2001**, 412, 452-456 ; D. M. Sadhale et al. , *Adv. Drug Delivery Rev.* **2001**, 47, 229 ; J. D. Carbeck et al. , *Langmuir* **2006**, 22, 6676 ; C. R. Martin, Z. S. Siwy, *Science* **2007**, 317, 331.

Synthèse stéréosélective de 1,2-diamines catalysée par des acides phosphoriques chiraux

A. Dumoulin¹ and Dr. Géraldine Masson

¹ Institut de Chimie des Substances Naturelles, CNRS, 1 Avenue de la Terrasse,
91198 Gif-Sur-Yvette, France
Audrey.dumoulin@cnrs.fr

Les 1,2-diamines sont présentes dans divers produits biologiquement actifs tels que le Tamiflu ou l'Agelastatine A.¹ La maîtrise de la stéréochimie des carbones portant les groupements azotés est essentielle à la synthèse de ces motifs. C'est dans cette optique qu'il a été envisagé de développer une synthèse asymétrique de 1,2-diamines.



Parmi les méthodes existantes, l'amination électrophile d'énamides est l'une des plus efficaces.² Les acides phosphoriques chiraux dérivés du BINOL se sont révélés être des catalyseurs de choix permettant d'activer à la fois un énamide et un diazocarboxylate.

Afin de stabiliser l'iminium intermédiaire, des 1,2-diamines portant un groupe aromatique ont tout d'abord été synthétisées. La méthode a ensuite été étendue à des iminiums non-stabilisés piégés *in-situ* par un nucléophile temporaire.³

Une large gamme de 1,2-diamines diversement substituées a pu être obtenue avec de bons rendements et de très bons excès énantiomériques. L'étendue de la réaction, l'étude du catalyseur et des études mécanistiques seront abordées dans cette communication.

¹ Saibabu Kotti, S. R. S., Timmons, C. and Li, G. *Chem. Biol. Drug. Des.* 2006, 67, 101-114.

² (a) Matsubara, R.; Kobayashi, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, 45, 7993. (b) Chang, L.; Kuang, Y.; Qin, B.; Zhou, X.; Liu, X.; Lin, L.; Feng, X. *Org. Lett.* 2010, 12, 2214. (c) Drouet, F.; Lalli, C.; Liu, H.; Masson, G.; Zhu, J. *Org. Lett.* 2011, 13, 94-97.

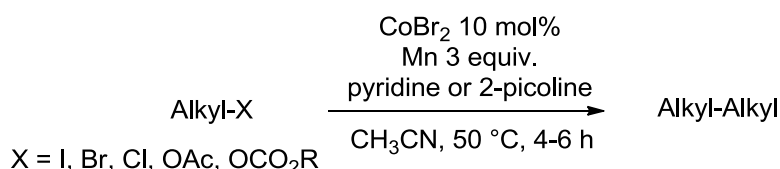
³ (a) Lalli, C.; Dumoulin, A.; Lebée, C.; Drouet, F.; Guérineau, V.; Touboul, D.; Gandon, V.; Zhu, J.; Masson, G. *Chem. Eur. J.* 2015, 21, 4, 1704-1712. (b) Dumoulin, A.; Lalli, C.; Retailleau, P.; Masson, G. *Chem. Comm.* 2015, 51, 5383-5386.

Cobalt-catalyzed Csp³-Csp³ Reductive Homocoupling

Yingxiao Cai¹, Xin Qian¹ et Corinne Gosmini¹

¹ Laboratoire de Chimie Moléculaire, UMP 9168, Ecole Polytechnique, 91128 Palaiseau CEDEX
yingxiao.cai@polytechnique.edu

Dimerization of organic units has to be developed even if it seems rather intuitive, as many natural products are dimers or pseudodimers. Especially along with the progress of biological science, the demand for efficient organic synthesis of dimerization of a variety of natural products and pharmaceuticals is even increasing.¹ Efficient methods for the dimerization of olefins, alkyne, carbonyls and aryl halides have been proposed during the last decades and a variety of efficient methodologies has been built.² However, a general and efficient method for the direct dimerization of alkyl halides is less investigated. Weix and coworkers established a novel catalytic system for the dimerization of alkyl halides/pseudohalides and allylic acetates.³ Ni/pybox ligand/Mn was found to form the two Csp³-Csp³ bonds efficiently. A variety of alkyl fragments was used, including primary/secondary alkyl halides, benzyl chloride and linear/cyclic allylic acetates. Wang and coworkers developed a method of Ni-catalyzed reductive homocoupling of unactivated alkyl bromides at room temperature and applied it to synthesize relatively complicated molecular.⁴ Recently, Ando and coworkers reported an a Csp³-Csp³ homocoupling reaction of benzyl halides catalyzed by Rhodium at room temperature.⁵ In our group, we are specialized in cobalt catalyzed reductive cross-coupling.⁶ Then, we have developed an efficient method using cobalt as a catalyst, which is more eco-compatible than nickel, and less expensive than rhodium. Functionalized alkyl bromides and reactive alkyl chlorides are coupled in high yields under very mild conditions. Functional groups are well tolerated such as ester, acetate, ketone, 1,4-dioxane, nitrile.... Primary and secondary alkyl halides as well as benzyl chloride are all coupled efficiently.



¹ (a) Grellepois, F.; Crousse, B.; Bonnet-Delpon, D.; Bégue, J.-P. *Org. Lett.* 2005, 7, 5219–5222. (b) de la Torre, M. C.; Deometrio, A. M.; Álvaro, E.; García, I.; Sierra, M. A. *Org. Lett.* 2006, 8, 593–596. (c) Li, L.; Xu, B. *Curr. Pharm. Des.* 2005, 11, 3111–3124. (d) Ahrendt, K. A.; Olsen, J. A.; Wakao, M.; Trias, J.; Ellman, J. A. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2003, 13, 1683–1686.

² (a) Michalak, M.; Gulajski, L.; Grela, K.; *Sci. Synth.* 2010, 47a, 327–437. (b) Jia, X.; Yin, K.; Li, C.; Li, J.; Bian, H. *Green Chem.* 2011, 13, 2175–2178; (c) Chatterjee, A.; Joshi, N. N. *Tetrahedron* 2006, 62, 12137–12158. (d) Takeda, T.; Tsubouchi, A. *Sci. Synth.* 2010, 47a, 247–325 (e) Cahiez, G.; Moyeux, A.; Buendia, J.; Duplais, C. *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 13788–13789.

³ Prinsell, M. R.; Everson, D. A.; Weix, D. J. *Chem. Commun.* 2010, 46, 5743–5745.

⁴ Peng, Y.; Luo, L.; Yan, S.-C.; Zhang, J.-J.; Wang, Y.-W. *J. Org. Chem.*, 2013, 78, 10960–10967.

⁵ Sato, K.; Inoue, Y.; Mori, T.; Ando, A. *Org. Lett.*, 2014, 16, 3756–3759

⁶ E. I. Knappke, C.; Grupe, S.; Gartner, D.; Corpet, M.; Gosmini, C.; Jacobi von Wangelin, A.; *Chem. Eur. J.* 2014, 20, 6828–6842

Complexes photocommutables de ruthénium dérivés d'azobenzène

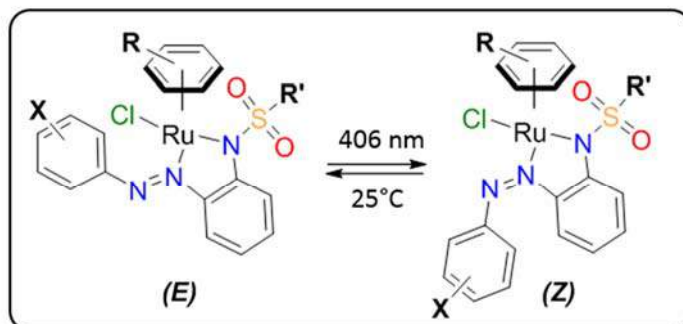
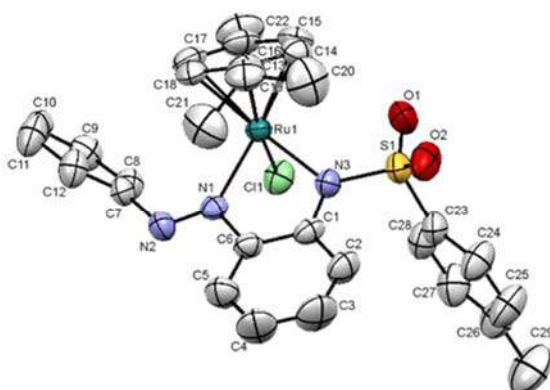
Claire Deo¹, Nicolas Bogliotti¹, Rémi Métivier¹, Pascal Retailleau², Joanne Xie¹

¹ PPSM, ENS-Cachan, CNRS, Université Paris-Saclay, 94235 Cachan, France

² Institut de Chimie des Substances Naturelles, CNRS, Bât. 27, 1 av. de la Terrasse, 91198 Gif-Sur-Yvette
claire.deo@ens-cachan.fr

Dans le but de préparer de nouveaux systèmes chimiques photo-contrôlables, les complexes organométalliques comportant des ligands dérivés de l'azobenzène sont des composés de choix car ils combinent les propriétés électroniques, magnétiques et catalytiques du centre métallique avec les propriétés de photo-isomérisation de l'unité azobenzène. Cependant, comparativement au grand nombre de complexes organométalliques comportant un ligand de type azobenzène existants¹, les exemples dans lesquels l'azobenzène coordonné conserve ses propriétés de photo-isomérisation sont rares².

Nous avons synthétisé une nouvelle série de ligands *o*-sulfonamide azobenzènes ainsi que les complexes de type (η^6 -arène)ruthénium(II) correspondant, qui sous irradiation à 406 nm présentent une isomérisation réversible (*E*) $\rightarrow$ (*Z*). La synthèse de ces nouveaux ligands et complexes organométalliques ainsi que l'influence de différents paramètres tels que la substitution sur le noyau azobenzène, le sulfonamide, le groupement arène ainsi que le solvant sur leurs propriétés spectroscopiques seront présentées.



¹Exemples récents: S. Dougan et al., *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 10882-10894; J. Pratihari et al., *J. Organomet. Chem.*, **2009**, 694, 3401-3408; M. Moustafa et al., *Organometallics*, **2013**, 32, 2552-2557.

² M. Bardaji et al., *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 2570-2577; C. Sen et al., *Spectrochimica Acta*, **2015**, 137, 935-944.

Synthesis of Complex *N*-Glycan Mimics via Polyglycosylation using Catalytic Iron(III) Triflate

Amandine Xolin,¹ Stéphanie Norsikian,¹ François-Didier Boyer¹ and Jean-Marie Beau^{1,2}

¹ Centre de Recherche de Gif-sur-Yvette - Institut de Chimie des Substances Naturelles, bât. 27, 1 avenue de la Terrasse 91198 Gif-sur-Yvette ; ² Université Paris-Sud and CNRS, Laboratoire de Synthèse de Biomolécules, Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux, 91405 Orsay
amandine.xolin@u-psud.fr

Glycosylation is ubiquitous in nature and more than half of proteins are glycosylated. Glycan chains of glycoproteins are involved in numerous biological events.^[1] Well-defined *N*-glycans are essential tools in glycobiology. Isolation from nature is possible but challenging and the quantities obtained are rather small.^[2] Chemical synthesis can be used to obtain larger quantities but is time-consuming because of the structures complexity (Figure). Fast transformations are still required in order to work out new synthetic strategies.

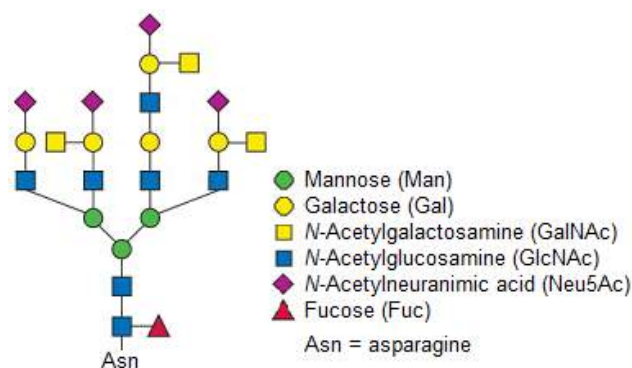
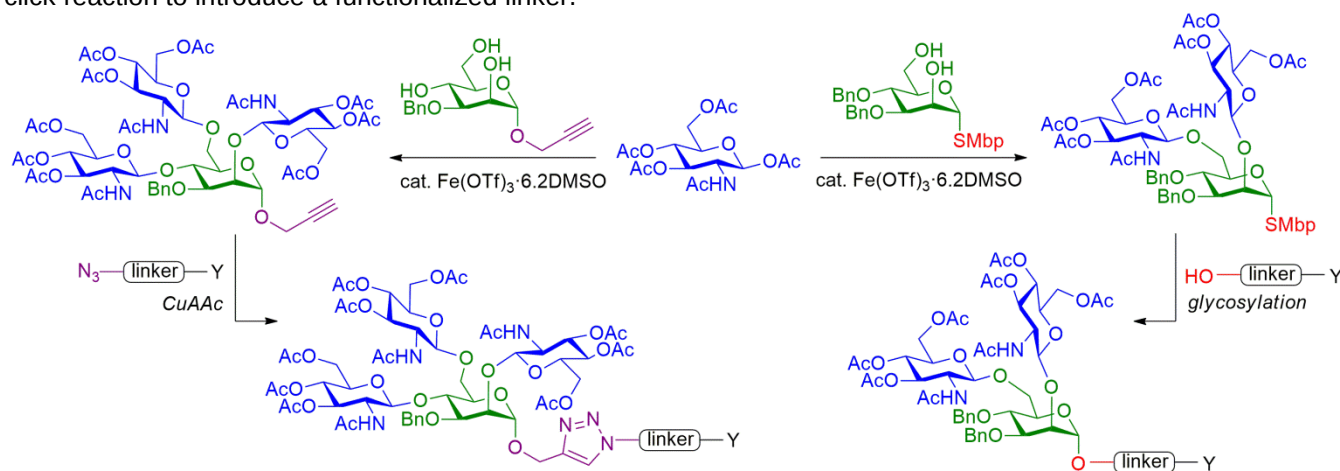


Figure. Structure of a complex *N*-glycan

Efficient and highly selective glycosylation with peracetylated β -*N*-acetylglucosamine donor, using iron(III) triflate under microwave conditions, has been described by our group.^[3] Various disaccharides were rapidly obtained in good yields. We will report the use of these conditions to synthesize a number of branched structures of *N*-acetylglucosamine units on a mannosidic core, which are present in each complex *N*-glycan. The polyglycosylation was achieved in one step with complete β -selectivity (Scheme). The synthesis of this kind of motifs has been described in several steps with moderate overall yields.^[4] Depending on the anomeric group, the oligosaccharides were finally engaged in another glycosylation reaction or in a CuAAC click reaction to introduce a functionalized linker.



Scheme. Synthesis of complex *N*-glycan mimics

^[1] A. Varki, R. D. Cummings, J. D. Esko, H. H. Freeze, P. Stanley, C. R. Bertozzi, G. W. Hart, M. E. Etzler, in *Essentials of Glycobiology*, 2nd edition, Cold Spring Harbour Laboratory Press (NY), **2009**.

^[2] S. Thobhani, C. T. Yuen, M. J. A. Bailey, C. Jones, *Glycobiology* **2009**, 19, 201-211.

^[3] a) A. Stévenin, F.-D. Boyer, J.-M. Beau, *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 1699-1702 ; b) A. Xolin, A. Stévenin, M. Pucheault, S. Norsikian, F.-D. Boyer, J.-M. Beau, *Org. Chem. Front.*, **2014**, 1, 992-1000.

^[4] See for example : C. Unverzagt, G. Gundel, S. Eller, R. Schuberth, J. Seifert, H. Weiss, M. Niemietz, M. Pischl, C. Raps, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 12292-12302.

Copper(I)-Catalyzed Cycloaddition of Sydnone and Alkynes for the Regiospecific Synthesis of polysubstituted Pyrazoles

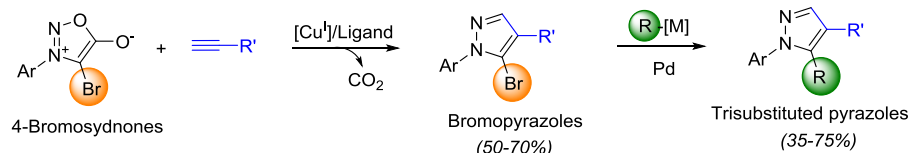
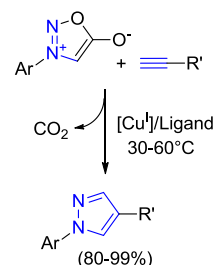
Elodie Decuypere, Simon Specklin, Sandra Gabillet,
Davide Audisio, Hui Liu, Lucie Plougastel, Sergii Kolodych, Frédéric Taran*

CEA, iBiTecS, Service de Chimie Bioorganique et de Marquage, Gif sur Yvette, F-91191, France

elodie.decuypere@cea.fr

Pyrazoles represent a central heterocyclic building block largely employed by the pharmaceutical and agrochemical industries. Despite its high interest, only a limited number of regioselective syntheses of polysubstituted pyrazoles have been reported to date.

In this context, our efforts have focused on the development of a new Cu-catalyzed Sydnone-Alkyne Cycloaddition (CuSAC) leading to the formation of 1,4-pyrazoles.^{a,b} This reaction presents similarities with the well-known copper(I)-catalyzed azide-alkyne cycloaddition reaction (CuAAC).^c The positive effects of copper catalysis on the reaction of sydnones with alkynes are numerous: yields are usually very high, regioselectivity is total and opposite to the thermal mode, tolerance to chemical and biological functionalities is almost perfect and reaction conditions are simple and mild (organic or aqueous solvents, temperatures from 30 to 60 °C). However, the CuSAC reaction is actually limited to the synthesis of 1,4-disubstituted pyrazoles. To address this deficiency, we were interested in exploring the impact of substitutions in position 4 of the sydnone mesoionic ring on the CuSAC reaction with the final goal to provide the first general route to 1,4,5-trisubstituted pyrazoles. During the course of this study we found that the fluorogenic bridged bis-imidazoles could be used as very efficient ligands both in terms of yield and regioselectivity for the preparation of bromopyrazoles. To take advantage of the bromine appendage, a pallado-coupling reaction allowing the formation of 1,4,5-trisubstituted pyrazoles with full control of the regioselectivity was developed.^d



This new method gives access to a large range of analogues from a common pattern with a full control of substituent's position on the pyrazole moiety.

Bibliographic references:

- ^(a) Kolodych, S.; Rasolofonjatovo, E.; Chaumontet, M.; Nevers, M.-C.; Creminon, C.; Taran, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 12056.
^(b) Specklin, S.; Decuypere, E.; Plougastel, L.; Aliani, S.; Taran, F. *J. Org. Chem.* **2014**, 79, 7772.
^(c) Kolb, H. C.; Finn, M. G.; Sharpless, K. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2004.
^(d) Decuypere, E.; Specklin, S.; Gabillet, S.; Audisio, D.; Liu, H.; Plougastel, L.; Kolodych, S.; Taran, F. *Org. Lett.* **2015**, 17(2), 362.

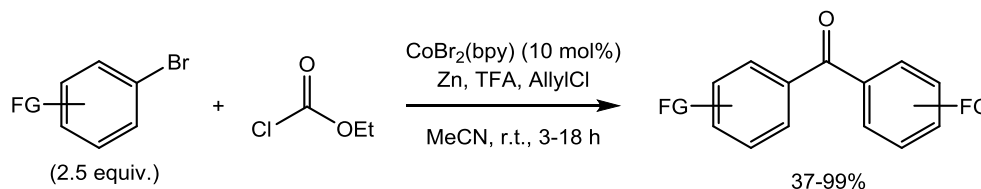
Synthesis of symmetrical biaryl ketones by cobalt-catalyzed reaction of arylzinc reagents with ethyl chloroformate.

A. Rérat¹, C. Michon², F. Agbossou-Niedercorn² et C. Gosmini¹

¹ Laboratoire de Chimie Moléculaire, Ecole Polytechnique, CNRS, UMR 9168, Route de Saclay, 91128 Palaiseau Cedex, France. 01.69.33.44.00 ; ² UMR CNRS 8181, UCCS (Unité de Catalyse et de Chimie du Solide), Université Lille Nord de France, ENSCL, Av Mendeleïev, Cité Scientifique CS 90108, 59652 Villeneuve d'Ascq Cedex, France.

alice.rerat@polytechnique.edu

Diarylketones derivatives have attracted considerable interests as they are a common structural motif in natural products and important intermediates in biological, pharmaceutical and material compounds. Conventionally, diarylmethanones are prepared by Friedel-Crafts acylation reactions of aryl derivatives with acid anhydrides or acid halides,¹ or by oxidation of diarylmethanols using oxidizing reagents.² However, those reactions need harsh oxidation conditions or cannot tolerate many functional groups. During the past few decades, new approaches to synthesize these compounds were investigated by transition metals catalysts. Unsymmetrical diarylketones can be obtained by palladium-catalyzed carbonylative reaction of boronic acids and aryl halides in the presence of carbon monoxide,³ or by Heck-type reaction of aryl halides with aromatic aldehydes.⁴ However, these methods are generally limited to aryl iodides and aryl boronic acids, whereas precious metal catalysts such as rhodium, palladium and nickel may be substituted by nontoxic and economical metals for sustainable chemistry. In continuation of our previous work on the synthesis of diarylketones from arylzinc reagents and aryl acyl chlorides or carboxylic anhydrides,⁵ we developed a new cobalt-catalyzed electrophilic carbonylation of arylzinc bromides using ethyl chloroformate as the carbonylative source. Under mild conditions, various diarylmethanones bearing different functional groups such as methoxy, methyl, ester, chlorine, fluorine, trifluoromethyl, thioether and vinyl groups were synthesized in moderate to excellent yields.



¹ Parella, R.; Naveen; Kumar, A.; Babu, S. A. *Tetrahedron Lett.* 2013, 54, 1738–1742.

² Wu, S.; Ma, H.; Lei, Z. *Tetrahedron* 2010, 66, 8641–8647.

³ Tambade, P. J.; Patil, Y. P.; Panda, A. G.; Bhanage, B. M. *Eur. J. Org. Chem.* 2009, 2009, 3022–3025.

⁴ Huang, Y.-C.; Majumdar, K. K.; Cheng, C.-H. *J. Org. Chem.* 2002, 67, 1682–1684.

⁵ (a) Fillon, H.; Gosmini, C.; Périchon, J. *Tetrahedron* 2003, 59, 8199–8202. (b) Kazmierski, I.; Bastienne, M.; Gosmini, C.; Paris, J.-M.; Périchon, J. *J. Org. Chem.* 2004, 69, 936–942.

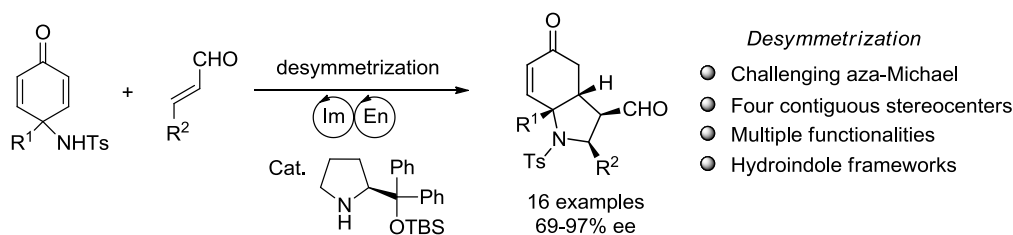
Enantioselective Desymmetrization of para-Quinamines through an Aminocatalyzed Aza-Michael/Cyclization Cascade Reaction

L. Pantaine¹, V. Coeffard¹, X. Moreau¹ et C. Greck¹

¹ Institut Lavoisier de Versailles, UMR CNRS 8180, Université de Versailles-St-Quentin-en-Yvelines, 45 Avenue des Etats-Unis, 78035 Versailles cedex, France

loic.pantaine@uvsq.fr

Desymmetrization processes are powerful means of transforming prochiral or meso-molecules into functionalized enantioenriched compounds.¹ The chief challenge facing the organic chemists within this field lies in the use of a catalyst enabling the discrimination between two enantiotopic atoms or groups during the symmetry-breaking transformation. Among the vast array of substrates available for such transformations, cyclohexadienone systems contain a rigid six-membered ring and functionalities, making them attractive starting materials to reach complex cyclic architectures via a desymmetrization process.² While several reports have described desymmetrization processes for which the nucleophile that attacks the dienone is already attached to the cyclohexadienone motif, bimolecular transformations have received less attention.



As part of our ongoing research into the development of organocatalytic methodologies, we wish to report herein the implementation of a novel dissymmetrical construction of functionalized nitrogen-containing polycycles via an aza-Michael/cyclization cascade reaction.³ The ability of chiral secondary amines to promote iminium and enamine activation of α,β -unsaturated aldehydes in one catalytic cycle will be the centerpiece of our desymmetrization strategy toward hydroindole structures, which are common motifs in natural substances and biorelevant compounds such as alkaloids.⁴

¹ Rovis, T. In *New Frontiers in Asymmetric Catalysis*; Mikami K., Lautens M., Eds.; Wiley: Hoboken, NJ, 2007, 275;

² For reviews, see: (a) Kalstabakken K. A., Harned, A. M., *Tetrahedron* 2014, 70, 9571; (b) Maertens G., Ménard M.-A., Canesi S., *Synthesis* 2014, 46, 1573; (c) Yang X., Wang J., Li P., *Org. Biomol. Chem.* 2014, 12, 2499;

³ Pantaine L., Coeffard V., Moreau X., Greck C., *Org. Lett.* 2015, 17, 3674;

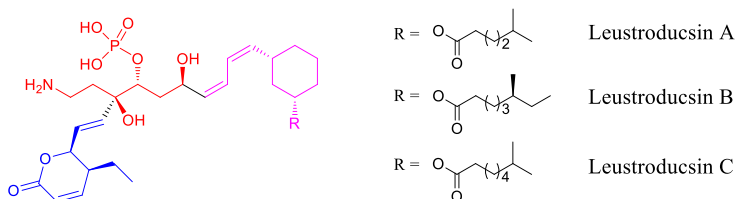
⁴ (a) Fridrichsons J., Mathieson A., *Tetrahedron Lett.* 1960, 1, 18; (b) Crow W. D., *Aust. J. Chem.* 1962, 15, 159; (c) Fridrichsons J., Mathieson A., *McL. Acta Crystallogr.* 1963, 16, 206; (d) Pfäffli P., Hauth, H., *Helv. Chim. Acta* 1978, 61, 1682; Jepsen T. H., Jensen A. A., Lund M. H., Glibstrup E., Kristensen J. L., *ACS Med. Chem. Lett.* 2014, 5, 766.

An approach towards the synthesis of leustroducsins via a nitroso Diels-Alder reaction

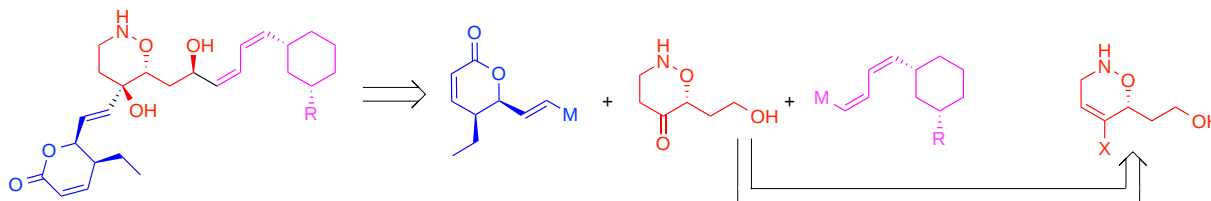
A. Mirault¹, G. Vincent¹, C. Kouklovsky¹

¹ MSMT1, ICMMO, Bat. 410, rue du Doyen Poitou, 91405 ORSAY
anais.mirault@u-psud.fr

Leustroducsins are natural products produced by the bacteria called *Streptomyces Platensis*. They have shown antifungal, antibacterial as well as antitumoral activities, which makes them interesting for therapeutic studies. Due to the presence of many stereocenters, an efficient synthesis is required.



Our retrosynthetic scheme shows that leustroducsins can be obtained by a coupling between three fragments: lactone, dihydrooxazinone (obtained via a nitroso Diels-Alder reaction) and cyclohexane moiety. Synthesis of dihydrooxazinone and lactone is achieved, coupling reaction is in progress.



Our laboratory has been studying the nitroso Diels-Alder reaction for years^{1,2}, so the main idea for this synthesis is to use the structure of the resulting cycloadduct to induce a stereoselective introduction of the two other fragments (lactone and cyclohexane derivative).



¹ Galvani G., thèse de Doctorat, Université Paris-Sud, **2009**

² Galvani G., Lett R., Kouklovsky C., *Chem. Eur. J.*, **2013**, 15604-15614

Conférence invitée

Pôle CIM

Chimie des nanocomposites: tous pour un...

Thibaud Coradin

Laboratoire Chimie de la Matière Condensée de Paris, UMR CNRS 7574, Collège de France

thibaud.coradin@upmc.fr

La possibilité de combiner au sein d'un seul matériau composite les propriétés de phases issues des trois grandes familles de solide (polymère, céramique, métaux) a été exploitée très tôt dans l'histoire des techniques humaines. L'émergence des nanosciences a, de la même façon, conduit au développement de nanocomposites qui permettent de mettre en forme les nanomatériaux et de tirer profit de leurs nombreuses propriétés spécifiques. Parmi les procédés d'élaboration de ces nanocomposites, nous nous intéressons plus particulièrement à la synthèse de matériaux combinant nanoparticules de silice et systèmes moléculaires auto-assemblés. Nous montrerons dans un premier temps que les biomolécules, des acides nucléiques aux protéines, sont des composants particulièrement bien adaptés à la mise au point d'architectures hybrides nanostructures. Dans un deuxième temps, nous décrirons de nouveaux systèmes à la frontière de la chimie de coordination et de la matière molle qui permettent la mise en forme de matériaux fonctionnels originaux. In fine, nous souhaitons démontrer que la chimie des nanocomposites est par essence le lieu de rencontre de toutes les chimies, en particulier dans ses interfaces avec la biologie et la physique.

Résumé des communications orales

Pôle CIM

Matériaux innovants pour la détection et l'abattement de la pollution de l'air intérieur des habitats

N. Landreau¹, L. Mugherli¹ et T.-H. Tran-Thi²

¹ CEA Saclay, DSM, IRAMIS, NIMBE, Laboratoire Edifices Nanométriques, 91191 Gif-sur-Yvette CEDEX, France ; ² CEA Saclay, DSM, IRAMIS, NIMBE, Laboratoire Edifices Nanométriques – CEA-CNRS UMR 3685 – 91191 Gif-sur-Yvette CEDEX, France.

nina.landreau@cea.fr

La détection de polluants d'intérêt dans l'air intérieur des habitats (logements, bureaux, commerces, écoles, piscines couvertes, etc.) est devenue un enjeu majeur dans la politique de santé environnementale. En effet, la pollution de l'air intérieur, environ 8 fois supérieure à celle de l'air extérieur, touche l'ensemble de la population dont une grande partie passe en moyenne 80 à 85% de son temps dans un habitat fermé.

C'est dans ce contexte que s'inscrit le projet de thèse, dont l'objectif consiste en l'élaboration de capteurs colorimétriques permettant de détecter et de quantifier la présence de polluants-cibles dans l'air. Ces capteurs prendront la forme d'une matrice nano-poreuse élaborée par voie sol-gel et dopée en molécules-sondes capables de réagir de façon à la fois spécifique et sensible avec le polluant cible que l'on souhaite détecter pour former un produit coloré.

Sélectionné parmi la liste des polluants classés « hautement prioritaires » par l'Observatoire de la qualité de l'air intérieur (OQAI)¹, le chloroforme, composé toxique que l'on retrouve principalement dans l'air des piscines couvertes, est le premier polluant-cible étudié.

Le principe du fonctionnement du capteur colorimétrique visé est expliqué de façon schématique sur la Figure 1.

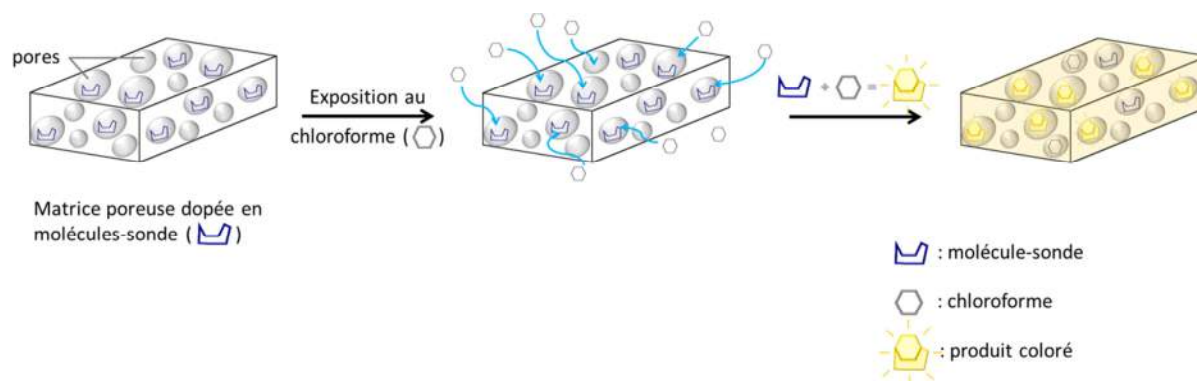


Figure 1 : Principe de fonctionnement du capteur soumis à une exposition au chloroforme.

Pour atteindre cet objectif, deux principaux axes de recherches ont été dégagés :

1. Le choix d'une molécule-sonde adaptée à la détection colorimétrique du chloroforme et l'étude en solution de sa réactivité vis-à-vis de ce dernier.
2. L'élaboration de matrices sol-gel nanoporeuses destinées à héberger la réaction en phase gazeuse, possédant les caractéristiques suivantes : transparence (pour permettre une détection optique par spectroscopie), une bonne tenue mécanique, porosité adaptée au piégeage du chloroforme et un environnement intra-pores favorable à la réaction entre la molécule-sonde choisie et le chloroforme.

¹ Alméras C (2010), Hiérarchisation sanitaire des polluants de l'environnement intérieur : mise à jour pour le cas des logements et extrapolation à d'autres environnements intérieurs, Observatoire de la qualité de l'air intérieur, rapport n° ESE/Santé – 2010-095, septembre 2010.

Gellified Electrolytes for Lithium Microbatteries: Fabrication of an Ionic Liquid-Based Membrane

Giulia Piana^{1,2}, Hélène Porthault¹, Jean-Marc Duffault² et Sylvain Franger²

¹ Univ. Grenoble Alpes / CEA LETI, MINATEC Campus, F-38054 Grenoble, France

²ICMMO-ERIEE (UMR CNRS 8182), Université Paris-Saclay, 15 avenue G. Clemenceau F-91405 Orsay, France
giulia.piana@u-psud.fr

Through the permanent miniaturization of portable autonomous systems, the development of reliable, integrated micro power sources is necessary. Currently, Li-ion batteries are limited by their size, which make them unsuitable to new technologies on the millimeter scale or less.

In this context, lithium-based microbatteries raise great interest at both academic and industrial levels.

However, microbatteries are built by successive thin films deposition, mainly by PVD processes, which involve expensive technologies and time-costly processes. In order to reduce manufacturing costs and also enable conformal deposition on 3D substrates to increase energy storage capabilities, our laboratory is currently developing milder deposition routes for microbatteries films.

This project focuses on the study of new solid electrolytes for microbatteries through an innovative wet process. Our strategy consists in confining a mixture of an ionic liquid and a lithium salt in an organic membrane *in-situ* polymerized.

Ionic liquids (IL) are interesting electrolyte solvents because of their high ionic conductivity, paired with their excellent chemical and electrochemical stability vs Li^+/Li . Moreover, IL have important features in terms of security and process flow, due to their low flammability and thermal stability up to 350°C.

A wide range of anion-cation couples can tailor the material properties. Thus, we studied the characteristics of several ionic liquid/lithium salts binary solutions. Three different cations families, 1-Ethyl-3-Methylimidazolium (EMI), N-alkyl-N-methylpyrrolidinium (Pyr_{1A}^+) and 1-Alkyl-1-Methylpiperidinium (PIP_{1A}^+), were combined to two anions, bis(trifluoromethane-sulfonyl)imide (TFSI^-) and bis(fluorosulfonyl)imide (FSI^-). Electrochemical stability window, ionic conductivity and ionic transport were investigated as well as temperature stability.

The chosen electrolytic solution was then confined in an organic matrix by photo-induced (UV light) radical polymerization of a di-methacrylate precursor. The reticulation was tracked by differential scanning calorimetry associated with a photo-calorimetric accessory (PCA-DSC) and by infrared spectroscopy (FTIR). Additional interesting results were obtained by following the conductivity evolution during the polymerization. The influence of curing parameters such as precursor concentration and light intensity on the final gel conversion and structure were also investigated.

After optimal polymerization, thermally stable (up to 300°C), transparent and flexible gelled electrolytes called “ion-gels” were obtained.

Synthesized ion-gels displayed ionic conductivity around $10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ at 25°C, significantly better than the standard electrolyte (LiPON) conductivity of $10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$. Our electrolytes also had broad stability window vs Li^+/Li . Indeed, electrochemical behavior of ionic liquids is almost completely preserved after their confinement in the matrix.

A Li/ion-gel/ LiCoO_2 coin cell was assembled and characterized by impedance spectroscopy (EIS) and galvanostatic cycling (GCPL).

First results showed that the interfaces and the whole electrolyte film are stable for hundreds of cycles.

Metal Organic Framework type materials containing Polyoxometalates

W. Salomon¹, C. Roch-Marchal¹, P. Mialane¹, M. Haouas¹, A. Dolbecq¹ et L. Ruhlmann²

¹ Institut Lavoisier de Versailles, UMR8180, Université de Versailles Saint Quentin en Yvelines, Versailles ; ² Université de Strasbourg, Institut de Chimie, UMR7177, Laboratoire d'Electrochimie et de Chimie Physique du Corps Solide, Strasbourg.
william.salomon@uvsq.fr

Polyoxometalates (POMs) are soluble early-transition-metal clusters with interesting redox and acid–base properties which can be exploited for catalytic applications. Their immobilization inside supports of high surface area offers great advantages for their use as heterogeneous catalysts: increase number of accessible active sites, easy recovery and recycling. Two strategies have been developed recently to synthesize new POM based materials. The first is the incorporation of POMs in the cavities of mesoporous metal-organic-frameworks (MOFs) to lead to new POM@MOF composite materials. The second consists in using the POMs as secondary building units in a MOF-type hybrid network called POMOF.

These two strategies will be described with the synthesis of POM@MOF materials using two different MOFs (MIL-101(Cr)¹ and UiO-67²) and the synthesis of hybrid POMOFs using an ϵ -Keggin POM unit capped with four zinc ions.³ These materials were characterized by a series of complementary techniques: EDX analysis, XRPD, FT-IR, MAS NMR, N₂ porosimetry measurements and cyclic voltammetry.

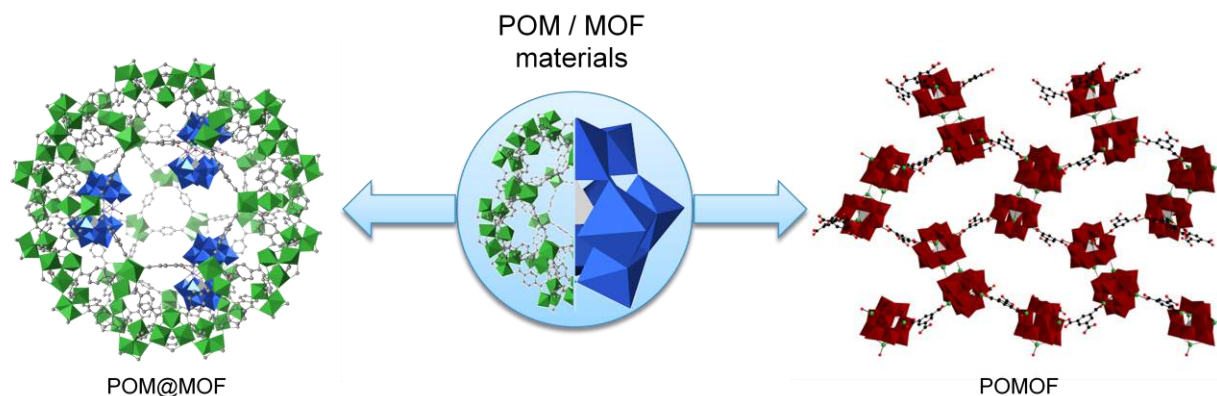


Figure 1 : Two types of POM based composite materials

¹ Salomon, W.; Yazigi, F.; Roch-Marchal, C.; Mialane, P.; Horcajada, P.; Serre, C.; Haouas, M.; Taulelle, F.; Dolbecq, A. *Dalton Trans.* **2014**, 43, 12698–12705.

² Salomon, W.; Roch-Marchal, C.; Mialane, P.; Rouschmeyer, P.; Serre, C.; Haouas, M.; Taulelle, F.; Yang, S.; Ruhlmann, L.; Dolbecq, A. *Chem. Commun.* **2015**, 51, 2972–2975.

³ (a) Nohra, B.; El Moll, H.; Rodriguez-Albelo, L. M.; Mialane, P.; Marrot, J.; Mellot-Draznieks, C.; O'Keeffe, M.; Ngo Biboum, R.; Lemaire, J.; Keita, B.; Nadj, L.; Dolbecq, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 13363–13374. ; (b) Rousseau, G.; Rodriguez-Albelo, L. M.; Salomon, W.; Mialane, P.; Marrot, J.; Doungmene, F.; Mbomekallé, I.-M.; de Oliveira, P.; Dolbecq, A. *Cryst. Growth Des.* **2015**, 15, 449–456.

Nouveaux complexes moléculaires pour les réactions par transfert d'atome d'oxygène

C. Ducloiset, M. Sircoglou et A. Aukauloo

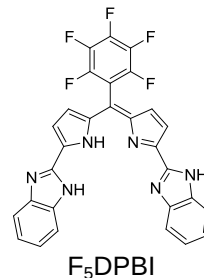
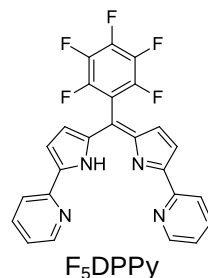
ICMMO, ECI, UMR 8182, Université Paris Sud, Bât 420, Rue du Doyen Georges Poitou
91400 Orsay

Clemence.ducloiset@u-psud.fr

Les processus d'oxydation ont toujours eu un rôle central pour les chimistes. En effet, la synthèse de la plupart des produits chimiques utilisés au quotidien fait intervenir une étape d'oxydation par transfert d'atome d'oxygène (TAO) catalysée par une espèce métallique. Les conditions drastiques et toxiques utilisées en industrie conduisent les chimistes à développer de nouveaux systèmes s'inspirant des modèles enzymatiques naturels. Dans cette optique, les complexes métalliques de porphyrines et de salens ont été largement étudiés. Ces ligands permettent en effet une bonne stabilisation de l'espèce active métal-oxo. Récemment, nous avons synthétisé un nouveau ligand nommé DiPyrrinPhenol (DPP). Ce ligand possède un squelette dipyrrin (comme les porphyrines) fonctionnalisé en position alpha des pyrroles par des groupements phénols (comme les salens) et portant un groupement pentafluorophényle en position méso. L'étude du complexe de manganèse a montré que ce ligand permettait de stabiliser une espèce métallique de haut degré d'oxydation. On forme ainsi l'espèce manganèse-oxo qui permet de réaliser des réactions de TAO sur des dérivés d'alcène.^[1] Cependant, l'activité catalytique de ce complexe est modérée, probablement à cause de la trop grande stabilisation de l'espèce réactive par le ligand trianionique.

Partant de ce constat nous avons imaginé deux nouveaux ligands susceptibles de conférer une plus grande réactivité au centre métallique en modifiant les fonctions coordinantes ancillaires du squelette dipyrrin. Un premier ligand tétradentate monoanionique portant des groupements pyridines (F₅DPPy) a été synthétisé. Un second ligand portant cette fois des groupements benzimidazoles (F₅DPBI) a parallèlement été obtenu. L'idée motrice du design de ce ligand réside dans le fait que les fonctions imidazoles peuvent se coordonner différemment selon leur degré de protonation. Ainsi, en fonction de la charge du ligand complexé, nous pourrions plus ou moins stabiliser ou exalter la réactivité des complexes métalliques correspondant. Nous espérons de cette façon pouvoir finement moduler le pouvoir oxydant des espèces métal-oxo générées grâce à ces plateformes. Bien que proches structuralement, ces ligands n'ont pas pu être obtenus suivant une unique voie de synthèse, nous exposerons donc les stratégies spécifiques qui ont été développées dans chaque cas. Les deux ligands ont pu être isolés avec des rendements satisfaisants, ce qui nous a permis de synthétiser les complexes de ruthénium correspondant. Les premiers résultats de réactivité associés à ces complexes seront également présentés.

Le but final est d'utiliser l'eau comme source d'oxygène et l'énergie solaire pour promouvoir ces réactions par TAO. Afin d'y arriver, nous prévoyons d'associer nos catalyseurs à une unité photoactive et de les greffer à la surface d'une électrode de TiO₂. Les électrons issus de la réaction d'oxydation pourraient à terme être utilisés pour la synthèse d'un carburant au sein d'un dispositif de photosynthèse artificielle.



[1] S. El Ghachtouli, K. Wójcik, L. Copey, F. Szydło, E. Framery, C. Goux-Henry, L. Billon, M.-F. Charlot, R. Guillot, B. Andrioletti, A. Aukauloo *Dalton Trans.* **2011**, 40, 9090-9093

[2] J. A. Gilbert, D. S. Eggleston, W. R. Murphy, D. A. Geselowitz, S. W. Gersten, D. J. Hodgson, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 3855-3864

[3] R. Zong, R. P. Thummel, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 12802-12803

Impact de la température et du chemin de déformation sur les propriétés d'un composite Al5754/Al6061 élaboré par multi-colaminage

Kévin Verstraete, Anne-Laure Helbert, François Brisset, Thierry Baudin
SP2M, ICMMO, Université Paris-Sud, UMR 8182, Orsay, France
kevin.verstraete@u-psud.fr

Dans l'optique de réduire la consommation de CO₂, l'aluminium est un acteur clé. En effet, il allie légèreté et bonne résistance mécanique. L'Al6061, un alliage dont l'utilisation est très répandue en industrie tant automobile qu'aéronautique, présente le désagrément de fissurer à chaud ce qui limite sa soudabilité. Afin de pallier ce problème, un composite formé avec l'Al5754, un alliage présentant des propriétés mécaniques moindres que l'Al6061 mais commun dans l'industrie automobile, est proposé. Pour compenser la baisse des propriétés mécaniques, l'utilisation d'une des techniques d'hyperdéformation est souhaitée. En effet, ces dernières permettent d'obtenir des grains ultrafins (UFGs) (<1µm) donc de renforcer les propriétés mécaniques {loi de Hall-Petch}. La technique principale liant hyperdéformation et soudage à l'état solide {pour éviter toute fissuration à chaud de l'Al6061} est le multicolaminage {ARB}¹, qui consiste à répéter des cycles de laminage sur des tôles superposées. Une technique plus récente, le multicolaminage croisé {CARB}², qui diverge de la première par une rotation de 90° de la direction de laminage entre chaque passe, est utilisée, car plus efficace quant à l'amélioration des propriétés mécaniques.

Dans un premier temps, la présente étude se propose de comparer ARB et CARB au niveau mécanique, textural et microstructural sur un composite élaboré à 350°C. Pour les deux procédés, une stagnation des propriétés est observée dès la 2^{ème} passe. De plus, les deux techniques sont caractérisées par la composante de cisaillement Cube Tournée {001}<110>. Cette absence d'évolution est due à la haute température d'élaboration qui entraîne l'apparition des phénomènes de restauration dynamique, lors du laminage à chaud et de recristallisation statique, lors du recuit entre deux passes³. Toutefois, le CARB s'est révélé relativement plus efficace que l'ARB pour améliorer les propriétés mécaniques.

Dans un second temps, la comparaison est faite sur un composite élaboré à température ambiante. Cette fois-ci une nette supériorité du CARB sur l'ARB est observée tant au niveau mécanique que microstructural et les deux procédés mènent à l'apparition de grains ultrafins. De surcroît, des textures dissimilaires sont observées : l'ARB est caractérisé par une texture de déformation comprenant les composantes S {123}<634>, Dillamore {4 4 11}<11 11 8> et Brass {110}<211> alors que le CARB est caractérisé par une composante unique, la composante ND rotated-Brass {011}<755>.

Ainsi, il a été possible d'observer l'importance de la température et du chemin de déformation sur les propriétés d'un composite d'aluminium.

¹ Y. Saito et al., "Novel ultra-high straining process for bulk materials - development of the accumulative roll-bonding (ARB) process," *Acta Mater.*, vol. 47, no. 2, pp. 579–583, 1999.

² S. Kaneko et al., "Ultra Grain Refinement of Aluminium 1100 by ARB with Cross Rolling," *Mater. Sci. Forum*, vol. 426–432, pp. 2649–2654, 2003.

³ F. J. Humphreys and M. Hatherly, *Recrystallization and Related Annealing Phenomena*, Elsevier. 2004.

Incidence de l'oxygène et de l'yttrium sur l'évolution microstructurale d'alliages ODS

M.A. Thual^{1,2}, F. Brisset², V. Klosek¹, T. Baudin² et M.H. Mathon¹

¹ Laboratoire Léon Brillouin, CEA Saclay 91191 Gif-sur-Yvette CEDEX, France;

² Institut de Chimie Moléculaires et des Matériaux d'Orsay, équipe SP2M, 91405 Orsay, France
marc-antoine.thual@cea.fr

Les alliages ODS (Oxide Dispersion Strengthened alloys) sont de très bons candidats en tant que matériaux de gainage pour la prochaine génération de réacteurs à neutrons rapides (RNR-Na). Ces matériaux sont stables face à de fortes doses d'irradiations (jusqu'à 150 dpa) grâce à la cristallographie cubique centrée de la matrice [1] et présentent d'excellentes propriétés à hautes températures du fait de la fine distribution de nano-oxydes riches en Y, Ti et O. La maîtrise de cette précipitation est un enjeu important dans le développement de ces alliages puisque les propriétés mécaniques sont étroitement liées à la dispersion des oxydes. Ces alliages sont généralement obtenus par mécanosynthèse suivie d'une consolidation à chaud (Fig. 1). Plusieurs paramètres liés au processus d'élaboration jouent un rôle important sur la taille et densité des nanoparticules comme le temps, l'atmosphère et l'intensité de broyage [2] ou encore la température de filage [3]. Durant ces 15 dernières années, de nombreux travaux ont permis d'optimiser en grande partie ces conditions de broyage et de consolidation. Bien que peu explorée, la variation de la chimie du matériau autour des teneurs généralement utilisées en Y, Ti et O, est un paramètre important qui permet de générer de nouvelles propriétés. Notre but est d'observer et de comprendre, à partir d'une composition usuelle (Fe-14Cr-1W-0.3Ti-0.3Y₂O₃), les conséquences qu'ont ces ajouts sur la chimie et la cinétique de coalescence des particules durcissantes ainsi que leurs incidences sur l'évolution de la microstructure. Nous verrons, pour la première fois dans ce type de matériau, qu'une variation de la composition nominale en certains éléments durcissant permet au phénomène de recristallisation d'avoir lieu sans déformation plastique préalable.

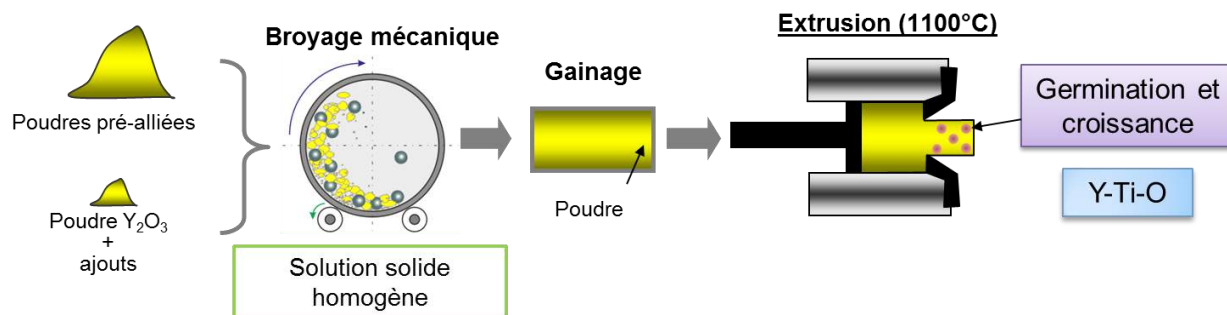


Figure 1: Schéma de principe de l'élaboration d'un alliage renforcé par dispersion d'oxydes

Références :

- [1] G.R. Odette, M.J. Alinger, B.D Wirth, Recent developments in irradiation-resistant steels, *Annual Review of Materials Research* 38 (2008) 471
- [2] M.Brocq. Synthèse et caractérisation d'un acier ODS préparé par un procédé inspiré du broyage réactif - Etude de l'influence des conditions de broyage et recuit, Université de Rennes 1, (2010)
- [3] M. Ratti, D Leuvrey, M.H. Mathon, Y. de Carlan, Influence of titanium on nano-cluster (Y, Ti, O) stability in ODS ferritic materials, *JNM* 386 (2009) 540

Synthèse, caractérisation et étude des propriétés magnétiques des complexes pentacoordinés de Co(II) et de Ni(II) avec des ligands de type Cryptand

Fatima EL KHATIB^{a,b}, Mauricio LOPEZ^a, Talal MALLAH^a, Zeinab SAAD^b

^a Université Paris-Saclay, Université Paris Sud, LCI-ICMMO, Orsay-France,

^b Université Libanaise, Beyrouth-Liban

fatima.el-khatib@u-psud.fr

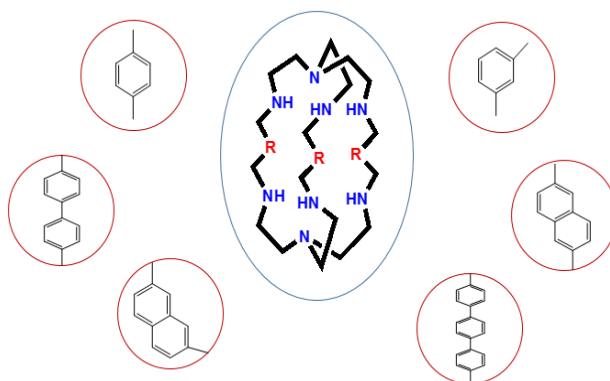
Les molécules-aimants sont une classe d'objets aux propriétés très singulières, et dont les applications envisagées, certes sans doute lointaines, sont multiples. Dans le cadre du stockage de l'information, la principale propriété de ces molécules est le blocage de leur aimantation qui leur confère les propriétés de mémoire au niveau de la molécule unique.

Théoriquement l'existence d'une aimantation spontanée au niveau d'une molécule de spin S ne peut exister que s'il y a une levée de dégénérescence à champ nul (ZFS) qui sépare les états de spin $\pm m_s$. [1]

Dans ce contexte, les molécules-aimants peuvent être divisées en deux classes : (i) les complexes mononucléaires dont la majorité comprennent, en général, des ions paramagnétiques présentant une forte anisotropie axiale qui à leurs tours sont responsables de la relaxation lente de l'aimantation dans le système, et (ii) les complexes polynucléaires, où les ions métalliques (métaux de transition et/ou lanthanides) communiquent entre eux par une interaction d'échange J ou par interaction dipolaire. Ce type de complexes peut à son tour diviser en deux parties : HomoBinucléaires et HétéroBinucléaires.

Différents complexes sont synthétisés et étudiés chimiquement et magnétiquement avec ce type de ligand (schéma 1) qui est capable d'accepter deux métaux dans deux sites de coordination liés par des différents ligands pontants (Cl^- , Br^- , NO_3^- , N_3^- , imidazole, etc.). [2]

Les mesures de susceptibilité magnétique de certains complexes montrent une interaction antiferromagnétique avec une anisotropie axiale de type Ising ($D < 0$) et autre de type planaire ($D > 0$). Cela est dû de la nature des ions métalliques et les géométries des complexes pentacoordinés (bipyramide trigonale et pyramide à base carrée).



Schema 1: Ligands

[1] *Angew. Chem. J.* 2003, 42, 268-297.

[2] *Inorg. Chem. J.* 2008, 47, 3158-3165.

Traitement électrochimique performant basé sur des films d'oxyde de manganèse électrodéposés : élimination totale de micropolluants organiques persistants.

A. Pensel¹, S. Peulon¹, A. Chaussé¹

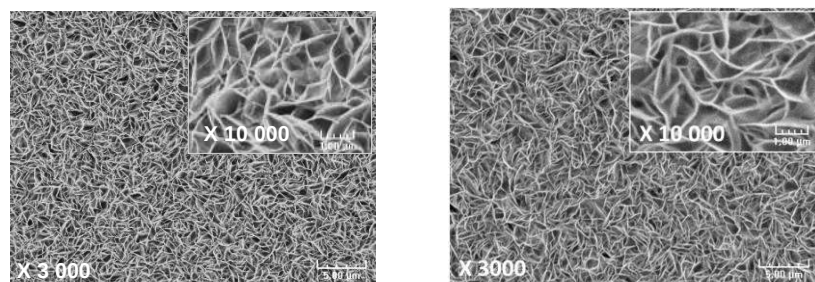
¹ *Laboratoire Analyse et Modélisation pour la Biologie et l'Environnement (LAMBE),
UMR 8587 CNRS-CEA- Université d'Évry Val d'Essonne, Évry, France*
anne.pensel@uni-evry.fr

La pollution des eaux par les polluants « émergents » issus de l'activité humaine, pose actuellement de vrais problèmes environnementaux et de santé publique. La plupart des traitements conventionnels mis en œuvre ne permettent pas toujours leur élimination.

La birnessite (oxyde de manganèse) utilisée sous forme de films minces électrodéposée sur substrat conducteur (SnO_2), a déjà prouvé son efficacité de dégradation spontanée envers différents polluants organiques (colorants, pesticides) [1, 2, 3].

L'idée originale que nous développons actuellement au laboratoire est d'utiliser ce matériau comme une « électrode » via une oxydation électrochimique. Nous montrons clairement que ce procédé permet une augmentation des cinétiques de réaction conduisant ainsi qu'à une amélioration significative des capacités de dégradation et de minéralisation du matériau envers ces micropolluants organiques, et ce sans modifications du matériau. Les résultats obtenus sont comparables à des méthodes classiques (photocatalyse par exemple), alors que les réactions se font à l'air, à température ambiante, dans une cellule électrochimique classique, avec un faible apport en énergie (faibles intensités des courants) donc à faibles coûts.

Les résultats très encourageants, obtenus avec des solutions modèles à « fortes » concentrations (≥ 10 mg/l) de molécules variées telles que des médicaments, pesticides et détergents, seront présentés. En regard de ces premiers résultats, le traitement par oxydation électrochimique sur films d'oxyde de manganèse électrodéposés pourrait être envisagé comme procédé appliqué au traitement des eaux usées à différents niveaux de traitement : à la source de la pollution et/ou en sortie de STEP (STation d'EPuration des eaux usées).



Images au Microscope Électronique à Balayage d'un film de birnessite électrodéposée avant et après interaction avec un polluant.

[1] Zaied M. ; Peulon S. ; Bellakhal N. ; Desmazières B. ; Chaussé A. ; Applied Catalysis B: Environmental, 2011, 101,441.

[2] Zaied M. ; Chutet E. ; Peulon S. ; Bellakhal N. ; Desmazières B. ; Dachraoui M. ; Chaussé A. ; Applied Catalysis B: Environmental, 2011,107, 42.

[3] Ndjeri M.; Pensel A.; Peulon S.; Haldys V.; Desmazières B.; Chaussé A., Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2013, 435, 154.

Nouveaux MOFs à base de Titane

H. ASSI¹, G. Mouchaham¹, F. Ragon¹, L. Pardo¹, C. Martineau¹, N. Guillou¹, T. Devic¹ et C. Serre¹

¹ Institut Lavoisier de Versailles, Université de Versailles St-Quentin en Yvelines, 45 avenue des Etats-Unis, 78035 Versailles
Hala.assi@uvsq.fr

Les solides hybrides poreux cristallins ou en d'autres termes les MOFs sont l'une des classes les plus récentes de matériaux poreux cristallins. Ils sont construits à partir d'ions métalliques inorganiques ou des clusters interconnectés par des ligands organiques polytopiques¹ (phosphonates, des carboxylates, azolates ...) pour définir des pores de taille et de forme différentes. En raison de la variété de leur structure et leur composition, ils sont actuellement considérés comme des matériaux multifonctionnels potentiellement utiles dans divers domaines (stockage de gaz, séparation des fluides, dans la catalyse², et plus récemment dans la biomédecine³). Cependant, la littérature sur l'activité photocatalytique de ces solides est beaucoup plus réduite^{4,5}. Considérant les propriétés photocatalytiques bien établies du TiO₂, il semble logique de développer des MOFs poreux à base de titane pour de telles applications. Néanmoins, en raison de la difficulté de contrôler la réactivité des ions Ti⁴⁺ en solution (en particulier dans des conditions très acides), les MOFs à base de titane sont encore rares. Le MIL-91 (Ti) est le premier diphosphonate de titane pour lequel la porosité bien définie a été observée⁶. En outre, un seul carboxylate poreux à base de titane, le MIL-125⁷, et récemment un MOF à base d'un ligand hydroxycarboxylate et du titane, NTU-9⁸ a été décrit.

Nous avons concentré notre intérêt sur l'exploration de la chimie des ions Ti⁴⁺ avec divers ligands polytopiques, en particulier les dérivés hydroxycarboxylate et polycatecholate. Ces ligands présentent des avantages importants par rapport aux carboxylates purs, tels que la diversité potentiellement plus élevée de structure, des liaisons plus fortes Ti-O menant à une stabilité chimique améliorée en milieu basique, et une forte absorption dans le domaine visible accompagné par un transfert de charge Ligand-Métal. Nos résultats récents sur la synthèse, la caractérisation structurale et les propriétés de ces nouveaux solides seront discutés.

Références:

- 1- G. Férey, *Chem. Soc. Rev.*, **37**, 191–214 (2008).
- 2- H. Zhou, J. Long, O. Yaghi, *Chem. Rev.*, **112**, 673–674 (2012).
- 3- P. Horcajada, R. Gref, T. Baati, P. K. Allan, G. Maurin, P. Couvreur, G. Férey, R. E. Morris, C. Serre, *Chem. Rev.*, **112**, 1232 (2012).
- 4- Y. Fu, D. Sun, R. Huang, Z. Ding, X. Fu, Z. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 3364 (2012).
- 5- M. Nasalevich, M. Goesten, T. Savenije, F. Kapteijn, J. Gascon, *Chem. Commun.*, **49**, 10575 (2013).
- 6- C. Serre, J.A. Groves, P. Lightfoot, A. M. Z. Slawin, P. A. Wright, N. Stock, T. Bein, M. Haouas, F. Taulelle, G. Férey, *Chem. Mater.*, **18**, 1451–1457 (2006).
- 7- M. Dan-Hardi, C. Serre, T. Frot, L. Rozes, G. Maurin, C. Sanchez, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 10857–10859 (2009).
- 8- J. Gao, J. Miao, P.-Z. Li, W. Y. Teng, L. Yang, Y. Zhao, B. Liu, Q. Zhang, *Chem. Commun.*, **50**, 3786–3788 (2014).

Electron transfer in bimetallic lanthanide complexes

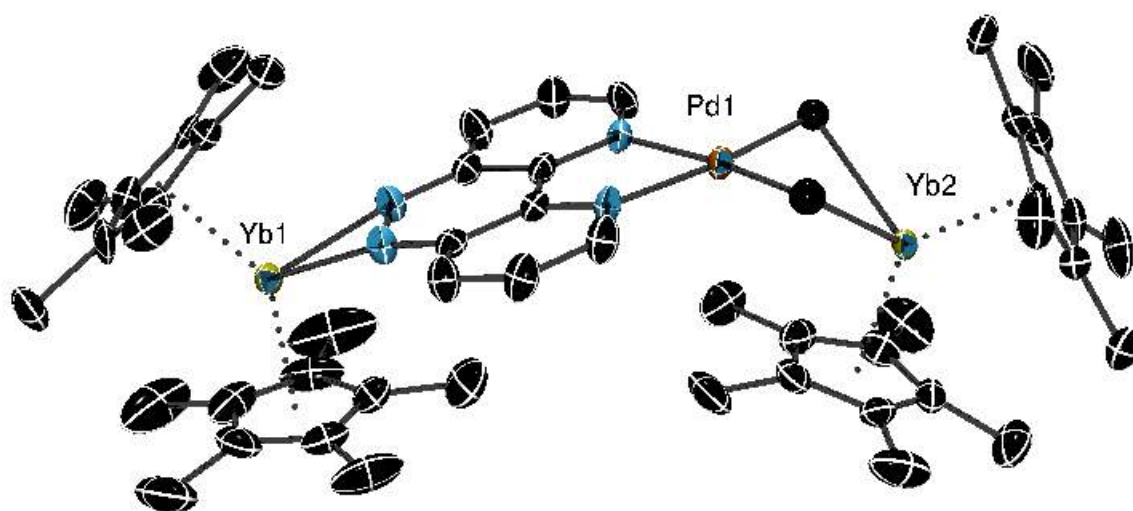
A. Jaoul¹, C. Clavaguéra² et G. Nocton³

¹ *Laboratoire de Chimie Moléculaire
CNRS, Ecole Polytechnique, Université Paris Saclay
Route de Saclay, 91128 Palaiseau, France
arnaud.jaoul@polytechnique.edu*

Lanthanides elements possess a large amount of electrons, which make lanthanide complexes very interesting as their f-core electrons could be used for the reduction of valuable compounds. Indeed, divalent lanthanides are known to behave as strong reducing agents capable of many different reactivity: from the reduction of small molecules^{1,2} to C-H bonds activation³. For the last decade, new ligands have been proposed in order to enhance this reactivity, and to develop new ones. The bulkiness of the ligand is known to be an intrinsic part of their stability⁴, but recent studies⁵ have showed that the electronic contribution was also playing an important role.

Being able to selectively reduce and oxidise a ligand during a reaction is of remarkable interest. In this area, our group has been focussed on the synthesis of new bimetallic complexes where the ligand can be used as a passway between the lanthanide and a transition metal complex. Bimetallic complexes involving an electron transfer from one light activated metal to an catalyst active metal already exist⁶, but our group is proud to report the first synthesis of a bimetallic complex involving an electron transfer from a lanthanide center.

The synthesis and characterisation of these complexes will be discussed using X-Ray crystallography, multiple nuclei NMRs and optical spectroscopy alongside theoretical calculations.



¹ Evans, W. J. *J. Alloys Compd.* 2009, 488, 493

² Szostak, M., Procter, D. J. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, 51, 9238

³ Arnold, P. L.; McMullon, M. W.; Rieb, J.; Kühn, F. E. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014, 82-100

⁴ Nocton, G.; Ricard, L. *Dalton Trans.* 2014, 43, 4380

⁵ Labouille S.; Clavaguera, C.; Nief, F. *Organometallics* 2013, 32, 1265

⁶ K. Murata, K. Saito, S. Kikuchi, M. Akita, A. Inagaki, *Chem. Commun.* 2015, 1–4.

Photo-reduction of Water and CO₂ using SrTiO₃-Rh(1%) and [Co(dmg)₃(BF₂)₂]⁺ or Ni(tren) as co-catalyst

A. VILLAGRA¹, A. RANJBARI¹, A. KUDO², P. MILLET¹

¹ *Equipe de Recherche et d'Innovation en Electrochimie pour l'Energie (ERIEE) - ICMMO – Bât 410. Université Paris-Sud 11 15, rue Georges Clemenceau 91405 Orsay Cedex, France ;*

² *TOKYO UNIVERSITY OF SCIENCE, 1-3 Kagurasaka, Tokyo 162-8601, Japan*

angel.villagra@u-psud.fr

Photo-electrochemical water splitting was first put into evidence and investigated by Honda and Fujishima in 1972 [1]. Since then, a large variety of semi-conducting materials, that can absorb either UV or visible light and that have appropriate band edge features, have been synthesized and characterized [2].

The purpose of this communication is to report on the utilization of strontium titanate as photo-catalyst for (1) the photo-dissociation of water and (2) the photo-electrochemical reduction of CO₂. Moreover, rhodium doping has been used to modify the band structure of the perovskite and extend its light absorption range towards visible light. Methanol has been used as sacrificial agent (the overall reaction under investigation is the endergonic methanol steam photo-reforming reaction).

Experiments have been performed at close-to-room temperature under visible light irradiation (Fig. 1). The rates of water photo-reduction into hydrogen and methanol oxidation into carbon dioxide have been determined by gas chromatography analysis (Fig. 2). Negligible amounts of hydrogen and carbon dioxide were found to form on pristine samples. However, the kinetics of the reaction was found to increase by surface deposition of metallic platinum nano-particles that act as surface co-catalyst for either water reduction into hydrogen or methanol oxidation reaction, or both. This is an indication that charge transfer processes at the semi-conductor/electrolyte interface can be considered (at least partly) as rate-determining. In addition to hydrogen and carbon dioxide, other oxidation by-products have been detected but not carbon monoxide, a poison that could potentially adsorb on Pt surfaces and inhibit reaction sites.

For a better understanding of the co-catalytic phenomena, we also investigated the co-catalytic effect of cobalt-clathrochelates that are known to be efficient electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction but poor electrocatalysts for methanol oxidation. It is found that the presence of cobalt complexes has also a positive catalytic effect on the kinetics of the reaction but a loss of performance has been observed over time (Fig. 3). This can be attributed to either the inhibition of methanol oxidation or surface contamination by photo-degradation products [3]. Lastly, the co-catalytic effect of Ni(tren)[4] toward the selective reduction of CO₂ photo-reduction was also studied under the same experimentation setup.



Fig.1: Photograph of the experimental setup.

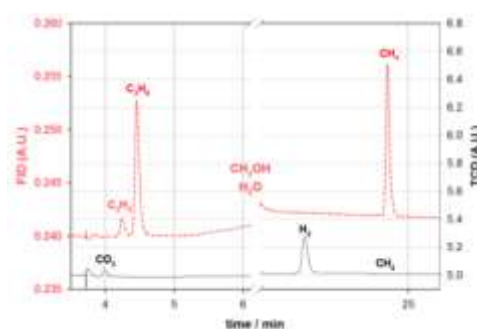


Fig.2: Chromatogram showing main reaction by-products.

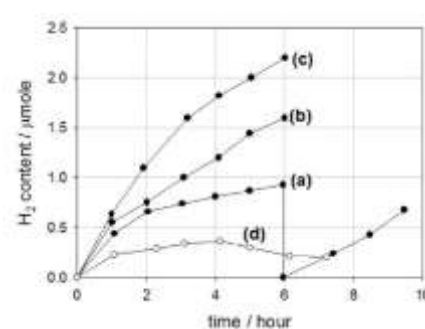


Fig.3: Kinetics of water photo-dissociation with Co(dmg)₃(BF₂)₂⁺ as co-catalyst of Rh(1%)SrTiO₃.

References:

- [1] Fujishima and Honda, *Nature*. **1972**, 238, 37-38.
- [2] Iwashina and Kudo, *Journal of the American Science Society*. **2011**, 133, 13272-13275.
- [3] A. Villagra, A. Ranjbari, A. Kudo, P. Millet, 3rd South African Solar Energy Conference (SASEC 2015), Skukuza, Kruger National Park, South Africa, 11-13 May **2015**.
- [4] A. Soundiramourty, PhD tesis, University Paris Sud, **2015**.

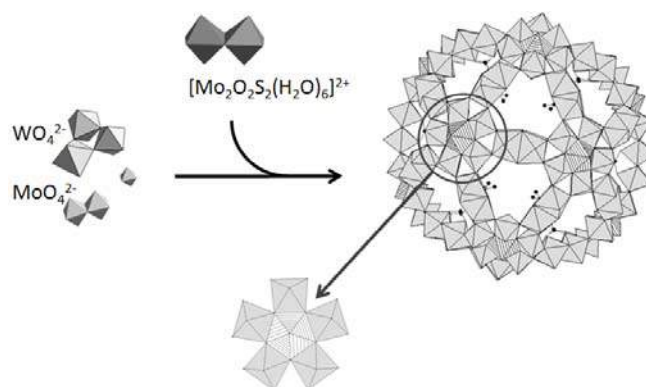
Stereoselectivity within mixed W/Mo pentagonal building blocks

Mhamad Aly Moussawi, Nathalie Leclerc, Jérôme Marrot, Mohamed Haouas, Sébastien Floquet, and Emmanuel Cadot

Institut Lavoisier de Versailles, Université de Versailles, France

mhamad-aly.moussawi@uvsq.fr, sebastien.floquet@uvsq.fr, emmanuel.cadot@uvsq.fr

Polyoxometalates (POMs) have already and still gaining a lot of attention due to their unique structures that result in interesting redox, catalytic, optic... properties. Among these POMs the Keplerate clusters with the general formula $[(\text{Mo}_6\text{O}_{21})_{12}(\text{Mo}_2\text{O}_2\text{E}_2)_{30}(\text{Ligand})_{30}(\text{H}_2\text{O})_{72}]^{n-}$ ($\text{E} = \text{O}$ or S) constitute a unique class of highly tunable nanoscopic hollow spherical clusters, comprising 12 metal-oxide pentagonal units connected by 30 linkers spanning an icosidodecahedron structure.[1] Such kind of nanoscopic clusters offers unique possibilities in the field of supramolecular properties, catalysis and materials. For instance, the presence of 20 pores allows transfer of various substrates within the large cavity of the capsule. [2] Such a process facilitates inner functionalization of the capsule [3] for promoting catalysis [4] or chemical reaction [5] under confined reaction. Keplerate-based material can be used as precursor for the synthesis of Mo/V/Te multielement oxide phase, one of the best achievements for the catalytic oxidation of light alkane [6]. In such a context, the change of the metal-oxo composition of the capsule should allow to tune finely its physical-chemical properties. In this communication, we demonstrate that Keplerate ion can be built on mixed Mo/W pentagonal motifs $\{\text{W}(\text{Mo}_5)\}$, where the tungsten atoms occupy exclusively the central heptacoordinated position decorated by the five $\{\text{MoO}_6\}$ octahedra (see figure below). Such a result means that in such conditions, the polycondensation of the molybdate and tungstate ions correspond to a stereoselective process. Study in solution reveals that the kinetic of the Keplerate formation is directly dictated by the W/Mo ratio while theoretical calculations showed that energy of the isolated pentagons $\{\text{Mo}_{(6-x)}\text{W}_x\text{O}_{21}\}$ are quite independent on the Mo/W distribution. Experimental and theoretical results are quite consistent with kinetic based stereoselectivity. Such a result open new insights for nanoscopic pentagonal-based POM species.



[1] A. Müller, P. Gouzerh *Chem. Soc. Rev* **2012**, 41, 7431-7463

[2] D. Rehder, ETK Haupt, A. Müller *Magnetic resonance in chemistry* **2008**, 46, S24-S29

[3] T.L. Lai, M. Awada, S. Floquet, C. Roch, N. Watfa, J. Marrot, M. Haouas, F. Taulelle and E. Cadot *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 13311 – 13320

[4] S. Kopilevich, A. Gil, M. Garcia-Ratés, J. Bomet-Avalos, C. Bo, A. Müller and I.A. Weinstock *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 13082–13088

[5] C. Besson, S. Schmitz, K.M. Capella, S. Kopilevich, I.A. Weinstock and P. Kögerler *Dalton Trans* **2012**, 41, 9852

[6] R. Canioni, C. Roch, N. Leclerc, M. Haouas, F. Taulelle, J. Marrot, S. Paul, C. Lamonier, J.F. Paul, S. Loridant, J.M. Millet and E. Cadot *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 6413–6415

Tunable Second Harmonic Generation in Glass by Controlling Femtosecond Laser irradiation

J. Cao, B. Poumellec, F. Brisset, A. L. Helbert et M. Lancry

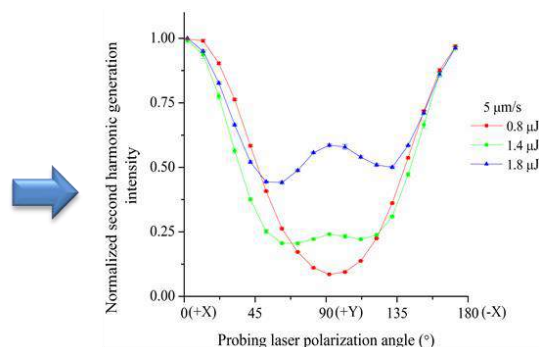
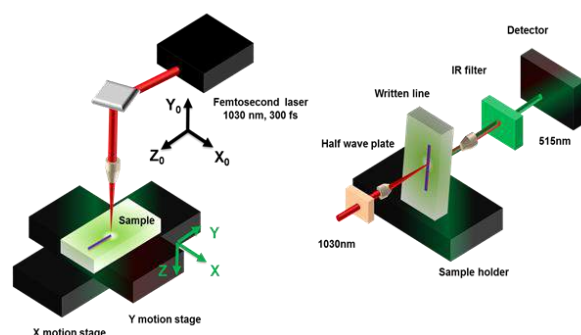
Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay (ICMMO)

CNRS-Université Paris Sud, Université Paris Saclay

Bâtiment 420, Campus Orsay, 91405 Orsay, France

bertrand.poumellec@u-psud.fr

To control second harmonic generation (SHG) in silica-based glasses is crucial for fabricating photonic devices, such as frequency doubling waveguides [1-4]. Here, we investigated SHG of laser induced nonlinear optical crystals in $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ glasses, according to writing speed, pulse energy and laser polarization. We observed two regions with different probing laser polarization angular dependence: a) a well-defined cosine-like curve with period of 180° at low pulse energy ($0.8 \mu\text{J}$) whatever the writing speed or at high pulse energy ($1.4 \mu\text{J}$) with high writing speed ($25 \mu\text{m/s}$). This is accounted for by a well-defined texture for the nano crystals with their polar axis oriented perpendicular to the writing laser polarization; and b) a double cosine-like curve revealing a second texture of the crystals at high pulse energy ($1.4 \mu\text{J}$) with low writing speed ($5 \mu\text{m/s}$) and with the polar axis oriented closer parallel to the writing laser polarization. Therefore, a SHG dependence on probing laser polarization angle may show high contrast by a correct choice of the writing speed and pulse energy. These results pave the way for elaboration of nonlinear optical devices.



Femtosecond laser writing system (left), second harmonic generation measurement setup (middle) and normalized second harmonic generation intensity of irradiated lines as function of probing laser polarization. The variable parameter is the pulse energy (right).

References

- (1) J. Cao, et al. *World Journal of Nano Science and Engineering* 2015, 5.
- (2) X. He, et al. *Journal of the Optical Society of America B* 2014, 31, 376.
- (3) B. Poumellec, et al. *Optical Materials Express* 2013, 3, 1586.
- (4) C. Fan, et al. *Laser Micro Nanoen* 2011, 6, 158.

Incorporation du Flurbiprofène dans les sphères de silice : étude de son encapsulation et sa libération par RMN du solide

F. SAIDI¹, S. Kerkhofs², C. Martineau¹, J. A. Martens² et F. Taulelle^{1, 2}

¹ Tectospin, ILV, CNRS UMR 8180, Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines, 45
Avenue des États-Unis, 78035 Versailles Cedex, France

² Center for Surface Science and Catalysis, KU Leuven, Kasteelpark Arenberg 23, 3001
Leuven, Belgium

Fadila.saidi@uvsq.fr

La formulation pharmaceutique des principes actifs hydrophobes dotés d'une faible solubilité dans les fluides gastro-intestinaux est très difficile, d'autant que le nombre de médicament hydrophobe rencontrant ce problème ne cesse d'augmenter. La formulation par la silice, et en particulier la silice mesoporeuse ordonnée (OMS) peut être la solution, cependant cette méthode présente des limites et en particulier l'utilisation de solvants toxiques.

Dans le cadre de notre étude¹, le Flurbiprofène est incorporé dans des capsules de silice (200 – 400 nm) contenant à l'intérieur un copolymère en triblock P123 oxyde de polyéthylène – oxyde de polypropylène – oxyde de polyéthylène. Le processus d'assemblage des capsules et l'organisation moléculaire du principe actif, du surfactant et de la silice sont étudiés par différents outils analytiques, tel que la séquence à une impulsion ¹³C, le transfert de polarisation CPMAS et les expériences bidimensionnelles ¹H-¹H par RMN du solide.

Nous avons utilisé l'avantage de la présence de différents temps de relaxation du Flurbiprofène afin d'appliquer des expériences RMN sélectives des molécules présentes à l'intérieur ou à l'extérieur du surfactant. Les résultats montrent que les molécules de Flurbiprofène sont dispersées à l'intérieur des micelles du copolymère P123 piégées dans la sphère de silice d'une épaisseur de 20-30 nm. Les molécules de Flurbiprofène confinées dans les micelles P123 présentent une très forte mobilité et sont facilement libérées après l'introduction d'une solution semblable au fluide gastro-intestinal. Le taux de libération est important à une haute valeur de pH due à la dissociation de l'acide carboxylique du Flurbiprofène. L'environnement moléculaire du Flurbiprofène dans les capsules de silice contenant le P123 est différent de la silice mesoporeuse ordonnée synthétisée par l'utilisation du P123 comme matrice sacrificielle ayant les molécules de principe actif adsorbées à la surface des pores de la silice.

¹ S.Kerkhofs, F.Saïdi, N.Vandervoort, G.Van den Mooter, C.Martineau, F.Taulelle, J.Mater.Chem.B, **3**, 2015, 3054-3061

Dehydrogenation of Formic Acid to H₂ and CO₂ using Boron-Based Catalysts

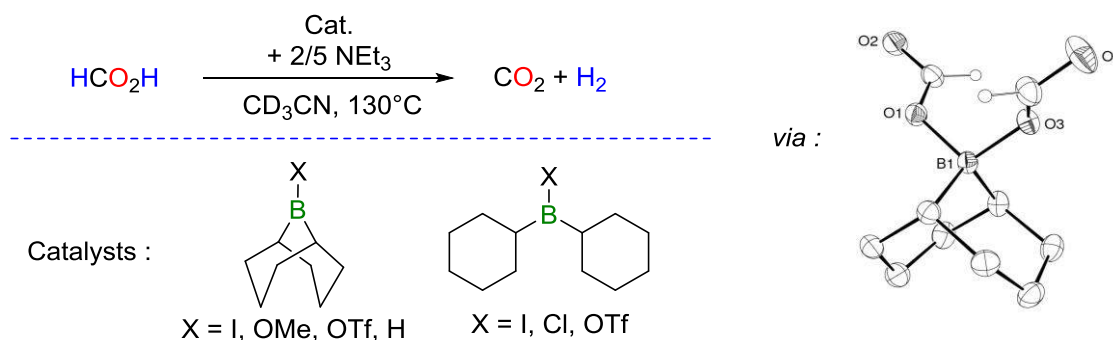
C. Chauvier¹, A. Tlili¹ et T. Cantat¹

¹ *Laboratoire de Chimie Moléculaire et de Catalyse pour L'Energie (LCMCE)*
CEA Saclay, UMR 3685 CEA/CNRS, 91191 Gif-sur-Yvette
clement.chauvier@cea.fr

Besides its utilization as a preservative and antibacterial agent in the agriculture industry, formic acid (FA) is at the crossroads of novel sustainable energy strategies. With a high energy density of 2104 Wh.L⁻¹, FA is indeed investigated as a potential energy vector either directly as a fuel in electrochemical fuel cells or as an intermediate to the formation of methanol (4900 Wh.L⁻¹). Additionally, FA is an attractive hydrogen carrier because of its relatively high hydrogen content (4.4 wt%) and "hydrogen batteries" have been proposed, which rely on the reversible catalytic hydrogenation of CO₂ and dehydrogenation of formic acid, in basic media, for H₂ storage.¹

While early studies focused on the development of ruthenium and iridium complexes, the current state of the art now also includes efficient iron and aluminum catalysts². However, a metal-free catalyst, able to convert HCOOH to H₂ and CO₂ is desirable to circumvent the classical drawbacks of noble metal-based catalysts, such as their limited abundance, high cost and/or toxicity; but has remained elusive so far.

We have been able to show, for the first time, that dialkylborane derivatives based on the dicyclohexyl or BBN backbones, promote the selective dehydrogenation of formic acid to CO₂ and H₂ in the presence of triethylamine with TONs up to 100³. Mechanistic insights were gained by both experimental observations and DFT calculations and they highlight the pivotal role of bis(formyloxy)borates [R₂B(OCHO)₂]⁻ in the catalytic transformation. The latter were fully characterized by multinuclear NMR spectroscopy and X-ray diffraction and their reactivity was probed.



¹ A. Boddien, C. Federsel, P. Sponholz, D. Mellmann, R. Jackstell, H. Junge, G. Laurenczy, M. Beller, *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5, 8907-8911.

² Recent reviews : a) M. Grasemann, G. Laurenczy, *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5, 8171-8181; b) G. Laurenczy, P. J. Dyson, *J. Braz. Chem. Soc.* **2014**, 25, 2157-2163.

³ a) C. Chauvier, A. Tlili, C.D.N. Gomes, P. Thuéry, T. Cantat, *Chem. Sci.* **2015**, 6, 2938-2942; b) French Patent Application FR1456949, entitled *Procédé de production de dihydrogène*, filed July 18, 2014.

Résumé des communications par affiches

Pôle CPBA

Toxicity evaluation of nanoparticles on proteins using Synchrotron Radiation Circular Dichroism

M. Bolsa Ferruz¹, E. Porcel¹, F. Wien², L. Stefancikova¹, V. Ivosev¹, D. Salado¹, F. Lux³, O. Tillement³ et S. Lacombe¹

¹ Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay (ISMO), CNRS, Univ Paris Sud, Université Paris-Saclay, F-91405 Orsay (France) ; ² DISCO Beamline, Synchrotron SOLEIL, 91192 Gif-sur-Yvette, France ; ³ Institut Lumière Matière (ULR 5306) Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS
marta.bolsa-ferruz@u-psud.fr

The efficiency of Gadolinium-based nanoparticles (AGuIX®) to amplify the effects of radiation therapy and to improve MRI diagnosis has been proved^{1,2}. Nanoparticles (NPs) are administrated via intratumoural or intravenous injection. In the latter case, when the NPs enter the bloodstream, they rapidly interact with blood proteins, which may induce unexpected biological reactions and even toxicity. Hence, it is necessary to investigate the interaction of NPs with blood proteins.

Synchrotron Radiation Circular Dichroism (SRCD) is used to analyze the folding and eventual structural changes of the blood proteins in the presence of nanoparticles³. (See Figure 1) SRCD is proposed as a new test to evaluate the toxicity of potential nanodrugs dedicated to medical applications.

For this study, two blood proteins were chosen regarding the abundance and importance in blood: Human Serum Albumin (HSA) and Hemoglobin (Hb). The secondary structure of the proteins was measured at physiological conditions (i.e. T=37°C and pH=7.4) and characterize as function of the AGuIX® concentration. The thermal stability of the two proteins was assessed by analyzing spectra changes at different temperatures.

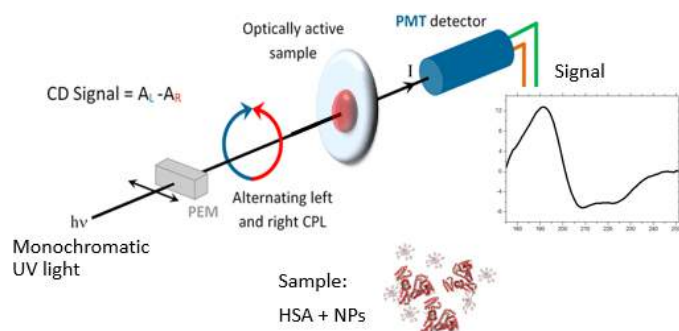


Figure 1. The principle behind CD spectroscopy. Monochromatic UV light passes through a Photo Elastic Modulator (PEM) which converts the linear polarized light into alternating left and right handed circular polarized light. The two polarizations are differently absorbed by the sample, and the difference in absorption is detected with a Photo Multiplier Tube (PMT).

The main results are the following: the secondary structures of HSA and Hb do not vary much (< 3%) for AGuIX® concentrations below 22 NPs per protein. A structural variation of 10% was found only at high concentration (more than 45 NPs per protein). For this concentration, a shift of the melting temperature (12°C for HSA and 5°C for Hb) demonstrates a strong interaction between AGuIX® and the blood proteins. Finally, in conditions of intravenous injection, we may consider that AGuIX® nanoparticles do not present any toxicity.

1. Sancey, Lucie, et al. "The use of theranostic gadolinium-based nanoprobe to improve radiotherapy efficacy." *The British journal of radiology* 87.1041 (2014)
2. Porcel, Erika, et al. "Gadolinium-based nanoparticles to improve the hadrontherapy performances." *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine* 10.8 (2014): 1601-1608.
3. Corrêa, Daniel HA, and Carlos HI Ramos. "The use of circular dichroism spectroscopy to study protein folding, form and function." *African J Biochem Res* 3.5 (2009): 164-173.

Gas-Phase Ion-Molecule Chemistry : An experimental study of the reaction of CH_3^+ with CH_4 and other hydrocarbons

A. Lopes¹, C. Romanzin¹, B. Cunha de Miranda¹, J. Žabka², M. Polášek², D. Ascenzi³, A. Cernuto³, C. Alcaraz^{1,4}

¹LCP, UMR8000 du CNRS, Université Paris-Sud, Orsay- France

²J. Heyrovski Institute of Physical Chemistry of the ASCR, Prague- Czech Republic

³Atomic & Molecular Physics Lab., University of Trento- Italy

⁴Synchrotron SOLEIL, L'Orme des merisiers, St Aubin, France

allan.lopes@u-psud.fr

The methyl carbocation is a reactive species which has been detected in a lot of gaseous environments fed by high energy sources such as the interstellar medium, planetary ionospheres as well as laboratory plasmas for methane conversion into higher hydrocarbons for instance. Its reactivity with several hydrocarbons is well-known for the ground state^{1-2,3}, whereas only few data about the reactivity of excited CH_3^+ ions are available in the literature although excited species are common in planetary atmospheres and plasmas.

Here we report on experiments at the SOLEIL synchrotron where CH_3^+ ions are generated via direct photoionization of the methyl radical, formed in a supersonic beam by pyrolysis of CH_3NO_2 , thus allowing the production of CH_3^+ with a controlled degree of internal excitation when the photon energy is tuned between 9.8 and 12.5 eV. Branching ratios and absolute reaction cross-sections as a function of collision energy and parent ion excitation have been obtained with the ion-molecule setup CERISES (Collisions Et Réactions d'Ions Sélectionnés par Electrons de Seuil) for the $\text{CH}_3^+ + \text{CH}_4$ reactive system as well as others reactive systems involving reactions of CH_3^+ with saturated or unsaturated hydrocarbons (C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 , C_3H_8 , C_3H_6 , C_3H_4 and C_4H_6). Reaction dynamics and dependence on the vibrational excitation of the CH_3^+ parent ion will be discussed.

To quantify the excitation distributions of the CH_3^+ cations at each photon energy between 10 and 13.25 eV, a parallel experiment was conducted at SOLEIL too, using the PEPICO (Photoelectron Photoion Coincidence) method on the DELICIOUS III spectrometer of the SAPHIRS experiment. In this experiment, we collect all the photoelectrons and measure their kinetic energy, $E_c(e^-)$. The distribution of internal energy of the parent ion CH_3^+ is then derived from the equation: $h\nu - \text{IP} = E_c(e^-) + E_{\text{int}}(\text{CH}_3^+)$. We found that, regardless on the photon energy, a ground state population of CH_3^+ is always produced and that, with increasing photon energy, an additional population of very excited CH_3^+ ion is formed.

In preparation of the SOLEIL experiments, the reactions have been studied first at LCP by producing the CH_3^+ parent cations by electron impact on two precursors, CH_4 or CH_3Cl . It happens that the 1st precursor leads to unexcited CH_3^+ cations (close to what we observe at SOLEIL at a photon energy of 10 eV) whereas the 2nd precursor leads to more excited ones (close to what we observe at SOLEIL at a photon energy of 12 eV). This allows to anticipate for each reactive system which would be the new products appearing when CH_3^+ internal excitation is added and to know what is the interesting collision energy range to probe, saving a considerable amount of time during the runs at SOLEIL.

¹ Roger P. Clow, J.H.Futrell., Ion-cyclotron resonance study of the kinetic energy dependance of ion-molecule reactions rates. *Int. J. Mass Spec. Ion Phys.*, 1970. **4**: p. 165-179.

² Fred P. Abramson, J.H.Futrell., Ion-Molecule Reactions of Methane. *J. Chem. Phys.*, 1966. **45**(6): p. 1925-1931.

³ Zdenek. Herman, P.Hierl., A. Lee, R. Wolfgang, Direct mechanism of reaction $\text{CH}_3^+ + \text{CH}_4 = \text{C}_2\text{H}_5^+ + \text{H}_2$. *J. Chem. Phys.*, 1969. **51**: p. 454-455.

Cage nanoparticles co-encapsulating synergic drug combinations

E. Pancani¹, J. Gouveia², G. Kieli¹, V. Delorme², A. Baulard², P. Brodin², R. Gref¹

¹ Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay (ISMO), UMR CNRS 8214, Université Paris Sud, Université Paris-Saclay, F-91405 Orsay (France); ² Univ. Lille, CNRS, Inserm, CHU Lille, Institut Pasteur de Lille, U1019 – UMR 8204 - CIIL - Center for Infection and Immunity of Lille, F-59000 Lille (France)

elisabetta.pancani@u-psud.fr

Despite numerous control programs, Tuberculosis (TB), an infectious disease caused by *Mycobacterium tuberculosis* (*Mtb*), still results in more than one million deaths annually.

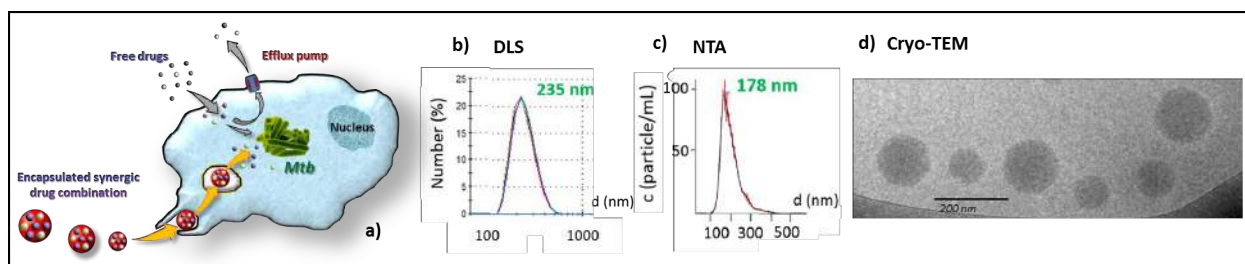
Moreover, since the current therapy consists in an association of several drugs for at least 6 months, the patient compliance towards the treatment is low, leading to drug misuse and an increased number of drug resistant cases reported each year. Consequently, novel therapeutic approaches are urgently required to deliver the well-documented existing drugs in an optimized fashion.

A promising method is to develop efficient nanocarriers that would target *Mtb* localized in the infected macrophages. Nanocarriers are able to entrap efficiently the drugs and to protect them towards inactivation. Importantly, they can transport the drugs from their site of administration to the infected site, thus minimizing the adverse side effects. Moreover, nanocarriers are readily internalized in infected cells, delivering their active drug cargo in the vicinity of bacteria (Figure 1a).

In this work, biodegradable polymeric nanoparticles (NPs) have been developed and optimized to obtain a highly efficient encapsulation of a synergistic drug combination.

This recently discovered drug combination, effective to destroy *Mycobacterium tuberculosis* (*Mtb*), opens tremendous opportunities for a more efficient treatment of tuberculosis. As the two synergic drugs have completely different biological distributions and bioavailabilities, their co-encapsulation into NPs is essential to further improve their efficacy (Fig 1a). However, their co-encapsulation and the control of their release has been particularly challenging, because they have completely different physico-chemical properties.

The average mean diameter of the obtained NPs has been thoroughly characterized using three complementary techniques: DLS (Dynamic Light Scattering, Fig 1b), NTA (Nanoparticle Tracking Analysis, Fig 1c) and Cryo-TEM (Transmission Electron Microscopy, Fig 1d) showing reproducible results. Nanoparticles were found to be stable *in vitro* for at least one month. High encapsulation efficiencies (80%) were obtained, together with important loadings (40% and 25% for the two drugs). *In vitro* tests confirmed the efficacy of the nanoparticles co-encapsulating drugs.



Acknowledgement. This work has been carried out in the frame of the European ITN Network “Cyclon Hit” (n°608407).

1. Ladavière C, Gref R : Toward an optimized treatment of intracellular bacterial infections: input of nanoparticulate drug delivery systems. *Nanomed.*,10,19,3033-3055 (2015)

2. Briones E, Colino CI, Lanao JM: Delivery systems to increase the selectivity of antibiotics in phagocytic cells. *J. Control. Release* 125, 210-227 (2008)

Conformational study of DL- and LL-diphenylalanine molecule in the gas-phase.

A. Perez-Mellor, I. Alata, V. Lepere, K. Le Barbu-Debus et A. Zehnacker-Rentien

ISMO, Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay, Bât 210, 91405 ORSAY CEDEX, FRANCE

ariel-francis.perez-mellor@u-psud.fr

Chirality and stereochemistry play a key role in organic chemistry. Most of the biological processes involve interaction between chiral molecules. Gas-phase studies of chiral molecules under neutral or ionic form have helped to understand the nature of the forces responsible for chiral recognition in an isolated pair at molecular level [1-3]. The aim of this work is to study the conformational preferences of neutral DL and LL diphenylalanine (Phe-Phe) in the gas phase. Combining laser spectroscopy with supersonic expansion, REMPI and IR–UV hole burning spectra have been obtained to identify the vibrational signature of different conformers. Three conformers have been identified for LD_Phe-Phe and two for LL_Phe-Phe. The experimental results have been compared to DFT calculation of the most stable conformers and structures have been proposed.

Reference

- [1] Zehnacker, A.; Suhm, M. A. *Angewandte Chemie-International Edition*, 47, 6970 (2008)
- [2] *Chiral recognition in the Gas Phase*; Zehnacker, A., Ed.; CRC Press Taylor & Francis Group: Boca Raton, (2010)
- [3] Zehnacker, A. *International Reviews in Physical Chemistry* (2014)

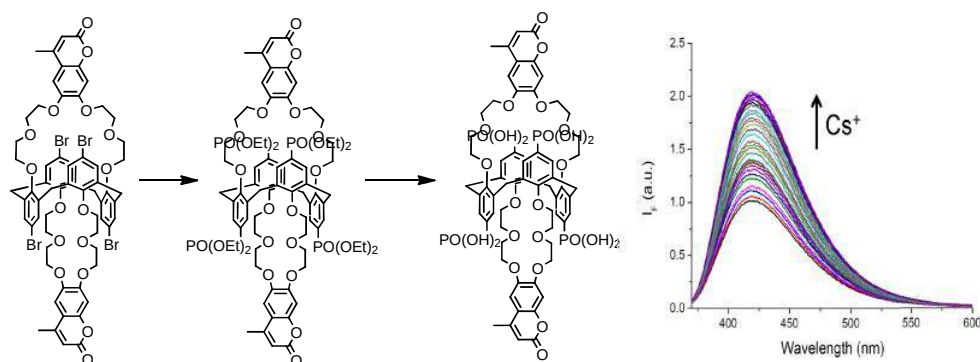
Synthesis and binding properties of water soluble calix[4]biscrown-based fluorescent molecular sensor for cesium ion.

Qui Pham Xuan¹, Minh-Huong Ha-Thi¹ and Isabelle Leray¹

¹ PPSM (CNRS UMR 8531), ENS Cachan, 61 Avenue du President Wilson, 94230 Cachan, France

xpham@ens-cachan.fr

New water soluble fluorescent molecular sensor for cesium ion based on calix[4]arene biscrown-6 ether was synthesized and its structure and photophysical properties were characterized. The phosphonate groups as water soluble moieties were introduced to calixarene core by the phosphorylation with triethyl phosphite produced the corresponding phosphonate ester, following by the de-esterification of the ethoxy groups¹. The quantum yield, stability constants of complexes with cesium were measured, which are consistent with that values of known tetrasulfonated calixarene with two appended crowns². The photophysical studies show that it can detect cesium ion very efficiently and selectively in water.



References

1. Engineering Nanorrafts of Calixarene Polyphosphonates, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 3931-3938.
2. Selective detection of cesium by a water-soluble fluorescent molecular sensor based on a calix[4]arene-bis(crown-6-ether), *Chem. Commun.*, **2006**, 4224-4226.

New insights into the degradation of biocompatible drug carriers: Single particle kinetic degradation analysis by Raman microscopy

X. Li¹, L. Lachmanski², S. Safi², C. Serre³, J. Zhang⁴, R. Gref¹

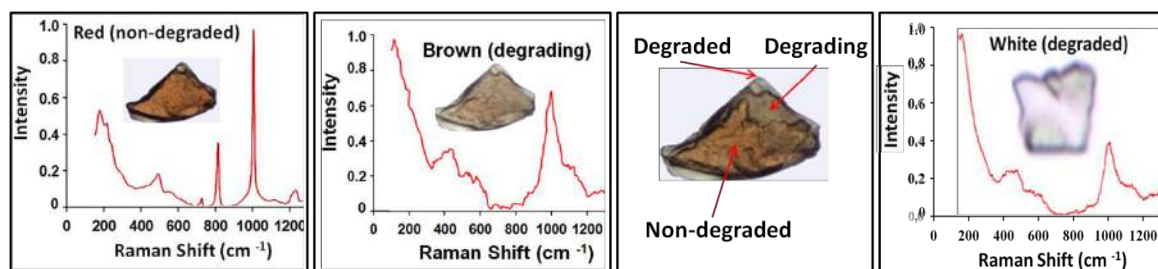
¹Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay, UMR 8412, Université Paris Sud, Université Paris-Saclay, Orsay, 91405, France ; ²Malvern Instruments, 30 rue Jean Rostand, Orsay, 91405, France ; ³Institut Lavoisier de Versailles, UMR 8180, Université Paris-Saclay, 78000, France
⁴Shanghai Institute of Materia Medica, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201203, China.

ruxandra.gref@u-psud.fr

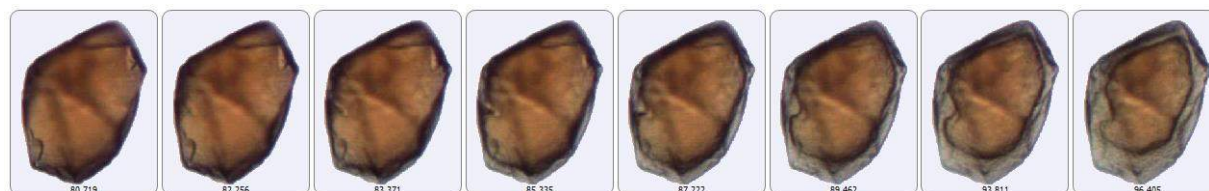
Objectives. Metal-organic frameworks (MOFs) based on porous iron (III) polycarboxylates (MIL 100) have emerged as a new class of versatile, biodegradable and non-toxic drug carriers^{1,2}. Because of their high pore volumes and surface areas, MOFs were shown to load unprecedented amounts (within the 20-70 wt % range) of a series of drugs able to efficiently penetrate within the porous MOF structures. Using newly developed advanced methodologies, this study aims gaining new insights into the degradation behaviors of MOFs.

Methods. Micro- and nanoMOFs were synthesized by hydrothermal reaction. The statistic analysis was performed before and after MOFs' degradation. To investigate the degradation process, Raman microscopy was used to follow the degradation of single microparticle in the visible range using image analysis through intensity mean statistics. The mechanistic aspects of degradation were also investigated through a spectroscopic approach by Raman mapping of the same single microparticle.

Results. As shown in the following figure the degradation of a single particle is revealed by a clear color change and spectra modification in the formed light zones in the particle.



The formation of a degradation front was clearly observed, as in the following figure. A degraded region (white color) appeared, delimiting a non-degraded region (red color). Raman spectra gave useful insights regarding the degradation mechanism. In the non-degraded sample, the peaks at 1000 cm⁻¹ and 800 cm⁻¹ are an aromatic ring finger print corresponding to the linker (trimesate) in the MOFs. The progressive disappearance of these fine peaks over time is due to the progressive release of trimesate. For the degraded particles, the bands between 920 cm⁻¹ and 1050 cm⁻¹ can be ascribed to symmetric and asymmetric stretching vibrations of Fe–O–P bonds suggesting the formation of phosphate complexes by coordination with phosphate ions. In conclusion the most probable degradation mechanism is the competitive replacement of trimesate by phosphate ions in the degradation medium.



Conclusion. The combination of static microscopy and Raman spectroscopy was a powerful tool to assess the homogeneity in chemical composition and morphology of particles by analyzing individually each particle. Of upmost interest, it was possible to detect modifications of the chemical composition on different regions on the same particle during degradation. Besides, it was possible to accurately detect chemical changes during coating processes.

Reference

- [1] Horcajada, P. et al. 2010. *Nat. Mater.* 9, 172-178.
[2] Agostoni, V. et al. 2015. *Sci. Rep.* 5, 7925.

Synthèse de nanoparticules métalliques stabilisées par des calixarènes

Marie CLEMENT¹, Hynd REMITA¹, Cyril MARTINI², Vincent HUC² et Isabelle LAMPRE¹.

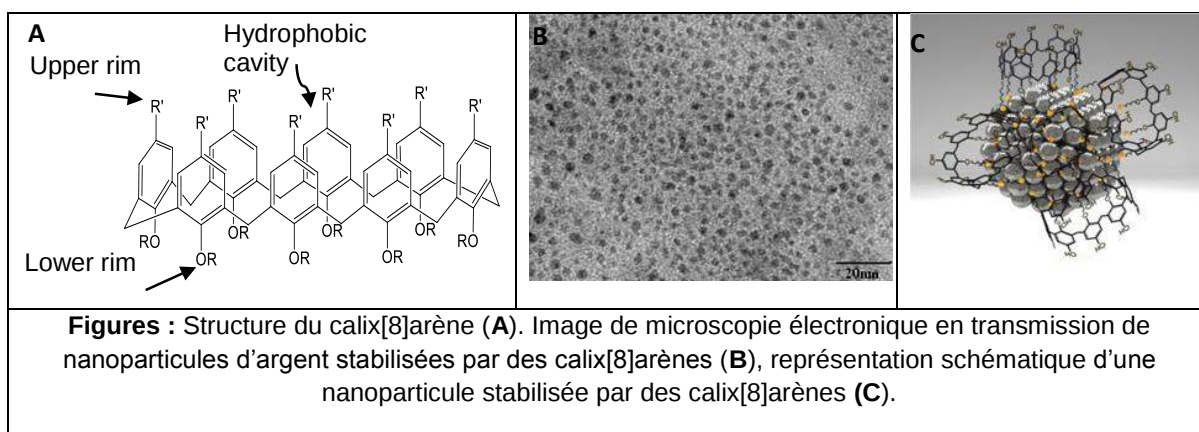
¹Laboratoire de Chimie Physique, UMR 8000, Université de Paris-Sud, Orsay ; ²Laboratoire de Chimie Inorganique, ICMMO, UMR 8182 Université de Paris-Sud, Orsay

Marie.clement@u-psud.fr

Les nanoparticules métalliques suscitent un intérêt considérable du fait de leurs propriétés uniques. Elles possèdent de nombreuses applications dans des domaines très variés tels que l'optique, l'électronique, la catalyse ou encore la biologie. Le contrôle de la taille, de la composition, de la stabilité en solution et de l'accessibilité au métal des nanoparticules constituent de nos jours un domaine de recherche stratégique pour optimiser leurs propriétés. Actuellement, des ligands de types polymères, petites molécules ou supports permettent de contrôler la croissance et la stabilisation des nanoparticules, mais l'utilisation de ces ligands engendre souvent un empoisonnement de la surface, empêchant tout accès au site métallique. De plus, certains métaux sont difficiles à obtenir à l'échelle d'un nanomètre. Dernièrement, les calixarènes, macrocycles issus de la condensation entre un phénol et le formaldéhyde, se sont révélés être des ligands attractifs en raison de leur versatilité chimique, de la présence d'une cavité et de leur densité de fonctions. Leurs couronnes supérieures et inférieures sont sélectivement fonctionnalisables ce qui offre de nombreuses perspectives en ingénierie moléculaire (voir figure A).

Récemment, nous avons montré que la réduction radiolytique de sels métalliques d'argent ou d'or en présence de calix[8]arènes permet d'obtenir des nanoparticules métalliques sphériques très homogènes respectivement avec une taille de 1 à 2 nm ou de 3 à 4 nm. Dans certains cas, ces nanosystèmes présentent des propriétés particulières liées à leur taille et à la structure du calixarène à la surface (fluorescence, catalyse, ...). Par ailleurs, nous avons synthétisé des complexes polymétalliques à base de calix[8]arène comportant des ions Ag^I et Au^I dont la réduction radiolytique conduit à la formation de clusters bimétalliques.

L'objectif de notre équipe est maintenant d'étudier l'influence du nombre d'unités benzéniques et des groupements fonctionnels des calixarènes sur la taille, l'accessibilité au site métallique et la stabilité des nanoparticules. La synthèse de nanoparticules mono- et bi-métalliques sera optimisée.



New insight into the function of bacterial amyloïds

Antoine Malabirade^{1,2}, Emilie Fortas¹, Federica Piccirilli³, Valeria Militello³, Sylvain Trépout⁴, Sergio Marco⁴, Aziz Taghbalout⁵ and Véronique Arluison^{1,6}

¹ Laboratoire Léon Brillouin UMR12 CEA/CNRS, CEA – Centre de Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette, France ; ² Université Paris Saclay, Université Paris Sud, 91405 Orsay Cedex, France ; ³ Department of Physics and Chemistry, University of Palermo, Viale delle Scienze, Ed. 18, 90128 Palermo, Italy ; ⁴ Institut Curie Centre de Recherche & INSERM U1196, Campus Universitaire d'Orsay, bât 112, 91405, Orsay Cedex, France ; ⁵ Department of Molecular Biology and Biophysics, University of Connecticut Health Center, 263 Farmington Avenue, Farmington, CT, 06032, USA ; ⁶ Université Paris Diderot, Sorbonne Paris Cité, 75013 Paris, France.

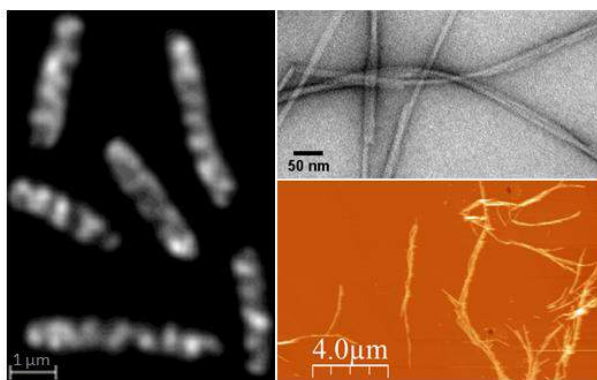
antoine.malabirade@cea.fr

Accumulating evidence indicates that RNA metabolism components assemble into supramolecular cellular structures to mediate functional compartmentalization within the cytoplasmic membrane of the bacterial cell. This cellular compartmentalization could play important roles in the processes of RNA degradation and maturation ^[1].

These components include Hfq, the RNA chaperone protein (Fig. Left : *E. coli* cells showing Hfq assemblies), which is involved in the post-transcriptional control of protein synthesis mainly by the virtue of its interactions with several small regulatory noncoding RNAs. The *E. coli* Hfq is structurally organized into two domains. An N-terminal domain that folds as strongly bent β -sheets within individual protomers to assemble into a typical toroidal hexameric ring. A C-terminal flexible domain, that encompasses about one-third of the protein, seems intrinsically unstructured.

RNA binding function of Hfq mainly lies within its N-terminal core, whereas the function of the flexible domain remains controversial and largely unknown. Thanks to structural studies with biochemical and biophysical methods, we demonstrate that the Hfq C-terminal region has an intrinsic property to self-assemble into long amyloid-like fibrillar structures *in vitro* ^[2], ^[3] (Fig. Upper and lower right, Hfq C-terminal fibers). We also showed that normal localization of Hfq within membrane-associated coiled structures *in vivo* requires this C-terminal domain ^[2]. This finding establishes for the first time a function for the hitherto puzzling C-terminal region, with a plausible central role in RNA transactions.

Future perspectives include the determination of the minimal amino-acid sequence for fibril formation and structural analysis thought an original technique of correlative imaging between TEM and AFM ^[3].



^[1] Taghbalout A, Yang Q, Arluison V (2014) The Escherichia coli RNA processing and degradation machinery is compartmentalized within an organized cellular network. *Biochem J.* 458:11-22

^[2] Fortas E, Piccirilli F, Malabirade A, Militello V, Trépout S, Marco S, Taghbalout A and Arluison V (2015) New insight into the structure and function of Hfq carboxyl terminus. *Bioscience reports*, in press.

^[3] Malabirade et al, manuscript in preparation.

La spectroscopie Raman appliquée au Contrôle de Qualité analytique d'Objets Thérapeutique façonnés à l'hôpital : évaluation et qualification opérationnelle de 2 solutions instrumentales

A. Amin ¹, P. Bourget ¹ et A. Baillet-Guffroy ²

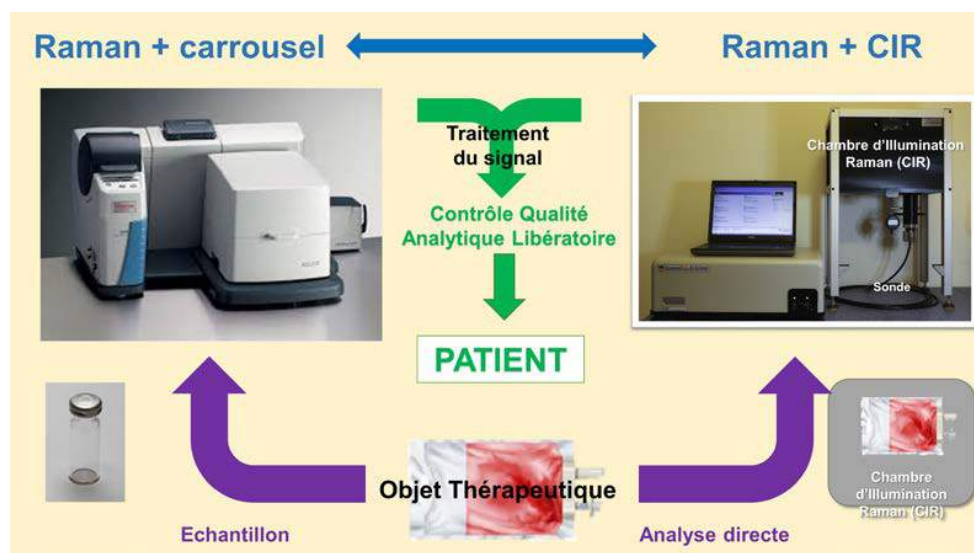
¹ *HU Necker Enfants-Malades, Paris, France* ; ² *Faculté de Pharmacie, Université Paris-Sud 11, Chatenay-Malabry, France*
alexandre.amin@aphp.fr

La centralisation hospitalière, sous couvert pharmaceutique, du façonnage des solutions injectables des médicaments anticancéreux est une obligation légale en France. L'individualisation et la complexification de schémas posologiques adaptés au poids, à la surface corporelle ou encore à l'état fonctionnel rénal, hépatique et cardiaque des patients sont sources d'erreurs de préparations.

Dans ce contexte, le déploiement d'outils de Contrôle de Qualité Analytique (CQA) intégrés à la boucle de soins apparaît comme un fort contributeur à la sécurisation du circuit du médicament. Le CQA doit idéalement être conduit avant l'administration du produit au patient et certifier l'identité et la concentration d'un principe actif présent dans son milieu d'administration. Les techniques analytiques actuellement disponibles ont en commun d'être intrusives, de détruire une fraction des solutions thérapeutiques, d'exposer les personnels et de générer une filière spécifique d'élimination de déchets toxiques.

En regard, de ces éléments, l'analyse non intrusive par Spectroscopie Raman (SR) nous est apparue particulièrement innovante et en capacité d'améliorer significativement le cahier des charges technique du CQA. Le but de notre travail a été de procéder à une qualification opérationnelle de la Spectroscopie Raman dans le contexte du CQA hospitalier.

Nous avons constitué ainsi au fil de l'eau une banque de données spectrales permettant au plus grand nombre de bénéficier de nos acquis. Dans le même esprit et afin permettre à des utilisateurs non experts de pouvoir profiter de cette technologie, nous avons également travaillé dans le contexte d'une coopération hospitalo-industrielle au développement d'un nouveau spectroscope Raman automatisé et équipé d'une interface logicielle simplifiée.



Au total, et en l'espace de 2 ans, nous avons travaillé à la mise au point du CQA par SR de 4 familles thérapeutiques. Chacune des méthodes développées en SR a fait l'objet d'une validation analytique spécifique selon les standards en vigueur et toujours en comparaison à la méthode de référence CLHP.

En parallèle, une coopération hospitalo-industriel a abouti à la création un banc DXR Smart Raman® (ThermoFisher Scientific) modifié par adjonction d'un carrousel à 8 positions. Cet outil aborde la perspective du déploiement en routine d'un CQAL automatisé, simple et rapide. Afin de respecter les organisations déjà en place dans les établissements qui pratiquent un CQA, le soutirage d'une fraction (500 µL) des objets thérapeutiques a été maintenu via des tubes scellés transmis au laboratoire de contrôle. Le progiciel développé sur la base d'OMNIC® permet une analyse quali-quantitative automatisée sur la base de la banque spectrale que nous constituons progressivement.

Au total, ces travaux confirment la maturité technologique de la solution Raman et sa capacité à évoluer en routine dans les structures hospitalières.

Développement de stratégies d'analyse miniaturisée de peptides d'intérêt pour le diagnostic de la polyneuropathie amyloïde familiale à transthyrétine

J. Bataille^a, A. Pallandre^b, C. Smadja^a, M. Taverna^a, R. Daniel^c, F. Gonnet^c, S. Descroix^d,
F. Buhler-Varenne^e, C. Poüs^f, I. Le Potier^a

^a CNRS, UMR 8612, Equipe 4, Protéines et Nanotechnologies en Sciences Séparatives, Faculté de Pharmacie, Université Paris-Sud, Châtenay-Malabry, France; ^b CNRS, UPR 20, Laboratoire de Photonique et de Nanostructures, Marcoussis, France; ^c CNRS, UMR 8587, Laboratoire Analyse et Modélisation pour la Biologie et l'Environnement, Université d'Evry Val-d'Essonne, Evry, France; ^d CNRS, UMR 168, Institut Curie, France; ^e CNRS, UMR 8612, Equipe 6, Amélioration du Passage des Barrières par les Molécules Biologiquement Actives, Faculté de Pharmacie, Université Paris-Sud, Châtenay-Malabry, France; ^f Hôpital Antoine Bécclère (AP-HP), Service de Biochimie, Clamart, France.

jeanne.bataille@u-psud.fr

La polyneuropathie amyloïde familiale à transthyrétine (FAP) est une maladie dégénérative autosomique dominante caractérisée par la formation de dépôts de fibrilles amyloïdes dans différents organes ou tissus. Les dépôts de fibrilles amyloïdes sont principalement composés de transthyrétine (TTR). Cette maladie est due à la substitution d'un seul acide aminé au sein de la TTR, qui est une protéine plasmatique impliquée dans le transport des hormones thyroïdiennes. L'objectif de ce projet de thèse est de développer un outil de diagnostic rapide, capable de séparer les formes mutantes et natives de la TTR. Ce qui, par la suite, permettra d'évaluer le potentiel des thérapeutiques mis en œuvre pour améliorer les conditions de vie des patients atteints de cette maladie. La puce développée sera constituée de deux modules microfluidiques couplés entre eux. L'un des modules sera dédié à la digestion enzymatique¹ de la TTR préalablement purifiée du sérum et l'autre, assurera la séparation électrocinétique et la quantification des fragments d'intérêts pour l'étude de la mutation T49A. Ce système « Point of Care » sera voué à une utilisation hospitalière pour évaluer la teneur des formes mutantes de la TTR.

Dans un premier temps, une étude de digestion de TTR a été menée par deux méthodes : une digestion sur gel² et une digestion sur lit fluidisé^{3,4} contenant des billes magnétiques. Pour ces deux approches, la trypsine a été sélectionnée comme enzyme protéolytique. L'efficacité de la digestion sur gel de la TTR a été évaluée par électrophorèse capillaire (EC). Les principaux fragments peptidiques, incluant le fragment d'intérêt pour l'étude de mutation de la TTR T49A, sont séparés avec une bonne résolution. Concernant la seconde approche, la quantité de trypsine greffée sur les billes magnétiques⁵ a été optimisée avant de réaliser la digestion au sein du lit fluidisé. Plusieurs ratios trypsine/bille ont été étudiés. La quantité de trypsine greffée et l'efficacité de digestion enzymatique ont été estimées.

Dans un second temps, une étude concernant la séparation électrocinétique des peptides d'intérêts (natif et mutant) pour la mutation T49A a été suivie. Les paramètres tels que la nature, le pH, la force ionique du tampon de dilution de l'échantillon et de séparation ont été optimisés afin d'obtenir une séparation satisfaisante des peptides.

¹Myriam Laneville, Etude de la structure et des interactions membranaires de différents peptides amyloïdes, Université Laval, Québec 2011.

²Sonia Korchane, Développement d'une méthode de séparation électrocinétique de biomarqueurs de la polyneuropathie amyloïde familiale à transthyrétine: vers une miniaturisation de l'analyse, 2014.

³Sanae Tabnaoui, Magnetic fluidized bed in microfluidics : hydrodynamic characterization and validation to immunocapture, Institut Curie, 2013.

⁴Virginie Audonnet développement de traitements de surface et biofonctionnalisation pour des systèmes microfluidiques, Université Paris VI, 2010.

⁵Claire Smadja, De la neuropharmacologie au diagnostic de pathologies neurodégénératives reposant sur le développement de méthodes d'analyses miniaturisées, Institut Galien de Paris-Sud, 2007-2008.

Propriétés Electrochimiques et Electro-catalytiques d'une famille de Polyoxométallates contenant des centres Ni^{II}.

A. Martin Bossoh^{1,2}, Yixian Xiang³, Israël-Martyr Mbomekallé¹, Bernadette Avo Bilé Ehui²,
Pedro de Oliveira¹, Ulrich Kortz³

¹ Laboratoire de Chimie Physique, UMR 8000 CNRS, Université Paris-Sud,
91405 Orsay Cedex, France

² Université Félix Houphouët-Boigny, 01 BP V34 Abidjan 01, Côte d'Ivoire

³ School of Engineering and Science, Jacobs University Bremen,
Campus Ring 1, 28759 Bremen, Allemagne

Amoassi-martin.bossoh@u-psud.fr

Les Polyoxométallates (POMs) peuvent être considérés comme des oxydes moléculaires. Ils représentent un énorme potentiel, tant leurs propriétés en terme de taille, forme, composition peuvent être modulées à façon.ⁱ Ces différences à l'échelle atomique peuvent induire des propriétés désirées ou inattendues au niveau du comportement redox. En effet, les POMs se comportent comme de véritables réservoirs à électrons et échangent, à des potentiels facilement accessibles, un grand nombre d'électrons.ⁱⁱ Cette propriété en fait d'excellents candidats comme électro-catalyseurs dans différents processus d'intérêt.ⁱⁱⁱ

Dans cette étude, nous présentons des résultats obtenus avec des POMs de la famille de type Sandwich à base du fragment DAWSON de $[P_2W_{15}O_{56}]^{12-}$ et contenant de 2 à 7 centres Ni^{II}. Ces composés se sont montrés efficaces dans la réduction électro-catalytique des ions nitrates.

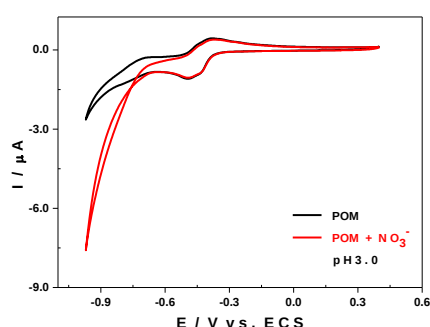


Figure. CVs du POM $[Ni_7O_6]_2(H_2O)_6(P_2W_{15}O_{56})_2]^{22-}$ en absence (noir) et en présence (rouge) d'ions nitrate dans 0,2 M $Na_2SO_4 + H_2SO_4$ / pH 3,0. Concentration du POM: 10^{-4} M ; électrode de travail : carbone vitreux ; électrode de référence : ECS ; vitesse de balayage : 2 mVs⁻¹.

Références

ⁱ Contant, R.; Hervé, G., *Rev. Inorg. Chem.* **2002**, 22, 63-111.

ⁱⁱ B. Keita, L. Nadjo *Electrochemistry of Polyoxometalates, Encyclopedia of Electrochemistry*, Vol 7, A. J. Bard and M. Stratmann Eds, Wiley-VCH, **2006**, pp. 607-700.

ⁱⁱⁱ B. Keita, L. Nadjo, *J. Mol. Cat. A*, **2007**, 262, 190 - 215.

Synchrotron radiation and long path cryogenic cells: New Tools and results for modelling SF₆ absorption in the 10μm atmospheric window

Mbaye. Faye¹, V. BOUDON², Michel LOETE², P. ROY et L. MANCERON¹

¹ Synchrotron SOLEIL, AILES Beam line, Saint Aubin, France ; ² Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, UMR 6303 CNRS-Université Bourgogne Franche-Comté, 9 Avenue Alain Savary, BP 47 870, F-21078 DIJON Cedex FRANCE

mbaye.faye@synchrotron-soleil.fr

Sulfur hexafluoride (SF₆) is a stable molecule of anthropogenic origin, a potent greenhouse gas and an important tracer to model air mass motions in the Earth atmosphere. It can be most precisely measured with gas chromatography (*Hall et al., Atmos. Meas. Tech. 4, 2441 (2011)*), but long range continuous monitoring is done extensively using infrared spectrometric instruments, SF₆ being a strong absorber in the thermal infrared window region, a careful modelling of the relevant absorption is therefore of interest (*Brown et al. J. Quant. Spectrosc. Rad. Transf. 112, 2552 (2011)*). Although its six fundamental modes have been largely studied up to now, it is not the case for the numerous hot bands that represent the most important part of the SF₆ spectrum at room temperature. In order to model correctly the SF₆ atmospheric absorption, the spectroscopic parameters of all states involved in these hot bands are required. Nevertheless, due to their overlapping, a direct analysis of the hot bands near the 10.5μm absorption of SF₆ in the atmospheric window is not possible. It is necessary to use another strategy, gathering information in the far and mid infrared regions on initial and final states to recompute the relevant total absorption.

In this work, we present an analysis of the $\nu_1 + \nu_2 - \nu_4$ band, recorded at the AILES beam line at the SOLEIL Synchrotron facility. For these measurements, we used a IFS125HR interferometer, coupled to a cryogenic multiple pass cell [1]. This analysis provides $\nu_1 + \nu_2$ parameters which are not available in infrared absorption. New information has also been obtained on ν_6 , the forbidden band [2]. These ν_6 parameters are used to analyze the weak $\nu_3 + \nu_6 - \nu_4$ band (less than 0.005 Km/mole near 300K). Furthermore, we recently found more precise sublevels values of the $\nu_3 + \nu_5$ band giving a better agreement between our simulation and the experiment. The analysis in progress of these two later bands will allow to simulate the important $\nu_3 + \nu_6 - \nu_6$ and $\nu_3 + \nu_5 - \nu_5$ hot band contributions.

Uptake dynamics and intracellular localization of small gold nanoparticles in glioblastoma, cervical and prostate cancer cell lines

Vladimir Ivošev¹, Lenka Štefancikova¹, Erika Porcel¹, Gloria Jimenez Sanchez², Stephane Roux², Oliver Nüsse¹, Sandrine Lécart¹, Marta Bolsa¹, Daniela Salado¹, Pauline Maury¹, Sandrine Lacombe¹

¹ Université Paris Saclay, Orsay Cedex, France

² Université de Franche-Comté, Besançon, France

vladimir.ivosev@u-psud.fr

Improvement of radiotherapy using high-Z nano-elements as radiation enhancers is a hot topic¹. Even though this field of nanotechnology is gaining interest, little is known about the dynamics of nanoparticles uptake by cancer cells².

The main goal of this project is to decipher the internalization pathway(s) and the uptake dynamics of 6.6 nm gold nanoparticles tagged with Cyanine 5 fluorescent dye into cancer cell lines by using flow cytometry.

In addition, this project aims to determine the intracellular localization of the gold nanoparticles by immunostaining combined with confocal microscopy. Finally, we measured the time of the nanoparticles retention in the abovementioned cell lines by using the means of flow cytometry.

Our results aim at shedding light on the biological impact of nano-sized radiation enhancers for radiotherapy.

References:

[1] Štefancikova et al. (2014), *Cell localization of gadolinium-based nanoparticles and related radiosensitising efficacy in glioblastoma cells*, (*Cancer Nanotechnology*); 5(1):6.

[2] Coulter JA et al. (2012), *Cell type-dependent uptake, localization, and cytotoxicity of 1.9 nm gold nanoparticles*, (*Int J Nanomedicine*); 7:2673-85. doi: 10.2147/IJN.S31751.

Combining gas phase electron capture and IRMPD action spectroscopy to probe the electronic structure of a metastable reduced organometallic complex containing a non-innocent ligand

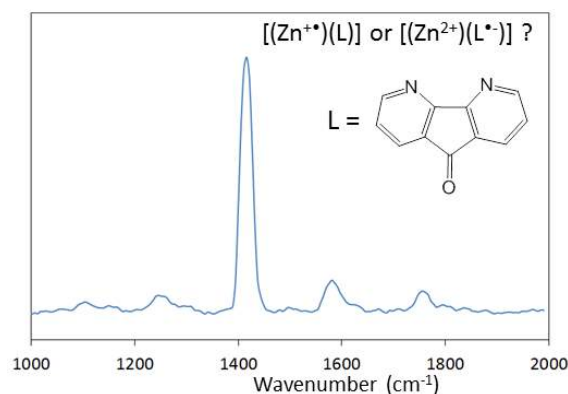
Madanakrishna Katari,¹ Eleonore Payen de la Garanderie,¹ Edith Nicol,¹ Vincent Steinmetz,² Guillaume van der Rest,² Duncan Carmichael,¹ Gilles Frison¹

1. LCM, CNRS, Ecole polytechnique, Université Paris-Saclay, 91128 Palaiseau, France.
 2. Laboratoire de Chimie Physique, Université Paris Sud, CNRS, 91405 Orsay, France
- E-mail: madanakrishna.katari@polytechnique.edu

Despite the ubiquitous nature of electronic reduction, the question of the localization site of the reducing electron in the recipient molecule remains often unanswered. Following our previous studies on peptides in which we have revealed the failures and successes of DFT functionals to describe the electronic structure of peptide radical cations,[1] we turn our concern on organometallic complexes bearing “non-innocent” ligands (L), whose interest in catalysis have been shown recently.[2] In classical complexes, redox reactions are assumed to be metal localized. Non-innocent ligands are able to participate in redox process. Therefore, the question arises on the electronic structure of $M(L)_n$ complexes after reduction. Does the single electron locate only on the metal or on the ligand or could it be delocalized on the whole complex?

To address this issue, our strategy relies on a combined experimental and theoretical study. Primarily, we showed the possibility to use electron capture dissociation (ECD) mass spectrometry technique, a well-known method used for analytical study of peptides and proteins, as a reducing process to form in the gas phase radical cation organometallic complexes.[3]

Subsequent isolation in the mass spectrometer cell and analysis through Infrared Multi Photon Dissociation (IRMPD) spectroscopy, combined with DFT calculations, allow characterizing the electronic structure of the reduced specie. All our results will be focused on zinc complexes prepared by mixing $Zn(II)$ cation and *N*-donor chelating ligands of the bipyridine family.



References

- [1] (a) V. Riffet, D. Jacquemin, E. Cauët, G. Frison *J. Chem. Theory Comput.* **2014**, 10, 3308; (b) A.I. Gilson, G. van der Rest, J. Chamot-Rooke, W. Kurlancheek, M. Head-Gordon, D. Jacquemin, G. Frison *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, 2, 1426.
- [2] (a) P.J. Chirik, K. Wieghardt *Science* **2010**, 327, 794; (b) S. Blanchard, E. Derat, M. Desage-El Murr, L. Fensterbank, M. Malacria, V. Mouriès-Mansuy *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 376-389; (c) O.R. Luca, R.H. Crabtree *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 1440.
- [3] M. Katari, E. Payen. de la Garanderie, E. Nicol, V. Steinmetz, G. van der Rest, D. Carmichael, G. Frison *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, 17, 25689.

CARACTERISATION SPECTROSCOPIQUE DE COLORANTS DONNEUR-ACCEPTEUR POUR LA PHOTSENSIBILISATION DE TYPE-p

V. Maffei¹, R. Brisse², T. Gustavsson¹, B. Joussetme²

¹ CEA Saclay, IRAMIS/DSM/LIDyL/LFP, 91191 Gif-Sur Yvette - France

² CEA Saclay, IRAMIS/DSM/NIMBE/LICSEN, 91191 Gif-Sur Yvette - France

valentin.maffei@cea.fr

Les cellules de Grätzel organiques sont aujourd'hui une alternative plausible pour les cellules basées sur le silicium et atteignent des rendements de 13% avec l'oxyde de titane.[1] Les cellules basées sur des oxydes semi-conducteurs de type p comme NiO ont été largement moins étudiées mais pourraient pourtant être utilisées dans les cellules dites tandems qui ont un meilleur rendement maximum théorique que les cellules basées sur l'oxyde de titane.[2]

Les colorants organiques basés sur une architecture D- π -A sont largement plébiscités pour la photosensibilisation de ces oxydes.[3] De plus, afin d'être intégrés dans des cellules tandems, les colorants pour TiO₂ et NiO doivent être complémentaires. Il est ainsi souhaitable que les colorants pour les oxydes de type p absorbent dans le rouge. Nous présentons ici de nouveaux colorants synthétisés à ce titre. La compréhension des processus non radiatifs intervenant dans l'évolution de l'état excité est cruciale pour l'optimisation future de ces colorants et des cellules qu'ils constituent. La dynamique de relaxation de ce type de colorant peut être étudiée par des méthodes spectroscopiques, notamment l'absorption transitoire.[4] Ici, nous proposons d'étudier ces molécules par la spectroscopie de fluorescence femtoseconde qui est bien adaptée à l'observation des processus de séparations de charges, d'injection de trous et de recombinaison de charges. Nous utilisons pour cela dispositif basé sur la technique de génération de fréquence somme.

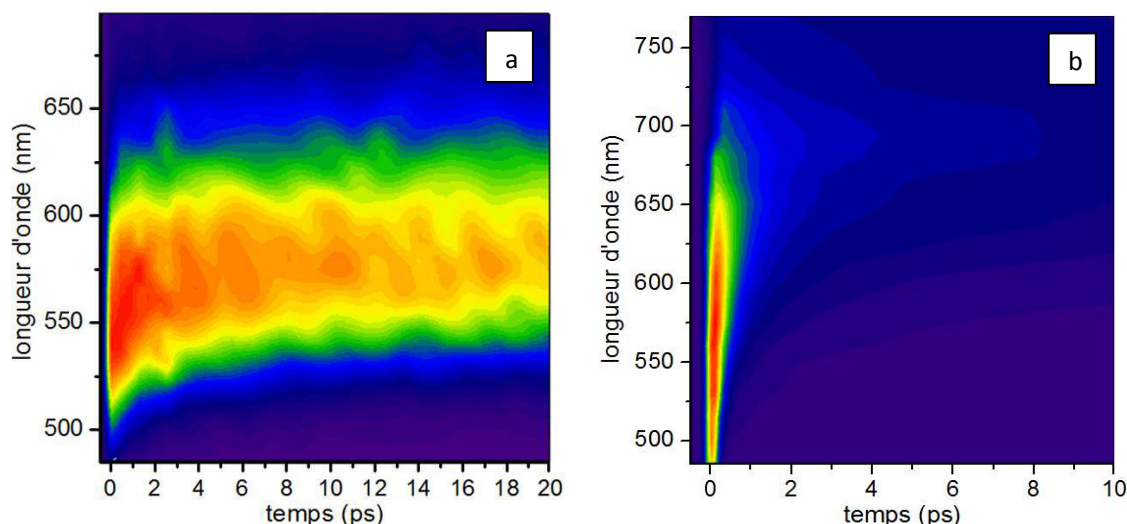


Fig. 1 : Colorant « push-pull » synthétisé et son spectre de fluorescence résolue en temps dans le toluène (a) et dans l'acétonitrile (b).

[1] S. Mathew, A. Yella, P. Gao, R. Humphry-Baker, B. Curchod, N. Ashari-Astani, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, Md. Nazeeruddin, M. Grätzel *Nat. Chem.*, **2014**, 6, 242–247

[2] I. R. Perera, T. Daeneke, S. Makuta, Z. Yu, Y. Tachibana, A. Mishra, P. Bäuerle, C. A. Ohlin, U. Bach, L. Spiccia *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 54, 1-6

[3] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, *Chem. Rev.*, **2010**, 110, 6595–6663

[4] P. Qin, J. Wiberg, E. Gibson, M. Linder, L. Li, T. Brinck, A. Hagfeldt, B. Albinsson, L. Sun, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 114, 4738–4748

Spectroscopie vibrationnelle dans l'infrarouge lointain : expériences et simulations DFT-MD

J. Mahé¹, S. Jaelx², A. Rijs² and M-P. Gaigeot¹

¹*Laboratoire Analyse et Modélisation pour la Biologie et l'Environnement, UMR 8587
Université d'Evry Val d'Essonne 91025 Evry Cedex – France ;*

²*Radboud University, Institute for Molecules and Materials, FELIX Laboratory, Toerooveld
7c, 6525 ED Nijmegen, The Netherland;*

jerome.mahe@univ-evry.fr

La spectroscopie vibrationnelle expérimentale couplée à la modélisation moléculaire permet d'interpréter finement les spectres expérimentaux en termes de structures tri-dimensionnelles des molécules. Cette procédure est utilisée de façon routinière dans les domaines de fréquences 2800-3800 et 1000-1800 cm⁻¹ en phase gazeuse. Nous présentons nos travaux de spectroscopie vibrationnelle dans l'infrarouge lointain (100-800 cm⁻¹) appliquée à la caractérisation de la structure de peptides en phase gazeuse. Nos travaux sur les dipeptides PheGly, PheAla et PhePro seront présentés.

Le montage expérimental IR-UV ion-dip, utilise le laser à électrons libres FELIX (Nijmegen, Pays-Bas) qui permet d'accéder au domaine vibrationnel IR lointain. Les simulations de dynamique moléculaire *ab initio* dans la représentation de la fonctionnelle de la densité, DFT-MD, permettent d'extraire des spectres vibrationnels anharmoniques, pertinents pour le domaine vibrationnel sondé expérimentalement. Cette méthode théorique permet en effet d'aller au delà de l'approximation harmonique généralement utilisée dans la communauté de la spectroscopie théorique en phase gazeuse, en introduisant de façon naturelle les effets vibrationnels anharmoniques.

Nous montrerons sur les trois dipeptides PheGly¹, PheAla¹, PhePro², comment le domaine de l'IR lointain est pertinent pour caractériser les structures de ces molécules, comment ce domaine est conforme-sélectif, et ce que ce domaine apporte comme informations non accessibles aux autres domaines habituellement sondés. L'importance du couplage expériences-simulations est mise en avant pour élucider les structures de ces peptides. Par ailleurs, nous réalisons une étude systématique d'attribution des modes vibrationnels dans le domaine spectral < 800 cm⁻¹ pour les peptides (et plus largement), dont nous présenterons quelques résultats.

¹S. Jaelx, J. Oomens, A. Cimas, M. P. Gaigeot and A. M. Rijs, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, **53**, 3663-3666

²J. Mahé, S. Jaelx, A. M. Rijs and M. P. Gaigeot, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 25905 - 25914

Adsorption des protéines sur les nanoparticules : des bases physicochimiques aux impacts fonctionnels

L. Marichal^{1,2}, JP. Renault¹, JC. Aude², Y. Boulard², J. Labarre², S. Pin¹

¹ CEA Saclay/DSM/IRAMIS/NIMBE; ² CEA Saclay/DSV/iBiTec-S/SBIGeM

laurent.marichal@cea.fr

L'utilisation croissante des nanoparticules (NP) soulève des inquiétudes quant à leur éventuelle toxicité. Alors que l'approche classique consiste à étudier ces questions toxicologiques *in vivo* ou au niveau cellulaire, nous proposons une nouvelle démarche qui tienne compte de la caractéristique fondamentale des NP qui est leur grande surface spécifique. Ceci signifie en effet qu'une très faible quantité de NP peut interagir avec un grand nombre de composés biologiques (particulièrement les protéines) et avoir un impact sur les voies biologiques. Nos travaux sont donc orientés avant tout vers une compréhension mécanistique des interactions protéines-NP.

Actuellement nous étudions en profondeur les interactions protéines/NP de silice. Les projets peuvent être divisés en 3 axes de recherche :

- (1) Etude de l'interaction protéines/NP à l'échelle du protéome : détermination des paramètres physico-chimiques déterminants dans l'adsorption des protéines sur les NP grâce à la spectrométrie de masse Shotgun. Recours à la bioinformatique.
- (2) Etude et modification de la région riche en motifs RGG de la protéine Npl3. Détermination d'une séquence peptidique optimale permettant la création potentielle d'un "tag" protéique non covalent.
- (3) Etude du facteur taille des NP de silice sur l'interaction avec des protéines modèles (myoglobine, hémoglobine, erythrocrurine). Synthèse et caractérisation de NP de silice de tailles précises (de 10 à 100 nm de diamètre) par la méthode de Yokoi. Etudes des effets de l'adsorption des protéines sur les NP d'un point de vue structural (dichroïsme circulaire) et thermodynamique (calorimétrie ITC).

Sur la base de ces connaissances biochimiques, des perspectives en termes toxicologiques sont attendues, telles que la prédiction et l'identification de cibles cellulaires et enzymatiques privilégiées. En ce sens, notre projet tente de poser les bases moléculaires aux effets toxicologiques observés chez les cellules exposées aux NP.

Nanosystems for drug delivery: effect of irradiation

A. Paquirissamy,^{1,2} D. Gargouri,^{1,2} C. Aymes-Chodur,³ J.P Renault,² G. Carrot¹

¹ CEA/DSM/IRAMIS/NIMBE/LICSEN, Bât. 462, CEA Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette (France)

² CEA/DSM/IRAMIS/NIMBE/LIONS, Bât. 546, CEA Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette (France)

³ Laboratoire Matériaux et Santé EA 401, Université Paris Sud, UFR de Pharmacie 5 rue Jean-Baptiste Clément 92296 Châtenay-Malabry (France)

aurelie.paquirissamy@cea.fr

Most of cancer treatments are still associated with secondary effects. A way to limit these effects is to target the tumor cells. In radiotherapy, ionizing rays can be used to treat a particular tumor through a targeted beam. Therefore, the combination of chemotherapy with radiotherapy represent a challenge of great interest in the scope of improving both efficiency and targeting of the cancer treatment.

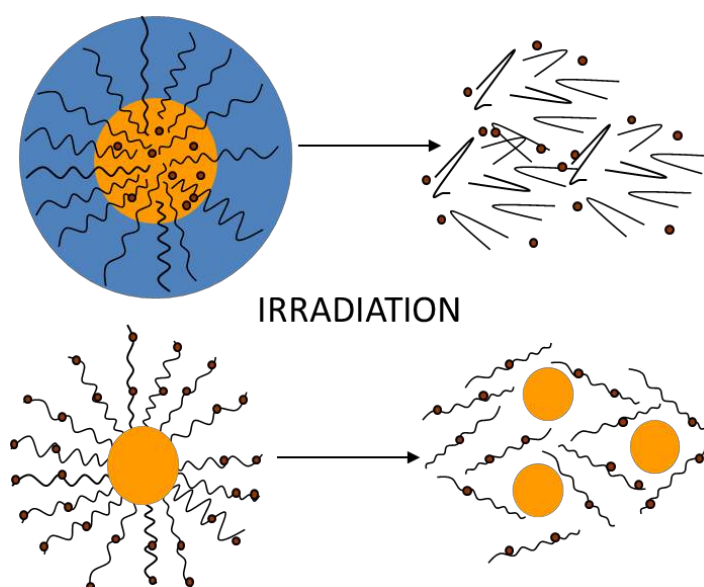
In this context, our project was to develop nanosystems which are not only drug carriers but are also radiosensitive (able to degrade under irradiation). Two main routes have been investigated: the first one was based on copolymer micelles or vesicles with a hydrophobic radiosensitive core. The second one relied on hybrid nano-objects (metal nanoparticles with a polymer corona).

The amphiphilic diblock or triblock copolymers have been prepared either from ATRP or thiol-ene polymerization. Poly(ethylene glycol) (PEG) was always used as the hydrophilic part, whereas the hydrophobic and radiosensitive bloc was either poly(methacrylate) or poly(olefinsulfone).

The nanosystems based on micelles of polymethacrylate showed an increase in size (precipitation), together with a molecular weight degradation, after irradiation by γ -rays.

Regarding the second route, metal nanoparticles (gold or platinum) have been functionalized *via surface-ATRP* to generate a hydrophilic polymer corona. After irradiation, these systems showed a decrease in size and the presence of polymer residue (corona degradation) as attested by SANS (Small-Angle Neutron Scattering).

The next step in the design of these radiosensitive systems is drug loading, either *via* physical interaction or covalent bonding.



Evaluation des solvants alternatifs pour la chromatographie d'adsorption et l'analyse des lipides par classe de polarité

Nolwenn Prache^{1,2}, Patrick Sassi², Sonia Abreu¹, Didier Thiébaud², Pierre Chaminade¹

¹ *Lipides: systèmes analytiques et biologiques Lip(Sys)², Equipe de Chimie Analytique Pharmaceutique, ex-EA 4041 Groupe de Chimie Analytique de Paris-Sud, UFR Pharmacie – Université Paris-Sud, Châtenay- Malabry, France*

² *UMR 8231 Chimie Biologie Innovation CNRS – ESPCI, LSABM, PSL University, ESPCI ParisTech, Paris, France*

nolwenn.prache@u-psud.fr

Le développement du concept de chimie analytique « verte » représente l'une des préoccupations majeures du tout début du 21^{ème} siècle ; elle a amené les différents acteurs du domaine à s'interroger sur le bien-fondé du développement de méthodes ayant un impact sur l'environnement et sur l'homme. Les séparations de composés non-hydrosolubles en chromatographie liquide exigent l'utilisation de solvants organiques pour lesquels des alternatives « vertes » peuvent être envisagées.

Dans le domaine de l'analyse des lipides, les séparations par classe nécessitent de travailler sur une très large gamme de polarité, conséquence directe de la diversité des structures et des solubilités mises en jeu, la séparation allant des lipides apolaires comme les esters de stérol jusqu'aux phospholipides qui sont partiellement hydrosolubles. La chromatographie en phase normale et plus particulièrement la chromatographie d'adsorption permet de réaliser l'élution des composés par ordre de polarité croissante.

La mise en solution des classes lipidiques nécessite le recours à des mélanges de solvants incluant notamment le chloroforme (souvent désigné comme le solvant des lipides). De plus, les solvants organiques classiquement utilisés en chromatographie d'adsorption (heptane, dichlorométhane, tétrahydrofurane, etc.), bien que performants, soulèvent aussi de nombreux problèmes liés à leur toxicité pour l'homme et l'environnement, leur volatilité, ou encore leur origine quand ils sont issus des hydrocarbures fossiles.

Une des voies envisagée est la substitution de ces solvants par des solvants alternatifs, tels ceux proposés par les différents acteurs de la chimie verte. L'intérêt que de tels solvants présentent en termes de diminution de l'usage de solvants à impact environnemental important ou présentant un caractère toxique; est-il compatible avec les performances attendues dans le cadre de la séparation par classes de polarité des lipides ?

Les séparations développées avec les solvants alternatifs à l'heptane (d-Limonène, hexaméthylcyclodisiloxane) et au chloroforme (méthoxycyclopentane, 2-méthyltétrahydrofurane et acétate d'isoamyle) ont montré que leur utilisation était compatible (en termes de viscosité, pureté) avec la chromatographie en phase liquide ainsi que pour la séparation des classes lipidiques (sélectivité). Ils pourraient donc avantageusement remplacer la plupart des solvants classiques comme nous le montrerons sur des exemples afin d'illustrer le potentiel de ces solvants d'un point de vue chromatographique ainsi que de la sélectivité qu'ils procurent lors de ces analyses.

The Study of the Lipidic Inclusions of *Streptomyces* using IR microspectroscopy techniques

Rolando Rebois¹, Ariane Deniset¹, Marie-Joelle Virolle², Alexandre Dazzi¹.

¹Laboratoire de Chimie-Physique, University Paris-Sud-CNRS UMR 8000, ²Institut de Génétique et
Microbiologie, Université Paris-Sud-CNRS UMR 8621

Streptomyces is a genus of Gram+ filamentous soil bacteria well known for their ability to produce antibiotics and other molecules useful as therapeutic or phytosanitary agents in medicine or agriculture (1). Under specific growth conditions some strains can store an excess of carbon into TriAcylGlycerols (TAGs), a direct Bio-diesel precursor. *Streptomyces* is thus an interesting candidate to generate bio-oils by fermentation. In this study, our goal is to evaluate, at the subcellular scale, the size/shape and localization of storage lipid inclusions in different *Streptomyces* strains (such as *Streptomyces lividans* (TK24), *Streptomyces coelicolor* (M145)...).

In a previous study, the global TAGs content of those strains was easily and precisely quantified using infrared (IR) spectroscopy and thin layer chromatography (1) revealing among other things that *S. coelicolor* has a very low TAGs content whereas *S. lividans* has an high TAG content. This was possible since TAG molecules show a specific response in the mid-infrared (IR) region, quite distinct from that of the other cellular constituents.

Triacylglycerols posses several absorption bands in IR. In particular we can easily distinguish the band of the C=O stretching of the esters at 1741 cm⁻¹ from the amide I band (protein signature) of the bacterium.

For the study of the local repartition of TAG inside the cells, a combination of atomic force microscopy and infrared spectroscopy was employed in order to create sub-cellular chemical maps that allow label-free identification of TAG inclusions in *Streptomyces* cytoplasm using their specific absorption properties at 1741 cm⁻¹. AFM-IR is a user-friendly benchtop technique that enables infrared spectroscopy with a spatial resolution well below conventional optical diffraction limits. It acquires IR absorption imaging with lateral resolution down to 100 nm (2,3).

This technique coupled with classical FTIR measurements constitutes a powerful tool to study TAG metabolism in *Streptomyces* and can be easily used to control the rate of lipid accumulation during the fermentation process. Hence, the AFM-IR technique is likely to provide new insights into the constitution of the fatty inclusions and the role of TAGs in the morphological and metabolic differentiation processes that characterize *Streptomyces* developmental cell cycle.¹

1. Le Maréchal P. et al. Comparative Proteomic Analysis of *Streptomyces lividans* Wild-Type and ppk Mutant Strains Reveals the Importance of Storage Lipids for Antibiotic Biosynthesis *Applied and Environmental Microbiology*, 2013

2. Dazzi A. et al. AFM-IR: Combining Atomic Force Microscopy and Infrared Spectroscopy for Nanoscale Chemical Characterization. *Applied Spectroscopy*, 2012

3. Deniset-Besseau A., Prater CB., Virelle MJ., Dazzi A. Atomic Force Microscopy-based Infrared Spectroscopy in *Streptomyces* Species for Biodiesel Applications. *JPC Letters*, 2014

Simulations numériques des transferts d'électrons dans les flavohémoglobines

Xiaojing. WU et Aurélien. DE LA LANDE

Laboratoire de Chimie Physique d'Orsay, Université de Paris-Sud
Bâtiment 349 - Campus d'Orsay
15, avenue Jean PERRIN
91405 Orsay Cedex
xiaojing.wu@u-psud.fr

Les transferts d'électrons (TE) sont des processus physico-chimiques fondamentaux du milieu biologique par exemple lors de la photosynthèse, de la respiration cellulaire, ou pour la catalyse enzymatique et la lutte contre le stress oxydatif. L'objectif de ma thèse est de mieux comprendre comment sont contrôlés les transferts d'électrons au sein de flavohémoglobines (FHB) grâce à la simulation numérique. Les FHB sont des enzymes de défense contre l'oxyde nitrique. La FHB permet aux microorganismes de se défendre contre les composés réactifs de l'azote lesquels sont produits par les systèmes immunitaires des organismes pluricellulaires lorsque les microorganismes tentent de les envahir.[1] Pour cette raison les FHB sont des cibles prometteuses pour le développement de nouveaux antibiotiques. Le mécanisme catalytique implique des étapes de réactions chimiques de transferts d'atomes et des étapes de transferts d'électrons. Mon objectif est de mieux comprendre comment s'articulent ces différentes étapes.

Le groupe du LCP a déjà développé un ensemble de la méthode pour simuler les transferts d'électrons (par pour calculer des potentiels redox ou bien des profils d'énergie libre de transfert d'électrons)[2] Nous chercherons au cours de ma thèse à utiliser des méthodes plus précises. En particulier il est bien connu que l'effet d'induction électrostatique polarisation jouent un rôle important pour prédire les potentiel redox par le calcul. dans chaque cas. et Nous allons de tester le champ de force AMOEBA, lequel est un champ de force polarisable de dernière génération.[3] Dans un premier temps nous allons tester la méthode sur de le potentiel redox de petite hémoglobines pour lesquelles il existe des données expérimentales.[4] D'autres et résultats d'autre champs de force seront comparés pour quantifier les erreurs engendrées par les différentes méthodes. Dans un second temps nous espérons appliquer cette nouvelle méthodologie à la FHB.s différents en cas différent dans quel niveau est affecté par l'incertitude de calcul. Une collaboration avec l'équipe de le L. Baciou (LCP) qui étudie ce système depuis plusieurs années par des approches de biologie moléculaire et de biophysique.[5]

REF:

- [1] P .R. Gardner, A. M. Gardner, L. A. Martin and A. L. Salzman, *proc.Natl.acad.Sci.U.S.A.*, 1998,95,10378.
- [2] A. de la Lande, N. Gillet, S. Chen and D. R. Salahub, *ABB*, 2015, 582, 28.
- [3] J. W. Ponder, C. Wu et all, *J. Phys. Chem. B* 2010, 114, 2549.
- [4] J. Mao, K. Hauser et M. R. Gunner, *Biochemistry*, 2003,42,9830.
- [5] E . El Hammi, L. Baciou et all. *Biochemistry*, 2011,50,1255.

Résumé des communications par affiches

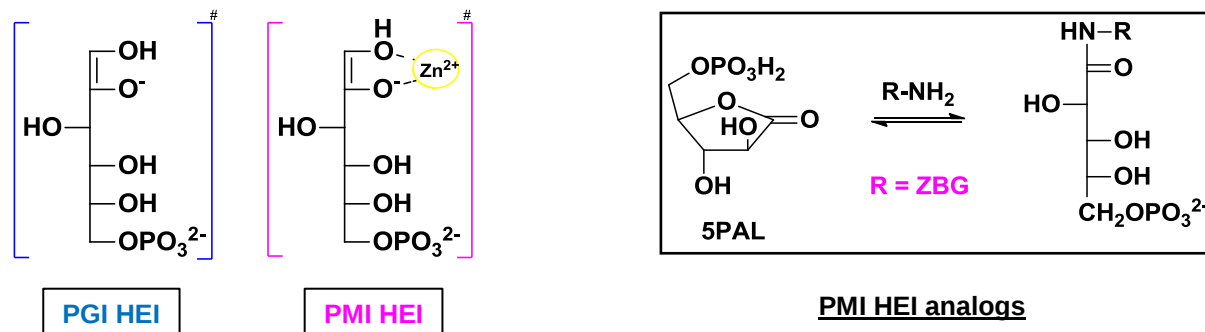
Pôle COB

Inhibitors of *candida albicans* zinc-dependent-metalloenzyme: design, synthesis, kinetic and biological assessments of new antifungal

Ahmad. L. and Salmon. L.

Univ. Paris-Sud , Equipe de chimie bioorganique et bioinorganique, ED 2MIB, UMR 8182,
Building 420, 15 rue Georges Clemenceau, Orsay F-91405, France
lama.ahmad@u-psud.fr

Candida albicans is an opportunistic human pathogen and the most common cause of fungal infections in humans.^[1] The appearance of several antifungal *candida albicans* resistant strains arises the need for new therapeutic targets for the treatment of candidiasis.^[2] Type I phosphomannose isomerase (PMI), a zinc-dependent aldose-ketose isomerase that catalyzes the reversible interconversion of β -D-fructose-6-phosphate (F6P) to β -D-mannose-6-phosphate (M6P) in prokaryotic and eukaryotic cells, is considered as a potential therapeutic target. Indeed, PMI plays a crucial role in the biosynthesis of mannosylated structures affecting cell survival,^[3] notably in pathogenic microorganisms like *C. albicans*.^[4] The glycolytic enzyme phosphoglucose isomerase (PGI), a non-metallated aldose-ketose isomerase, catalyzes the reversible isomerization between α -D-glucose-6-phosphate (G6P) and F6P. Both PMI and PGI catalyzed reactions involve a similar "1,2-*cis*-enediolate" high energy intermediate (HEI), excepted that it is coordinated to the zinc cofactor at the PMI active site.^[5] Consequently, this study aims to design new analogs of the 1,2-*cis*-enediolate HEI which possess a zinc binding group (ZBG) in order to specifically inhibit PMI activity, leaving PGI unaffected. Synthesis of several potential PMI ZBG-inhibitors easily accessible from the synthon 5-phosphate-D-arabinono-1,4-lactone (5PAL)^[6] will be presented.



References :

- [1] N. Yapar, *Ther. Clin. Risk Manag.* **2014**, 10, 95–105.
- [2] D. Marchaim, L. Lemanek, S. Bheemreddy, K. S. Kaye, J. D. Sobel, *Obstet. Gynecol.* **2012**, 120, 1407–1414.
- [3] B. Wu, Y. Zhang, R. Zheng, C. Guo, P. G. Wang, *FEBS Lett* **2002**, 519, 87–92.
- [4] D. J. Smith, A. E. I. Proudfoot, L. Friedli, L. S. Klig, G. Paravicini, M. A. Payton, *Mol Cell Biol* **1992**, 12, 2924–2930.
- [5] C. Roux, F. Bhatt, J. Foret, B. de Courcy, N. Gresh, J.-P. Piquemal, C. J. Jeffery, L. Salmon, *Proteins Struct. Funct. Bioinforma.* **2011**, 79, 203–220.
- [6] R. Hardré, C. Bonnette, L. Salmon, A. Gaudemer, *Bioorg Med Chem Lett* **1998**, 8, 3435–3438.

Study of a new family of bambus[n]urils

D. Azazna, J. Rivollier et M.-P. Heck ¹

¹ CEA Saclay, DSV/ IBITEC-S/ SCBM/ LCB, Bâtiment 547, 91191 Gif-sur-Yvette, France
djamille.azazna@cea.fr

Bambusurils¹ (BUs) are cyclic oligomers of the cucurbiturils² (CBs) family, prepared by condensation of glycoluril and formaldehyde. There are two types of bambusurils: BU₄ and BU₆, formed respectively by 4 or 6 glycoluril units. Bambusurils have the property of encapsulating anions, especially halides with an excellent affinity (the binding constant with iodide is close to 10⁹). The multivalent structure of bambusurils, their alternated conformation and their ability to form inclusion complexes with anions, make them original platforms. Medical applications can be considered like diagnosis (via chelation of radioactive markers) or therapy (with inclusion of cytotoxic agents).

New BUs bearing allyl groups (Ally₈BU₄ and Ally₁₂BU₆) have been synthesized and functionalized in the laboratory by cross metathesis reaction³. The synthesis of Ally₁₂BU₆ has been performed using a template-anion (I⁻) with heating under reflux or activation with micro-waves in toluene. The synthesis of Ally₁₂BU₆ using bromide and chloride as template has been recently developed, with micro-waves activation in chloroform (**Figure 1**). Studies of complexation properties of BU₆ with various anions are in progress.

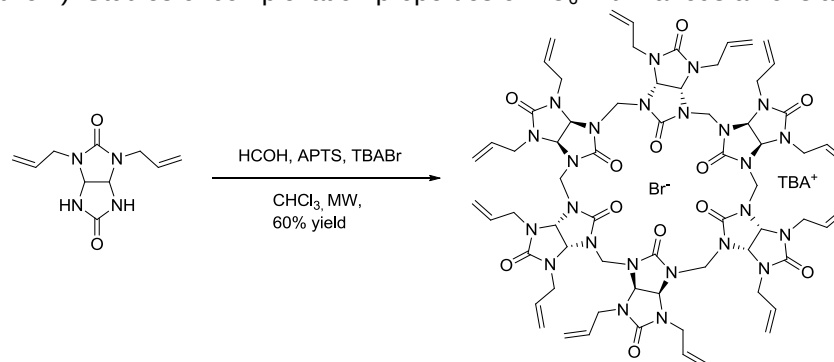


Figure 1: Synthesis of Br⁻@Allyl₁₂BU₆.

In parallel, the functionalization of glycoluril of Ally₈BU₄ and Ally₁₂BU₆ to dispose of water soluble derivatives was studied. Indeed, the cross metathesis reaction allows the derivatization of a single allyl group. The thiol-ene reaction⁴ was considered as a method to functionalize glycoluril with water soluble thiol derivatives. Ally₈BU₄ and Ally₁₂BU₆ have been modified with water soluble groups (characterization in progress). The benefit of thiol-ene coupling will be to functionalize all the allyl groups. Fluorescent groups could be added to transform a BU platform into a fluorescent one.

1. a) Svec J.; Necas M.; Sindelar V. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 2378. b) Havel V.; Svec J.; Wimmerova M.; Dusek M.; Pojarova M.; Sindelar V. *Org. Lett.* **2011**, 13, 4000. c) Svec J.; Dusek M.; Fejfarova K.; Stacko P.; Klan P.; Kaifer E.; Li, W.; Hudeckova E.; Sindelar V. *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 5605.

2. a) Hubert G., Legrand F.-X.; Lewin V.; Baumann D.; Heck M.-P.; Berthault P. *ChemPhysChem* **2011**, 12, 1053. b) Lewin V.; Rivollier J.; Coudert S.; Buisson D.-A.; Baumann D.; Rousseau B.; Legrand F.-X.; Kouřilová H.; Berthault P.; Dognon J.P.; Heck M.P.; Huber G. *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 3857.

3. Rivollier J.; Thuéry P.; Heck M.-P. *Org. Lett.* **2013**, 15, 480.

4. Povie G.; Tran A.-T.; Bonnaffé D.; Habegger J.; Hu Z.; Le Narvor C.; Renaud P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 3894.

Diastereoselective synthesis of an α,γ -dihydroxy- β -aminobutyric acid by one-pot multicomponent MAC methodology : Towards the synthesis of natural Oxetin

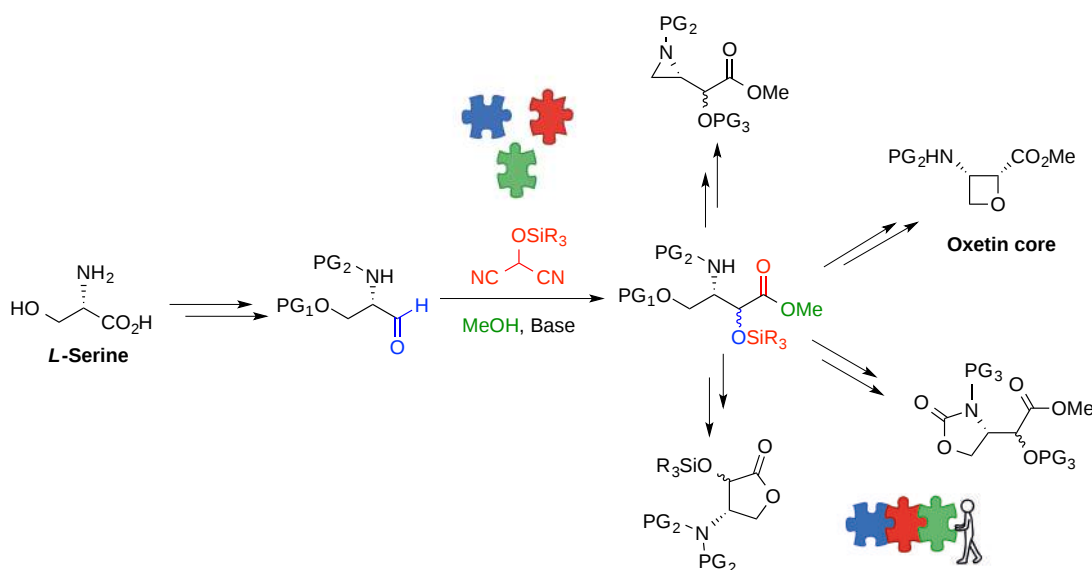
Mathieu ESGULIAN, Sandrine DELOISY, David J. AITKEN

Equipe de Chimie Peptidomimétique, Photochimie et Procédés Alternatifs (CP³A), Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay, Université Paris-Sud, 91405 Orsay Cedex

mathieu.esgulian@u-psud.fr

Masked Acyl Cyanide (MAC) methodology is based on a multicomponent reaction between an electrophile (aldehyde, imine...), a nucleophile (amine, alcohol...) and an α -silyloxymalononitrile, known as a MAC reagent.^[1] This one-pot reaction is conceptually interesting since, in classical reactions, a nucleophile reacts with an electrophile to form a bond between these two entities. In the MAC methodology, the umpolung MAC reagent is introduced between the electrophile and the nucleophile as a carbonyl moiety. A few applications of this methodology have been made for the synthesis of bio-active molecules, such as (-)-Bestatin,^[2] an aminopeptidase inhibitor, and Cyclotheonamide C,^[3] a potent thrombin inhibitor.

(2*R*,3*S*)-Oxetin is a *cis*- β -aminoacid with an oxetane core. Isolated by Ōmura *et al.* in 1984,^[4] herbicidal and antibiotic activities were reported. Currently, only two syntheses of Oxetin are described in literature: the first one furnishes (2*R*,3*S*)-Oxetin in a very low yield,^[5] and the second one gives the racemic *cis* compound.^[6] Thus, to further a study of its biological activities, an efficient synthesis of this natural product remains an important challenge.



We will describe here our investigation of the mild three-component MAC methodology protocol for the synthesis of a multi-functional four-carbon synthetic intermediate, an α,γ -dihydroxy- β -aminobutyric acid methyl ester, starting from protected *L*-serinal. We will show how, depending on the protecting group suite and the applied reaction conditions, up to four different cyclisation modes can be anticipated from this single intermediate, leading to 3- or 5-membered ring structures or to the structure of Oxetin.

References:

- [1] H. Nemoto, Y. Kubota, Y. Yamamoto *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 4515.
- [2] H. Nemoto, R. Ma, I. Suzuki, M. Shibuya *Org. Lett.* **2000**, 2, 4245.
- [3] S.P. Roche, S. Faure, D.J. Aitken *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 6840.
- [4] S. Ōmura, M. Murata, N. Imamura, Y. Iway, H. Tanaka, *J. Antibiot.* **1984**, 37, 1324.
- [5] Y. Kawata, S. Takatsuto, N. Ikekawa, M. Murata, S. Ōmura *Chem. Pharm. Bull.* **1986**, 34, 3108.
- [6] T. Bach, J. Schröder *Liebigs. Ann. Recueil* **1997**, 2265.

TOOLS FOR LABELING LIVING BACTERIA

L. FOURMOIS¹, E. FUGIER², A. DUMONT², J. MAS PONS¹, A. BARON¹, S. DUKAN² et
B. VAUZEILLES^{1,3}

¹ ICSN, CNRS-UPR 2301, 1 avenue de la Terrasse, 91190 Gif-sur-Yvette, France; ² IMM, CNRS-UMR 7283, Université Aix Marseille, 31 chemin Joseph Aiguier, 13402 Marseille, France ; ³ ICMO, CNRS-UMR 8182, Université Paris-Sud, 15 rue Georges Clémenceau, 91405 Orsay, France.

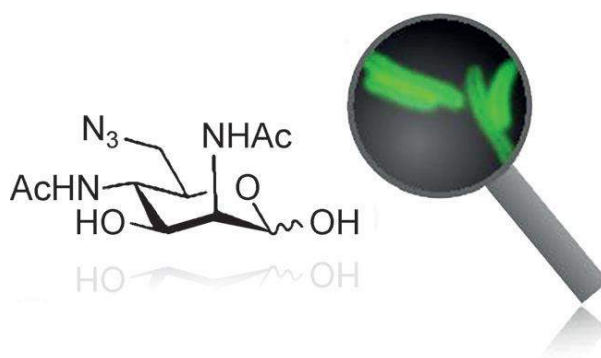
laura.fourmois@u-psud.fr

Sudden outbreaks of new epidemics regularly warn us against the severe sanitary and economical impact resistant bacterial infections could have on our industrialized and globalized societies. The rapid identification of viable bacteria is therefore a fundamental challenge.

The outer membrane of Gram-negative bacteria is covered by a dense layer of Lipopolysaccharides (LPS), which are considered to participate into cell integrity, as well as to the level of pathogenicity of a given strain.

In this communication, we will show that, when they are metabolically active, Gram-negative bacteria can specifically incorporate into their Lipopolysaccharides a monosaccharide, which has been modified by the introduction of an azido anchor.¹

This bioorthogonal chemical reporter can then be further exploited in the click-chemistry mediated labeling of these bacteria. This overall procedure offers an efficient and rapid strategy to identify living, or metabolically active, bacteria. This communication will present our latest results in this field including the specific identification of *Legionella pneumophila*.²



¹ A. Dumont, A. Malleron, M. Awwad, S. Dukan, B. Vauzeilles, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, 51, 3143-3146.

² J. Mas Pons, A. Dumont, G. Sautejeau, E. Fugier, A. Baron, S. Dukan, B. Vauzeilles, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, 53, 1275-1278.

Synthèses de bio-sondes et applications pour l'imagerie par RMN du xénon

Bo. Gao, Gaëlle Milanole, Christophe. Dugave et Bernard ROUSSEAU ³

Bat.547 SCBM CEA Saclay. 91190 Gif sur Yvette
bo.gao@cea.fr

La possibilité de réaliser de l'Imagerie par Résonnance Magnétique (IRM) à l'aide du ^{129}Xe hyperpolarisé et encapsulé dans une molécule cage a été récemment démontrée sur des systèmes simples. Cette imagerie permet un gain de sensibilité de plusieurs ordres de grandeur par rapport à l'imagerie classique du proton et ne nécessite aucun agent de contraste (par ex. le gadolinium). Aujourd'hui le défi est de montrer qu'une telle imagerie peut être réalisée sur des cellules, un petit animal puis sur l'homme. Pour cela, il est nécessaire de concevoir et de synthétiser des biosondes à base de xénon capables de cibler précisément la pathologie que l'on souhaite imager. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à une sonde multimodale constituée de 3 parties bioconjuguées et liées par un bras espaceur.

1. Une antenne de reconnaissance des cibles biologiques, ici le Cetuximab, un anticorps monoclonal chimérique dirigé spécifiquement contre le récepteur de l'EGFR (Epithélium Growth Factor) qui est surexprimé à la surface de nombreuses cellules cancéreuses.
2. Une cage moléculaire qui permet d'encapsuler le xénon hyperpolarisé dans un environnement chimique particulier. Nous avons choisi un cryptophane, une molécule polycyclique étudiée de longue date par notre équipe et qui présente une bonne affinité pour le xénon et une vitesse d'échange adaptée : lente à échelle de la RMN mais suffisamment rapide pour permettre le renouvellement constant avec du xénon hyperpolarisé.
3. Un groupement fluorescent, fluorescéine ou équivalent, en vue d'une étude in vitro sur cellules par microscopie de fluorescence.

Après synthèse de la bio-sonde, nous vérifierons par RMN du xénon que le greffage sur l'anticorps, qui est une molécule de grande taille (PM 160 kDa), n'affecte pas les propriétés du cryptophane en termes d'affinité pour le xénon et de vitesse d'échange. Ensuite, Nous nous assurerons que l'anticorps modifié conserve bien son affinité et sa spécificité pour la cible. Pour cela, l'interaction entre la bio-sonde et des cellules tumorales pulmonaires sera étudiée en utilisant la microscopie de fluorescence et la RMN du xénon. Enfin, la bio-sonde sera testée in vivo sur modèle murin portant une xénogreffe de cancer du poumon « non à petites cellules ».

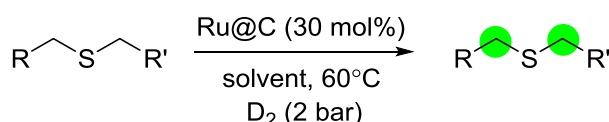
Dans la première partie de ce projet, le travail principal a porté sur la synthèse du motif cryptophane. Afin de pouvoir bioconjuguer le motif organique cryptophane-linker-fluorescéine au Cétuximab en milieu aqueux, il faut tout d'abord obtenir en quantité pondérale un cryptophane hydrosoluble, fonctionnalisable pour pouvoir être greffé et de taille suffisante pour assurer une vitesse élevée d'échange du xénon. Ce cryptophane de type 222 présente plusieurs groupements polyéthylène glycol (PEG) lui conférant une très bonne hydrosolubilité à la fois en milieu organique et en milieu aqueux et une biocompatibilité pour des applications in vivo.

Les cryptophanes PEGylés dissymétriques ont été obtenus en quantités pondérales mais il nous reste à optimiser leurs synthèses et à les greffer sur la sonde multimodale, travail qui sera développé dans la suite de ma thèse.

New methodology for isotopic labelling through C-H activation

L. Gao¹, G. Pieters² et B. Rousseau³¹ SCBM, CEA / Saclay, Bâtiment 547, 91191 Gif sur Yvette
longhui.gao@cea.fr² SCBM, CEA / Saclay, Bâtiment 547, 91191 Gif sur Yvette
gregory.pieters@cea.fr³ SCBM, CEA / Saclay, Bâtiment 547, 91191 Gif sur Yvette
Bernard.ROUSSEAU@cea.fr

Deuterated molecules have found numerous applications in chemistry, biology and material science. In particular, their use as internal standards is essential for the quantitative LC-MS/MS analysis of new drug candidates and metabolites in biological fluids. We have recently discovered an efficient C-H deuteration process allowing the labelling of nitrogen containing biomolecules using Ru nanoparticles as catalyst and D₂ as the isotopic source¹. Within this context, the aim of my work is to develop a C-H deuteration reaction allowing the labelling of sulfur containing molecules. For the moment, no general methodology permitting the direct labelling of such compounds has been described. Other type of C-H activation reactions using Ru catalyst had been explored, too.



 labelling position

Reference :

1. (a) Pieters, G.; Taglang, C.; Bonnefille, E.; Gutmann, T.; Puente, C.; Berthet, J.-C.; Dugave, C.; Chaudret, B.; Rousseau, B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 230-234; (b) Taglang, C.; Martínez-Prieto, L. M.; Rosal, I.; Maron, L.; Poteau, R.; Philippot, K.; Chaudret, B.; Perato, S.; Lone, A. S.; Puente, C.; Dugave, C.; Rousseau, B.; Pieters, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 10474-10477.

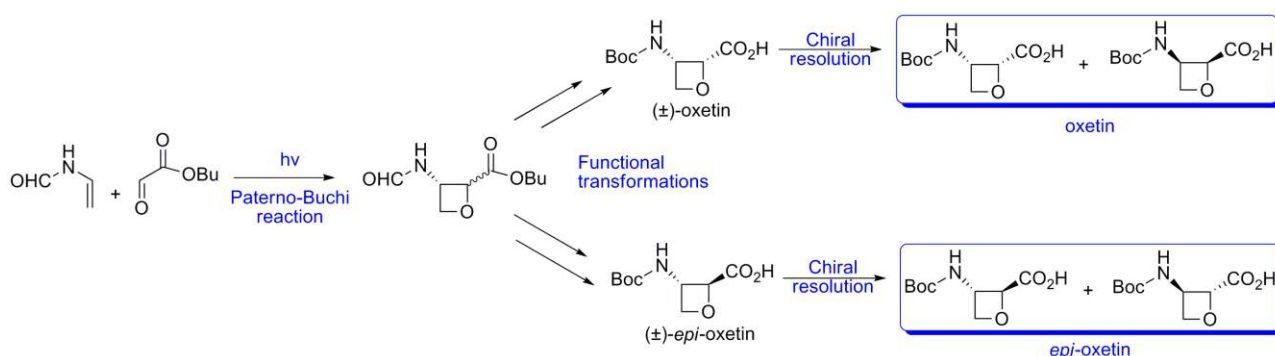
Synthesis of all four stereoisomers of oxetin by a photochemical approach

A. Kassir, A. M. T. Nguyen, T. Boddaert,
D. J. Aitken et M.-C. Scherrmann

*Equipe de Chimie Peptidomimétique, Photochimie et Procédés Alternatifs (CP3A),
ICMMO - UMR 8182, Université Paris Sud, Orsay*
ahmad.kassir@u-psud.fr

(2*R*,3*S*)-Oxetin, a natural β -amino acid possessing interesting biological activities, was first isolated by Omura et al. in 1984 from *Streptomyces* sp. OM-2317, a Japanese oil bacterium.¹ The same research team described the synthesis of the four stereoisomers of oxetin in more than ten steps from protected glucose.² Since then, an alternative synthetic approach starting from L-serine was examined by Blauvelt & Howell, but provided *epi*-oxetin.³ Another synthetic approach to oxetin using a photochemical strategy was reported by Bach & Schroder, but gave the target molecule in racemic form.⁴

Taking the lead from Bach's photochemical approach, the aim of this project is the development of an efficient synthetic access to the title compound in enantiomeric pure form. The Paternò-Büchi photochemical [2+2] cycloaddition reaction between commercially available *N*-vinyl formamide and readily available *n*-butyl glyoxylate allowed construction of the oxetane ring. Following strategic functional group transformations, an efficient separation of the two diastereoisomers was performed followed by a chiral resolution, to provide an expedient access to all four stereoisomers of oxetin.



¹ S. Omura; M. Murata; N. Imamura; Y. Iwai; H. Tanaka, *J. Antibiot.* 1984, 37, 1324-1332.

² Y. Kawahata; S. Takatsuto; N. Ikekawa; M. Murata; S. Omura, *Chem. Pharm. Bull.* 1986, 34, 3102-3110.

³ M. L. Blauvelt; A. R. Howell, *J. Org. Chem.* 2008, 73, 517-521.

⁴ T. Bach; J. Schroder, *Leibigs Ann.* 1997, 2265-2267.

Développement de nouvelles méthodes de fonctionnalisation de polypyrrole par électrogreffage et application aux biocapteurs électrochimique

R.Khoder¹, H.Korri Yousoufi²

Université paris-sud 1, UMR8182, rue de doyen georges poitou, 91450 Orsay cedex

Rabih.khoder@u-psud.fr

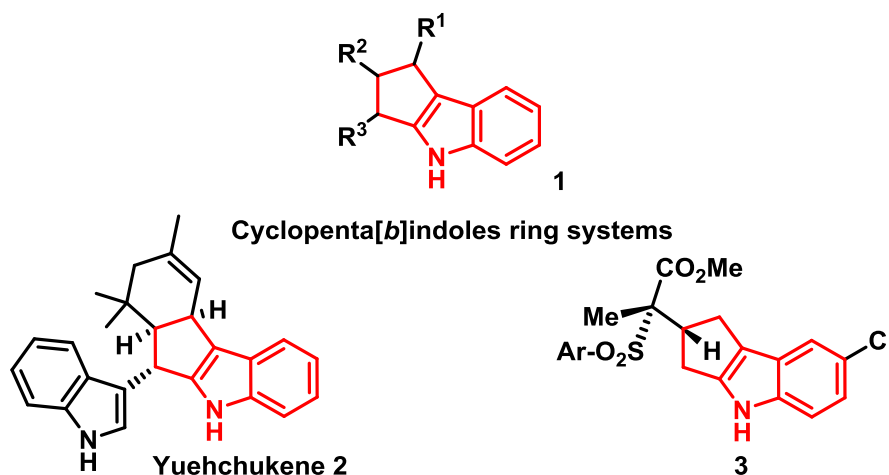
Les biocapteurs électrochimiques sont devenus une technique intéressante pour l'identification des biomolécules en raison des possibilités de leur miniaturisation, leur faible coût et la lecture de leur signal électrique. Toutefois, le choix d'un transducteur, qui permet d'obtenir un signal électrochimique est déterminant dans la construction d'un biocapteur. Les polymères organiques conducteurs sont très convoités pour le développement de ces systèmes. Le polypyrrole présente des propriétés électriques et électrochimiques intéressantes et ainsi qu'une facilité de préparation qui sont atouts considérables pour son utilisation dans le domaine de biocapteurs. Un des aspects importants dans la formation des biocapteurs est l'immobilisation des biomolécules. Alors j'ai étudié une nouvelle méthode de fonctionnalisation des nanostructures de polypyrrole qui est basée sur l'électrogreffage de molécules fonctionnelles. Cette réaction se fait par oxydation électrochimique de l'amine et son greffage sur le polypyrrole par réaction radicalaire. Cette étape a permis le greffage de groupe fonctionnel sur la surface du polypyrrole. J'ai par la suite élaboré un biocapteur à partir de ce matériau par le greffage chimique d'un aptamère d'ADN qui va jouer le rôle de sonde moléculaire de l'ochratoxine A. Les propriétés de détection de l'OTA ont été étudiées avec les différentes structures de polypyrrole et les résultats nous ont permis de montrer l'avantage des polypyrrole avec des structures nanofilms.

STEREOSELECTIVE SYNTHESIS OF POLYSUBSTITUTED CYCLOPENTA[*b*]INDOLES VIA CHIRAL BRØNSTED ACID CATALYSIS

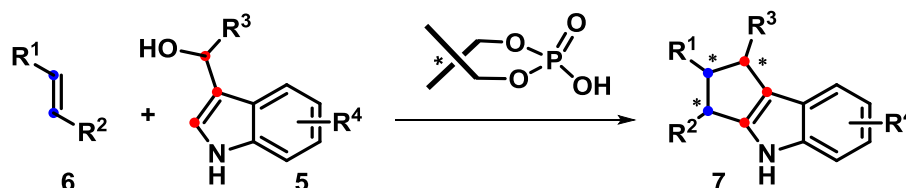
C. Lebee, A. O. Kataja, F. Blanchard & G. Masson*

*Institut de Chimie des Substances Naturelles, CNRS, 1 Avenue de la Terrasse,
91198 Gif-sur-Yvette, France
E-mail: clement.lebee@cnrs.fr*

The cyclopenta[*b*]indole ring systems (**1**) have attracted considerable interest from organic chemists because the unique molecular architecture can be found in natural products (**2**)¹ and can serve as scaffolds in the design of therapeutic agents (**3**).²



Although a number of methods have been developed for the synthesis of racemic cyclopenta[*b*]indole derivatives,³ asymmetric synthesis is highly desirable. We describe herein a chiral phosphoric acid catalyzed enantioselective [3+2] cycloaddition reaction of 3-hydroxy-3-indolyloxindoles **5** to alkenes **6**. A wide variety of cyclopenta[*b*]indoles **7** were obtained in a one-pot process with good to high yields and excellent stereoselectivities. The optimisation, the scope and the mechanistic insight of the reaction will be discussed in this communication.⁴



¹ Springer, J. P.; Clardy, J. *Tetrahedron Lett.* **1980**, 231 and Kong, Y.-C.; Cheng, K.-F.; Cambie, R. C.; Waterman, P. G. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 47.

² Ratni, H.; Blum-Kaelin, D.; Dehmlow, H.; Hartman, P.; Jablonski, P.; Masciadri, R.; Maugeais, C.; Patiny-Adam, A.; Panday, N.; Wright, M. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2009**, 19, 1654.

³ Saito, K.; Sogou, H.; Suga, T.; Kusama, H.; Iwasawa, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 689 and McNulty, J.; McLeod, D. *Synlett* **2011**, 717 and references cited in.

⁴ Lebee, C.; Kataja, A. O.; Blanchard, F.; Masson, G. *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 8399–8402

Nouvelles transformations énantiosélectives dirigées par des cyclodextrines modifiées: Applications à la préparation de briques moléculaires d'intérêt biologique.

A.T. MANSOUR ^{1,2}, S. ROBIN ¹, O. YAZBEC ², D. NAOUFAL ² et D. J. AITKEN ¹

¹Université Paris-Sud, ICMMO, 15 rue Georges Clemenceau, 91405 Orsay cedex, France

²Université Libanaise, LCIO, Faculté des Sciences(I), Beyrouth, Liban.

ali-taher.mansour@u-psud.fr

Supramolecular host-guest complexes have recently been used by synthetic organic to catalyze chemical reactions and/or improve the selectivity of a transformation. Cyclodextrin (CD) nano-buckets are particularly advantageous as supramolecular hosts because of their ability to surround in their chiral cavity a great variety of guest molecules. CD architecture can be readily adapted for carrying out chemical reactions in an asymmetric environment, and thus to drive a number of organic reactions enantioselectively. Functionalization of CDs both improves their applications as organocatalysts and widens their use in other fields, such as drug delivery, sensors and enzyme mimicking. In this project, primary and secondary alcohols of beta-CD will be mono- and/or per-functionalized with ligands including: amine, amino acid, thiourea, 2,6-diaminopyridine. The modified beta-CDs will be applied to a number of organic reactions (aldol, Michael, Strecker, Mannich).

Multi-gramme quantities of mono-6-tosyl- β -cyclodextrin have been prepared selectively, using adaptations of known procedures. From this mono tosylated cyclodextrin we synthesized mono-6-azido-6-deoxy- β -cyclodextrin by substitution with an azide, using two different procedures, each having their own advantages and drawbacks. The mono-azide derivative was subsequently reduced to the mono amino- β -cyclodextrin. The amino group offers a site that can be modified selectively over the other hydroxyl groups due to its enhanced nucleophilic character, thus offering a divergent entry to other cyclodextrin derivatives. The mono-6-phenylureido-6-deoxy- β -cyclodextrin has already been synthesized by reacting the amino derivative with phenyl isocyanate. This CD-urea will be tested for its catalytic activity in Strecker and Mannich type reactions.

We will also currently synthesizing cyclodextrin carrying a 2,6-diaminopyridine moiety that is expected to act as a uracil acceptor function. The combined effect of the molecular recognition of uracil and the hydrophobic cavity to host a hydrophobic alkene is expected to provide a dual host assembly to facilitate enantioselective [2+2] photocycloaddition reactions between uracils and alkenes.

Photoisomerizations of cyclic dienes leading to four-membered rings will be conducted with the unmodified CD. In this case, the starting compound will be hosted entirely within the cavity causing the enantioselectivity of phototransformation.

Thiourea-phosphine catalyzed C-heteroatom bond formation *via* Enantioselective allylic substitution of Morita-Baylis-Hillman carbonate with nucleophiles

Thi-Thuy-Duong NGO, Chloée BOURNAUD, Martial TOFFANO, Giang VO-THANH ¹

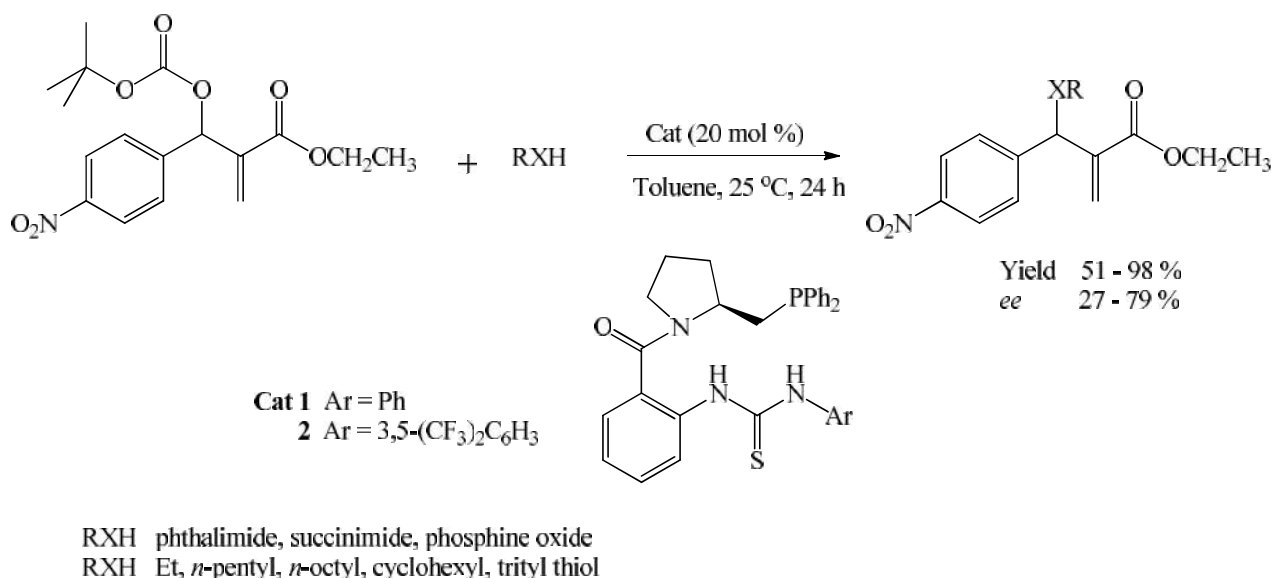
¹Laboratoire de Catalyse Moléculaire, ICMMO, Université Paris-Saclay / Université Paris-Sud
thi-thuy-duong.ngo@u-psud.fr

Introduction

The transformation of Morita-Baylis-Hillman (MBH) adducts is one of the interesting researches in recent years, attracting the attention of many organic chemists.^[1,2] By changing the allylic hydroxyl group of MBH adducts to a leaving group such as an acetoxyl (OAc) or a *tert*-butoxycarbonyloxy (OBoc) group, these MBH adducts have electrophilicity at the allylic position. However, the direct nucleophilic attack at the allylic position is disfavoured because of the steric hindrance around this position. The nucleophiles favoured to attack the terminal olefinic site of these MBH adducts *via* S_N2' reaction.^[1,2]

Recently, many research groups focused on the enantioselective allylic substitution of MBH adducts. The allylic substitution product was obtained through two successive S_N2' - S_N2' reaction.^[1,2,3] Although tertiary amine-catalyzed allylic substitutions of MBH adducts are most documented, the interest in the use of phosphine as organocatalyst has grown strongly. In this report, we developed new chiral thiourea-phosphine catalysts derived from L-proline and applied them in this reaction with various nucleophiles.

Enantioselective allylic substitution of MBH carbonate with alkyl thiols, imide and phosphine oxide catalyzed by thiourea-phosphine



References

- [1] Liu, T. Y.; Xie, M.; Chen, Y., *C. Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 4101-4112.
- [2] Wei, Y.; Shi, M. *Chem. Rev.* **2013**, 113, 6659-6690.
- [3] Du, Y.; Han, X.; Lu, X. *Tetrahedron Letters.* **2004**, 45, 4967-4971.

Sélective Cyclization of Ambident Nitronate Anions : C- vs. O-alkylation.

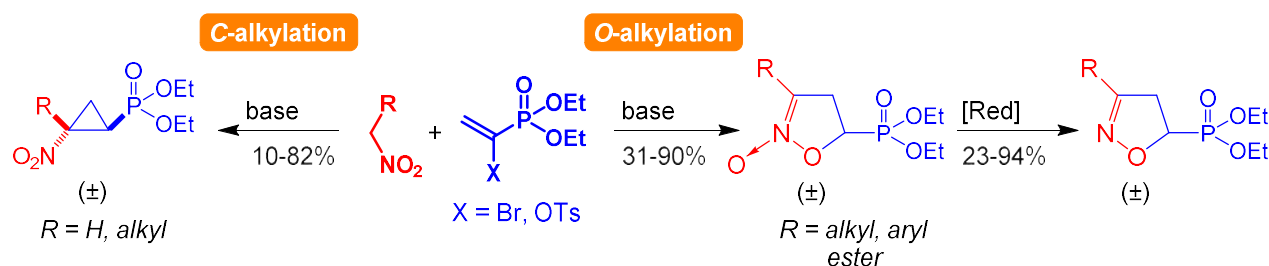
V. Perez¹, N. Rabasso¹ et A. Fadel¹

¹ *Laboratoire de Méthodologie, Synthèse et Molécules Thérapeutiques, ICMMO, UMR-CNRS 8182, Bât. 410, Université Paris-Sud, 15, rue Georges Clemenceau 91405 Orsay Cedex*

Vincent.perez@u-psud.fr

Due to the wide range of biological activities that they exhibit, isoxazolines and their derivatives have attracted considerable attention. Moreover, from a synthetic point of view, isoxazolines have found many utilities and are precursors of imino alcohols, hydroxyketones or amino alcohols.^{1,2} Isoxazoline *N*-oxides, precursors of isoxazolines, are also interesting and have found applications as biologically active compounds

In the course of our work on the synthesis of β -aminocyclopropane phosphonates through the cyclopropanation of the (1,2-dibromoethyl)-phosphonate with nitroalkanes, we were interested in reversing the selectivity of this C-alkylation toward the O-alkylation to prepare isoxazoline *N*-oxides.³ A comprehensive study was undertaken to establish the parameters that reverse this selectivity. To control the O-alkylation we prepared an α -tosylate vinylphosphonate which according to the HSAB theory, favors the O-alkylation adduct. Thus a series of 5-phosphono isoxazoline *N*-oxides was prepared and reduced to produce 5-phosphono isoxazolines in two steps. This new approach appear to be more efficient that the classical methods. This results will be presented in this communication.



¹ K. Kaur, V. Kumar, A. K. Sharma, G. K. Gupta, *Eur. J. Med. Chem.* **2014**, 77, 121-133.

² A. Kamimura, R. Takeuchi, K. Ikeda, T. Moriyama, M. Sumimoto, *J. Org. Chem.* **2012**, 77, 2236-2245.

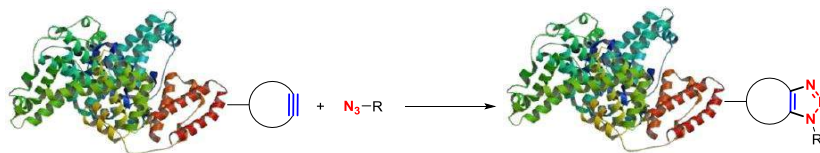
³ N. Rabasso, A. Fadel, *Tetrahedron Lett.* **2014**, 55, 6068-6071.

Copper-free cycloadditions between strained alkynes and sydrones, a new tool for bioconjugation

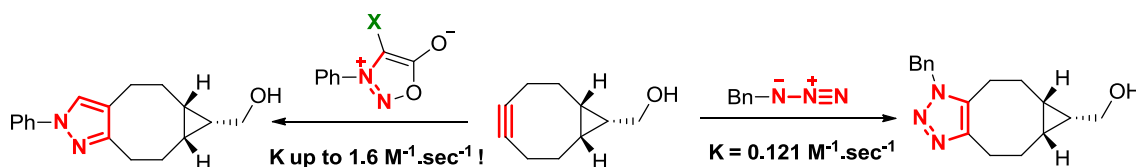
Lucie Plougastel¹, Oleksandr Koniev², Simon Specklin¹, Elodie Decuypere¹, Christophe Créminon³, David Buisson¹, Alain Wagner², Sergii Kolodych², Frédéric Taran¹

¹CEA, DSV, IBITec-S, SCBM, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France; ²Laboratory of Functional Chemo-Systems UMR 7199, 74 route du Rhin, 67401, Illkirch, France; ³CEA, DSV, IBITec-S, SPI, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France
lucie.plougastel@cea.fr

The discovery and exploration of bio-orthogonal reactions for the specific labeling of biological entities is a major challenge. Up to now, a variety of bio-orthogonal reactions have been described, including the Diels-Alder reaction between strained alkynes or alkenes and tetrazines or the Strain Promoted Azide-Alkyne Cycloaddition (SPAAC). These "click" reactions are today the most popular for applications of *in vivo* or *in vitro* chemical modifications of biomolecules.



The reaction rate is key parameters directly affecting the success of these "click" reactions. Efforts to improve the kinetic properties of SPAAC have so far been focused on the development of more efficient strained alkynes. Our group has chosen to focus his work on the other partner in this reaction: the dipole. Thus, sydrones, a mesoionic heterocycle, have recently been identified by our group as a new type of dipole partners for copper-catalyzed cycloaddition reactions with terminal alkynes¹ and are now being studied in a copper-free version involving strained alkynes. During the progress of our work, the group of Pr. Chin has published a preliminary study involving a cyclooctyne and phenylsydnone,² demonstrating the importance of this dipole in this growing research field. Our research has been focused on the influence of substituents at the C4 position of the sydnone on the kinetics of the cycloaddition reaction. The potential interest of these new substrates has then been evaluated for the labeling of biomolecules. This work lead to the discovery of sydrones reacting more than 10 times faster with cyclooctynes than regular azides.³



¹ Kolodych, S.; Rasolofonjatovo, E.; Chaumontet, M.; Nevers, M.-C.; Créminon, C.; Taran, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52, 12056–12060.

² Wallace, S.; Chin, J. W. *Chem. Sci.* 2014, 5, 1742–1744.

³ Plougastel, L.; Koniev, O.; Specklin, S.; Decuypere, E.; Créminon, C.; Buisson, D.-A.; Wagner, A.; Kolodych, S.; Taran, F. *Chem. Commun.* 2014, 50, 9376–9378.

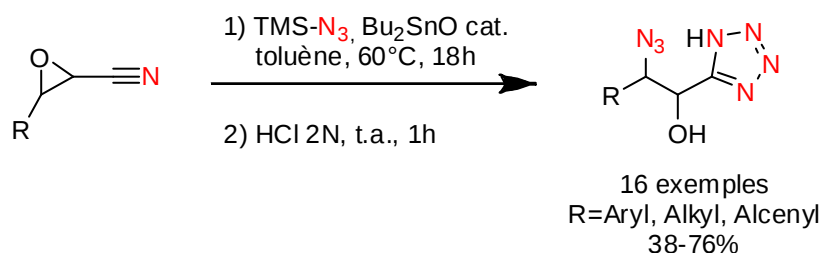
Synthèse et réactivité d' α -hydroxy- β -azido tétrazoles

P. Quinodoz¹ et Pr. F. Couty¹

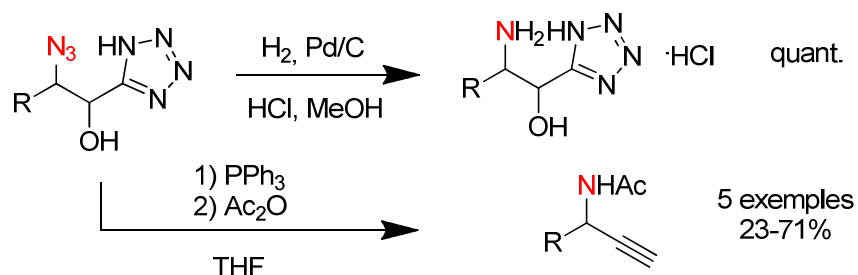
¹Institut Lavoisier, Université de Versailles-Saint-Quentin-en-Yvelines
45 avenue des Etats-Unis, 78000 Versailles
pierre.quinodoz@uvsq.fr
couty@chimie.uvsq.fr

Les hétérocycles tétrazoliques ont trouvé d'importantes applications dans différents domaines de la chimie, tels que les matériaux énergétiques, en raison de leur richesse en azote, ou la chimie médicinale¹ dans la mesure où les tétrazoles substitués en position 5 sont des bioisostères d'acides carboxyliques². Leur synthèse, largement étudiée, inclut généralement une réaction de cycloaddition d'un azoture (NaN_3 ou TMS-N_3) avec un nitrile. Celle-ci peut être catalysée aussi bien par un acide de Brønsted ou de Lewis (NH_4Cl , Bu_2SnO^3 , ZnBr_2 , AlMe_3 , I_2 ou AgNO_3).

Dans ce cadre, une synthèse d' α -hydroxy- β -azido tétrazoles à partir d'époxy-nitriles a été mise au point. Cette réaction en conditions douces implique une cycloaddition catalysée par l'oxyde de dibutylétain suivie par l'ouverture régio- et stéréosélective de l'époxyde.



Par ailleurs, la fonction azoture de ces produits a pu être réduite en amine par hydrogénation, menant aux α -hydroxy- β -amino tétrazoles correspondants, tandis que leur réduction avec la triphénylphosphine a conduit à l'obtention d'amines propargyliques⁴.



¹D. J. Carini, J. V. Duncia, P. E. Aldrich, A. T. Chiu, A. L. Johnson, M. E. Pierce, W. A. Price, J. B. Santella, G. J. Wells, R. R. Wexler, P. C. Wong, S. E. Yoo, P. B. M. W. M. Timmermans, *J. Med. Chem.* 1991, 33, 1186.

²J. Roh, K. Vávrová, A. Hrabálek, *Eur. J. Org. Chem.*, 2012, 6101

³S. J. Wittenberger, B. G. Donner, *J. Org. Chem.*, 1993, 58, 4139

⁴P. Quinodoz, C. Lo, M. Kletsii, O. Burov, J. Marrot, F. Couty ; *Org. Chem. Front.*, 2015, 2, 492

Development of novel strategies for the radiolabelling of peptides with fluorine-18

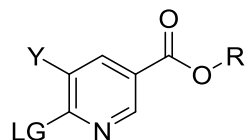
M. Roche¹, B. Kuhnast¹

¹ IMIV – UMR 1023 Inserm – CEA/DSV – UPSud ERL 9218 CNRS INSIS
Melanie.roche@cea.fr

Peptides are important candidates for molecular imaging with PET but their radiolabelling remains today challenging. When fluorine-18 ($T_{1/2}$: 109.8 min) is concerned, the direct introduction of the radioisotope is unfortunately prevented. Indirect methods had to be developed and improvements are still awaited.

One of the challenges of this thesis is to synthesize radiolabelled peptides with fluorine-18 in only one synthetic step. This challenge is crucial regarding the half-life of fluorine-18 and the automation requirements when radioisotopes are manipulated. Due to the drastic reaction conditions for aliphatic or aromatic nucleophilic substitution, direct introduction of fluoride-18 is not possible. Several groups proposed the pre-conjugation of a “fluoride-accepting group” linked to a macromolecule. The results are not encouraging enough. Recently, a group showed that activated benzamides with a nitro or nitrile group, electron withdrawing groups, which one could increase the reactivity towards nucleophilic substitution, could permit a radiofluorination at a temperature below 90°C.¹ Another group showed that a pyridine ring bearing an active ester was activated enough to allow for the radiofluorination at only 40°C without degradation of the ester.^{2,3} The aim of the project is to build activated pyridine rings possessing all these criteria in order to reduce the hardness of reactions conditions. These patterns lead to tri-substituted pyridines that should be completely built up.

Pyridines are electron deficient heteroaromatic rings able to substitutions in α - and γ - positions. The presence of an electron withdrawing group in β - position permits to reinforce the electron deficient character and increases the reactivity. Moreover, the pyridine ring should also bear an active group in order to click on a macromolecule.



LG: halide, NO₂, NMe₃⁺

R: N₃, alkyne, maléimide, bromoacetamide

Y: NO₂, CN

Several model-pyridines will be built to screen the radiofluorination conditions.

The leaving group (LG) can be an halide, a nitro group but preferentially a trimethylammonium. Besides, the R entity will be an active group in order to conjugate this pyridine with the peptide by click reaction. Finally, the Y group will be tuned in order to increase the reactivity of the pyridine ring.

To date, 2-chloro-3-cyano-nicotinate was already synthesized and 2-bromo-3-cyano-nicotinate is in progress. First radiofluorination tests on 2-chloro-3-cyano-nicotinate are ongoing.

(1) Becaud, J.; Mu, L.; Karamkam, M.; Schubiger, P. A.; Ametamey, S. M.; Graham, K.; Stellfeld, T.; Lehmann, L.; Borkowski, S.; Berndorff, D.; Dinkelborg, L.; Srinivasan, A.; Smits, R.; Kopsch, B. *Bioconjugate Chem.* **2009**, 20 (12), 2254–2261.

(2) Malik, N.; Machulla, H.-J.; Solbach, C.; Winter, G.; Reske, S. N.; Zlatopolskiy, B. *Applied Radiation and Isotopes* **2011**, 69 (7), 1014–1018.

(3) Olberg, D. E.; Arukwe, J. M.; Grace, D.; Hjelstuen, O. K.; Solbakken, M.; Kindberg, G. M.; Cuthbertson, A. J. *Med. Chem.* **2010**, 53 (4), 1732–1740.

Dibenzocyclooctynes fluorescents : synthèse, propriétés photophysiques et applications biologiques

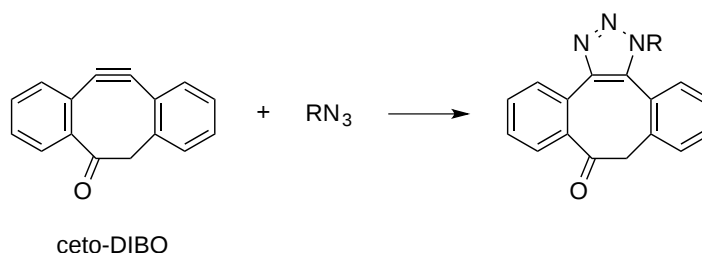
V. Terzic¹, P. Grellier² et J. Dubois¹

¹ Institut de Chimie des Substances Naturelles, CNRS UPR 2301, Université Paris-Saclay, 1, av. de la Terrasse, 91198 Gif-sur-Yvette;

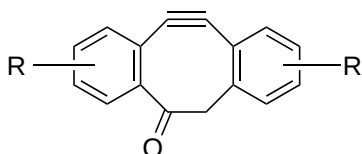
² Muséum national d'Histoire naturelle, 57 Rue Cuvier, 75005 Paris
vida.terzic@cnrs.fr

L'objectif de notre projet est de concevoir, synthétiser et évaluer de nouvelles sondes fluorescentes qui permettraient de visualiser et quantifier la pénétration de molécules actives dans des cellules. Nous nous intéressons en particulier aux parasites responsables de la maladie du sommeil et du paludisme.

Notre concept se base sur le principe de la « chimie click » sans catalyseur, impliquant une fonction alcyne et un groupement azoture. Ceci est possible lorsque la fonction alcyne est insérée dans un cycle tendu comme celui d'un cyclo-octyne qui lui confère une plus grande réactivité. Nos sondes sont des dérivés de la dibenzocyclo-octynone (céto-DIBO), une molécule décrite dans la littérature comme fluorescente et capable de réagir sans catalyseur avec un azoture.¹



Nous en avons reproduit la synthèse, et nous avons vérifié sa réactivité avec les azotures et son comportement *in cellulo*. Cette molécule passe bien la membrane des cellules protozoaires parasites que nous étudions, et la fluorescence n'est observée qu'à l'intérieur du parasite. À partir de ces résultats encourageants nous avons décidé de poursuivre cette étude avec des dibenzocyclooctynes diversement substitués.



La synthèse de ces composés, leurs propriétés photophysiques ainsi que leur comportement dans les parasites seront présentés et discutés.

¹ Mbua, N.E.; Guo, J.; Wolfert, M.A.; Steet, R.; Boons, G.-J. *ChemBioChem* **2011**, *12*, 1912-1921.

β,γ -Diamino Acid as Reverse-Turn Mimetic to Design a Gramicidine S Analogue

Yang.WAN; Andrii.STANOVCIYH; Cyrille.KOUKLOVSKY; Valérie.ALEZRA

MS&MT1, ICMMO, 91405 ORSAY CEDEX

yang.wan@u-psud.fr

We have developed a general synthetic route to enantiomerically pure β,γ -diamino acids, based on a sequence Blaise reaction/diastereoselective reduction. We have thus synthesized several acyclic and cyclic β,γ -diamino acids presented below^[1].

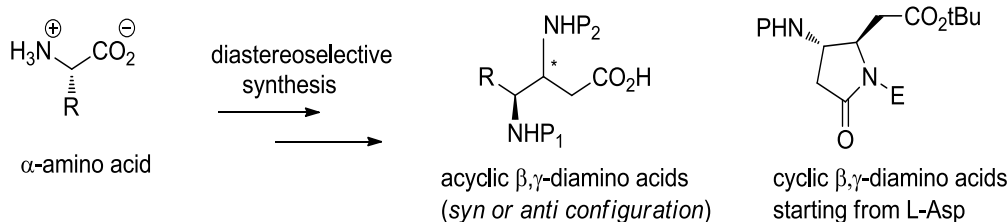


Figure 1

Gramicidine S (Figure 2, left), which was isolated in 1942 from a bacterium *Aneurinibacillus migulanus*, has very strong antibiotic activities but also hemolytic activities. We plan to synthesize an analogue (Figure 2, right) in which the turn ensured by (D)-Phe-Pro residues is replaced by a β,γ -diamino acid. Compared with Gramicidine S, the analogue we want to synthesize has two less carbons but two more free amino groups which could increase hydrophilic properties.

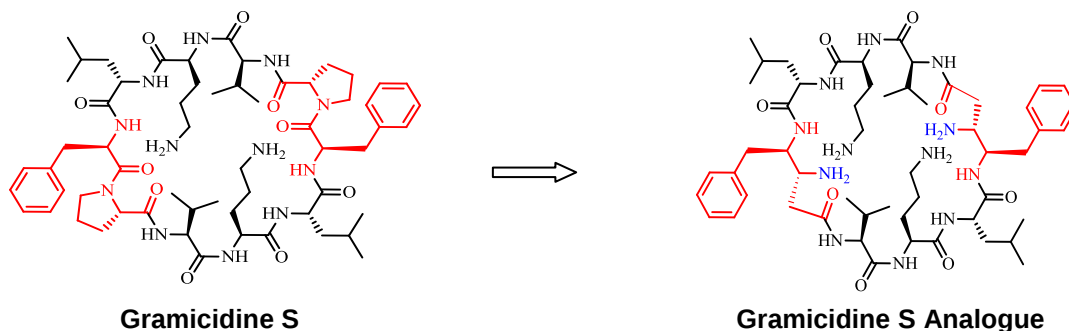
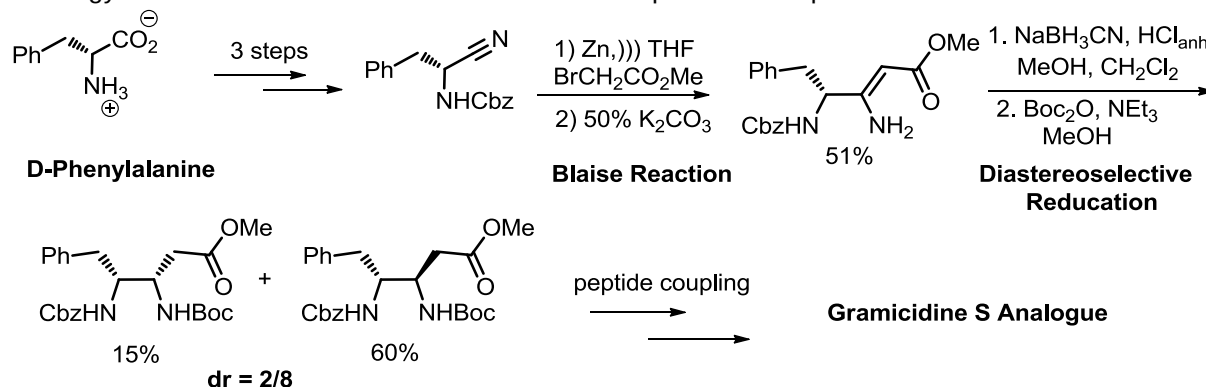


Figure 2

Our strategy is shown below and additional details will be placed in the potser.



References:

[1] a) F. Bouillère, R. Guillot, C. Kouklovsky, V. Alezra *Org. Biomol. Chem.* 2011, 9, 394; b) C. T. Hoang, F. Bouillère, S. Johannesen, A. Zulauf, C. Panel, D. Gori, A. Pouilhès, V. Alezra, C. Kouklovsky *J. Org. Chem.* 2009, 74, 4177; c) C. T. Hoang, V. H. Nguyen, V. Alezra, C. Kouklovsky *J. Org. Chem.* 2008, 73, 1162; d) C. T. Hoang, V. Alezra; R. Guillot, C. Kouklovsky *Org. Lett.* 2007, 9, 2521

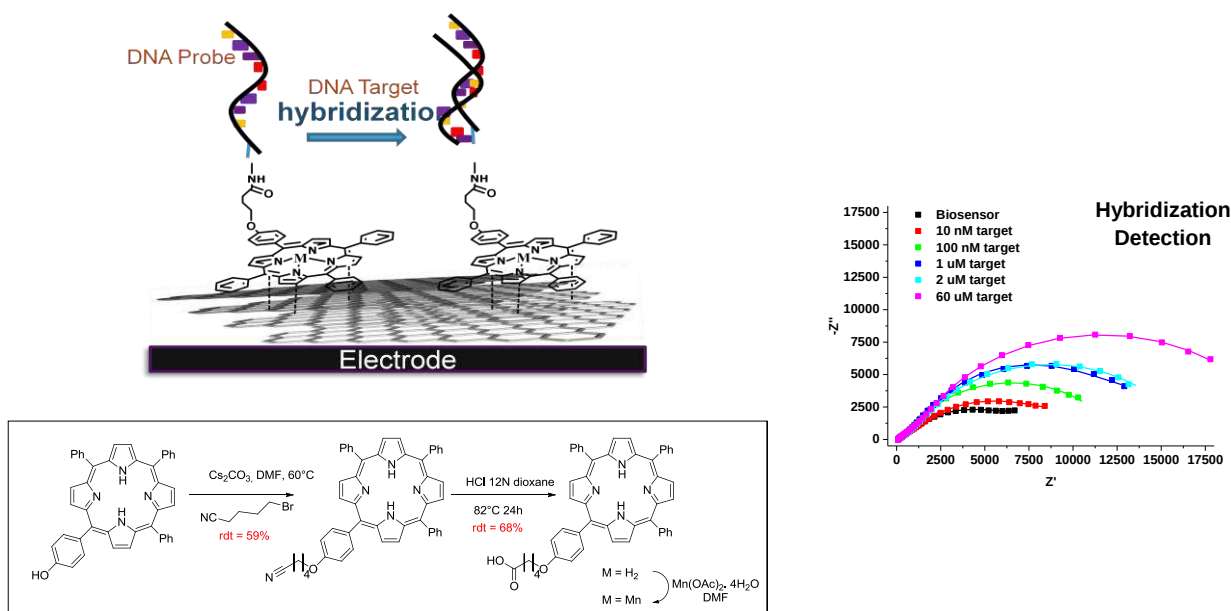
Synthesis of new nanomaterials based on metalloporphyrins with graphene-elaboration of biosensor for diagnosis application

Y.Q Wang¹, H. Sauriat-Dorizon¹ et H. Korri-Youssoufi¹

¹ CNRS UMR-8182, Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay,
Equipe de Chimie Bioorganique et Bioinorganique

hafsa.korri-youssoufi@u-psud.fr
helene.dorizon@u-psud.fr
yaqiong.wang@u-psud.fr

The research proposed focuses on the elaboration of a new platform for biological detection. This material is based on graphene-metalloporphyrins association used as transducer, to follow electrochemically biological recognition process. Graphene exhibits high conductivity and specific surface suitable for grafting numerous biomolecules. Metalloporphyrin is an aromatic macrocycle which strongly interacts with carbon according to π stacking interactions; it is easily functionalized with various groups that allows different biomolecules attachment on it and incorporation of numerous redox metals afford interesting redox properties of porphyrin. To validate the concept, a manganese (III) tetraphenylporphyrin, functionalized with carboxylic acid group, has been synthesized and is covalently grafted with single DNA strand to detect complementary DNA strand in solution (schema). Meanwhile, metalloporphyrins are combined with graphene, to promote electron transfer reaction and to allow a large surface for protein immobilization. [1] The detection of target will be electrochemically performed by following redox properties of the metalloporphyrins. Synthesis of the metalloporphyrin and the characterization of the each step of the biosensor construction will be presented. First results of sensitivity and specificity of this biosensor were also provided.



References:

- [1] (a) J. Wang; A. Kawde; M. Mustafa, *Analyst*, **2003**, 128, 912–916;
(b) M. Musameh; J. Wang; A. Merkoci; Y. Lin, *Electrochem. Commun.*, **2002**, 4, 743–746;
(c) S. Carrara; V. V. Shumyantseva; A. I. Archakov; B. Samor, *Biosens. Bioelectron.*, **2008**, 24, 148–150.

Synthesis and Applications of New Planar Chiral Ferrocene Gold Complexes

Zhiyong WU ^{a,b}, Vincent GANDON ^b, Arnaud VOITURIEZ ^a and Angela MARINETTI ^a

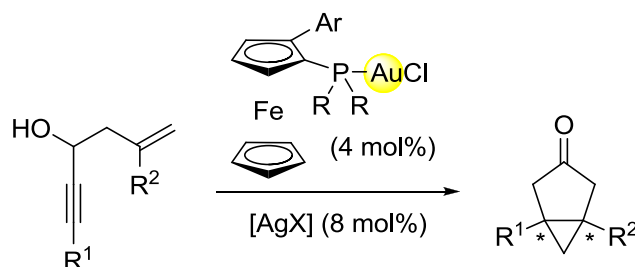
^a ICSN, 1 av. de la Terrasse, 91198 Gif-sur-Yvette,

^b ICMMO, équipe de Catalyse Moléculaire, UMR CNRS 8182, Université Paris-Sud

91405 Orsay

zhi-yong.wu@cnrs.fr

The gold(I)-catalyzed cycloisomerization reactions of enynes provide powerful tools for the synthesis of heterocycles and carbocycles in both racemic and enantiomerically enriched forms.¹ Recently, significant progress has been made in the design and synthesis of the chiral gold complexes.² To go further in the synthesis and reactivity of new catalysts, we proposed in this study the preparation of ferrocene-containing mono-phosphine ligands possessing *planar chirality*, and their application in gold-catalyzed cycloisomerization reaction of 3-hydroxylated 1,5-enynes derivatives :



The cationic Au(I) species, generated by the abstraction of the chloride ligand, efficiently promote the cycloisomerizations of the substrates into bicyclo[3.1.0]hexanones. Enantiomeric excesses up to 80% were obtained in these reactions.

The use of these new gold complexes in other reactions will be presented.

¹ a) Fürstner, A. *Acc. Chem. Res.* **2014**, 47, 925. b) Obradors, C.; Echavarren A. M. *Chem. Commun.* **2014**, 50, 16. c) W. Yang, A. S. K. Hashmi, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, 43, 2941. d) Lopez, F.; Mascarenas, J. L. *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, 9, 2250.

² a) Y. M. Wang, A. D. Lackner, F. D. Toste, *Acc. Chem. Res.* **2014**, 47, 889. b) Marinetti, A., Jullien, H., Voituriez, A. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41, 4884.

Synthesis of chiral salen-based monomers for silica-supported controlled polymerization-new materials for asymmetric heterogeneous catalysis

N. Zidelmal,^{1,2} M. Mellah,¹ B. Lepoittevin,¹ A.C. Gouget-Laemmel,² F. Ozanam,² E. Schulz,¹ Ph. Roger¹.

¹ LCM et SM₂B, Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay 91405 Orsay cedex – France.

² LPMC, Ecole polytechnique, 91128 Palaiseau Cedex, France.

Adresse mail : nacim.zidelmal@u-psud.fr

Chiral metal complexes of salen type are known for their efficient catalytic activity leading to the preparation of enantioselective enriched synthons. In accordance with the concept of green chemistry, one of the main objectives is to establish a procedure for the recovery and reuse of these catalysts.

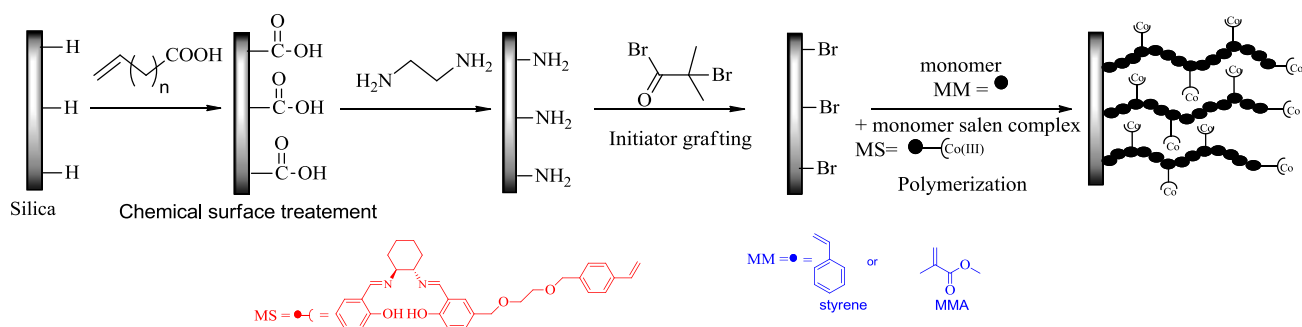
In this context, the objective of this project is to functionalize the silicon surface by grafting from polymerization (especially by ATRP) to immobilize these catalysts.

The preparation of the targeted materials is proposed in several steps:

Step 1: Synthesis of salen-type monomers (MS), such as the styrenic monomer containing the chiral complex of Co (III).

Step 2: Study of the MS polymerization in solution and of the of incorporation ratio in model-based copolymers between MS and other monomers MM (styrene or methyl methacrylate).

Step 3: Multi-step preparation from hydrogenated surfaces of crystalline silicon modified by an ATRP polymerization initiator. This procedure includes controlled polymerization of model monomers (MM), and graft copolymerization between MS and MM (Scheme 1).



Scheme 1: Multi-step grafting procedure proposed from a hydrogenated silicon surface.

Step 4: Comparison of the catalytic activity of the monomer (MS), the copolymers and the functionalized surfaces in asymmetric synthesis (kinetic resolution of epoxides)

This communication illustrates the conditions and the results obtained for the first step of this project concerning the synthesis of this chiral Co (III) containing monomeric complexes.

References:

¹ C. Baleizão, H. Garcia, Chem. Rev. 2006, 106, 3987, A. Zulauf, M. Mellah, X. Hong, E. Schulz, Dalton Trans. 2010, 39, 6911.

² L. Bech, T. Elzein, T. Meylheuc, A. Ponche, M. Brogly, B. Lepoittevin, P. Roger, Eur. Polym.J.2009,45, 246.

³ A.C. Gouget-Laemmel, J. Yang, A. Siriwardena, M. A. Lodhi, D. Aureau, R. Boukherroub, J.-N. Chazalviel, F. Ozanam, S. Szunerits, J. Phys. Chem. C, 2013, 117, 368.

SYNTHÈSE D'ANALOGUES DE LIPO-CHITOOLIGOSACCHARIDES POUR DES APPLICATIONS AGROCHIMIQUES

N. Berthelot,¹ A. Brossay,¹ A. Baron,¹ D. Urban,² J.-M. Beau,^{1,2} F.-D. Boyer,^{1,3*} B. Vauzeilles^{1,2*}

¹ Institut de Chimie des Substances Naturelles, CNRS - ICSN UPR 2301, 1, av. de la Terrasse, 91198 Gif-sur-Yvette, France ; ² Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay, ICMMO - CNRS UMR 8182, Université Paris-Saclay, 15, rue Georges Clémenceau, 91405 Orsay, France ;

³ Institut Jean-Pierre Bourgin, INRA - IJPB UMR 1318, Route de Saint-Cyr (RD 10), 78026 Versailles, France.

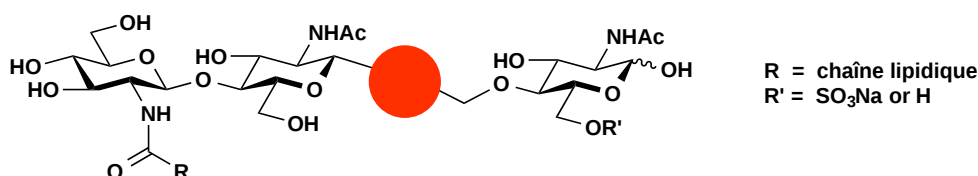
nathan.berthelot@u-psud.fr

La symbiose endomycorhizienne à arbuscules est une association entre des champignons et les racines des plantes, régulée par un dialogue moléculaire.¹ Cette symbiose joue un rôle crucial dans la nutrition des plantes, leur permettant de grandir sur des sols arides et infertiles, ainsi que dans la protection des plantes contre certains pathogènes.

Récemment, les signaux émis par les champignons symbiotiques («facteurs Myc») ont été identifiés comme un mélange de lipo-chitoooligosaccharides (LCOs), similaires à ceux découverts dans la symbiose rhizobium légumineuse.²

La synthèse chimique³ de ces molécules est longue et difficile, et la synthèse chimioenzymatique⁴ ne permet pas facilement l'introduction de la diversité moléculaire nécessaire pour des études de relations structure-activité.

Des études de modélisation⁵ des interactions protéine-ligand, a montré que l'unité monosaccharidique II pourrait avoir un rôle moins important dans l'interaction avec le récepteur. Afin d'obtenir des analogues de LCO, nous étudions le remplacement de l'unité GlcNAc II par une structure plus simple.



Les analogues ciblés permettent une synthèse plus facile en évitant les étapes de glycosylation délicates et proposent des molécules intéressantes pour comprendre quels éléments structuraux sont importants pour la bioactivité des LCOs.

Ce poster présentera nos derniers résultats sur la synthèse de ces analogues.

¹ F. Maillet, V. Poinot, O. André, V. Puech-Pagès, A. Haouy, M. Gueunier, L. Cromer, D. Giraudet, D. Formey, A. Niebel, E. A. Martinez, H. Driguez, G. Bécard, J. Dénarié, *Nature* **2011**, 469, 58-63.

² J. Dénarié, F. Debellé, J. C. Promé, *Annu. Rev. Biochem.* **1996**, 65, 503-535.

³ (a) G. Despras, A. Alix, D. Urban, B. Vauzeilles, J.-M. Beau, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 11912-11916
(b) L. Gillard, A. Stévenin, I. Schmitz-Afonso, B. Vauzeilles, F.-D. Boyer, J.-M. Beau, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 32, 7382-7390.

⁴ J.-M. Beau, *Chimia* **2011**, 65, 45-48.

⁵ J. Fliegmann, S. Canova, C. Lachaud, S. Uhlenbroich, V. Gascioli, C. Pichereaux, M. Rossignol, C. Rosenberg, M. Cumener, D. Pitorre, B. Lefebvre, C. Gough, E. Samain, S. Fort, H. Driguez, B. Vauzeilles, J.-M. Beau, A. Nurisso, A. Imbert, J. Cullimore, J.-J. Bono, *ACS Chem. Biol.* **2013**, 8, 1900-1906.

Synthèse totale et évaluation de l'activité antiparasitaire de la mallotojaponine C et analogues

T. Grayfer,¹ P. Grellier,² R. H. Dodd¹, J. Dubois,¹ K. Cariou¹

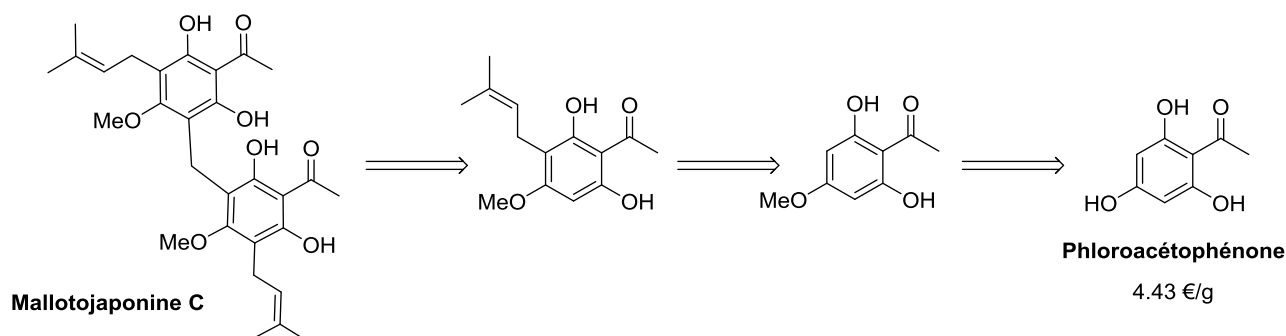
¹ Institut de Chimie des Substances Naturelles, CNRS UPR 2301, Université Paris-Saclay, 1, avenue de la Terrasse, 91198 Gif-sur-Yvette

² UMR 7245 CNRS, Département RDDM, Muséum National d'Histoire Naturelle CP52, 57 Rue Cuvier, 75005 Paris
tatyana.grayfer@cnrs.fr

La mallotojaponine C est un produit naturel isolé récemment de *Mallotus oppositifolius*. Les tests biologiques ont montré son activité antipaludique sur une souche de *Plasmodium falciparum* résistante à la chloroquine.

^[1] La découverte de nouveaux médicaments antipaludiques est un problème sociétal extrêmement important car cette maladie touche des centaines de millions de personnes à travers le monde et les traitements actuels (comme l'artémisinine^[2]) deviennent de moins en moins efficaces à cause du phénomène de résistance. C'est donc dans ce contexte que nous avons développé la première synthèse totale de la mallotojaponine C.

La mallotojaponine C est une molécule symétrique, comprenant deux noyaux phénoliques prénylés liés par un pont méthylène. On peut envisager sa synthèse à partir de la phloroacétophénone commerciale. Il s'agit d'effectuer sélectivement une O-méthylation et une C-prénylation avant de procéder à la dimérisation. Nous présenterons les résultats que nous avons obtenus avec cette approche.



Au cours du présent travail nous avons également synthétisé certains analogues de la mallotojaponine C. Ces analogues ont été utilisés pour mener des études de relations structure-activité. Ainsi, nous avons testé tous les composés finaux aussi bien que les intermédiaires-clé sur deux souches de parasites : *Plasmodium falciparum* (paludisme) et *Trypanosoma brucei* (maladie du sommeil). Nous présenterons les résultats de ces essais et les perspectives qu'ils ouvrent pour la recherche de composés encore plus actifs.

^[1] Harinantenaina, J. D. et al. *J. Nat. Prod.* **2013**, 76, 388–393.

^[2] La découverte de l'artémisinine par le Dr Youyou Tu lui a valu d'être récompensée par le Prix Nobel de Médecine en 2015.

Etude de la Réaction d'Aza-Piancatelli Catalysée par des Complexes Calcium

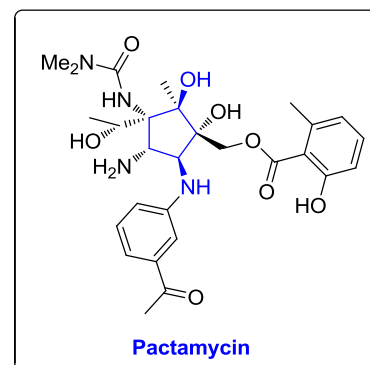
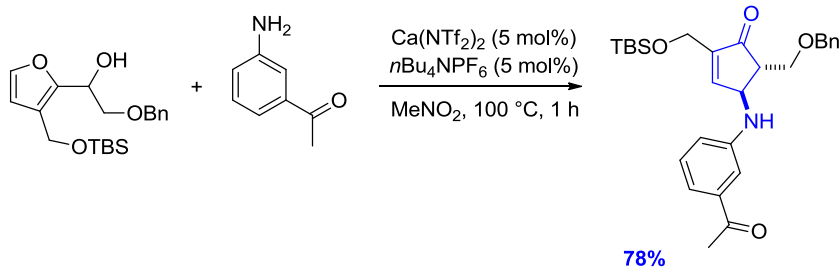
L. Marin,¹ V. Gandon,¹ D. Lebœuf¹ et E. Schulz¹

¹ICMMO, Univ. Paris-Sud, CNRS, Université Paris-Saclay, bât 420, 91405 Orsay Cedex
lucile.marin@u-psud.fr

Grâce à leurs propriétés multifonctionnelles, les cyclopenténones sont des intermédiaires particulièrement utiles pour la synthèse de produits naturels d'intérêt thérapeutique. Parmi celles-ci, on peut citer les composés 4-aminocyclopenténones précurseurs des motifs aminocyclopentitols hautement fonctionnalisés, présents dans des molécules bioactives telles que le péràmovir,¹ la pactamycine,² ou encore la tréhasoline.³

Une des méthodes les plus efficaces pour avoir accès à ce type de cyclopenténones est la réaction de cyclisation d'aza-Piancatelli. Cette réaction consiste en le réarrangement de 2-furyl-carbinols en présence d'un nucléophile aminé suivant un mécanisme faisant intervenir une électrocyclisation 4π conrotatoire de type Nazarov.⁴

Au sein de notre laboratoire, il a été mis au point un système catalytique efficace pour avoir accès à ces composés en utilisant des anilines en présence d'un complexe de calcium combiné à un sel d'ammonium.⁵ Cette méthode présente de nombreux avantages : elle est efficace (rendements jusqu'à 95%), rapide (15 à 30 minutes), elle nécessite seulement 1 mol% de catalyseur dans des conditions peu drastiques (solvants non distillés et réaction à l'air libre) sur une échelle allant du milligramme au multi-gramme. De plus, cette réaction est compatible avec une large gamme de substrats pour donner accès à des squelettes proches des produits naturels évoqués ci-dessus, ce que nous illustrerons au cours de cette présentation.



¹ Jia, F.; Hong, J.; Sun, P.-H.; Chen, W.-M. *Synth. Commun.* **2013**, 43, 2641.

² (a) Hanessian, S.; Vakiti, R. R.; Dorich, S.; Banerjee, S.; Lecomte, F.; Del Valle, J. R.; Zhang, J.; Deschenes-Simard, B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 3497; (b) Malinowski, J. T.; Sharpe, R. J.; Johnson, J. S. *Science* **2013**, 340, 180.

³ Kobayashi, Y.; Miyazaki, H.; Shiozaki, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10065.

⁴ Piutti, F.; Quartieri, F. *Molecules* **2013**, 18, 12290.

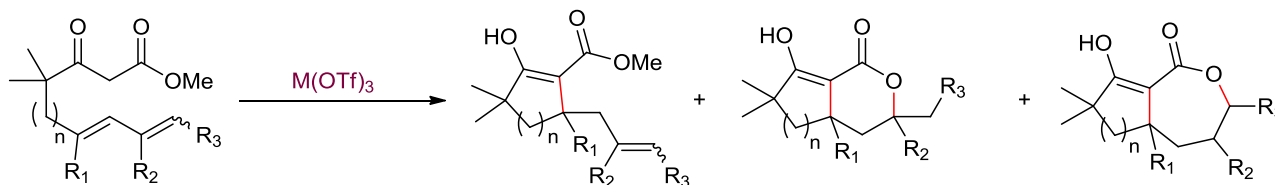
⁵ Lebœuf, D.; Schulz, E.; Gandon, V. *Org. Lett.* **2014**, 16, 6464.

Réaction tandem d'hydroalkylation/lactonisation

M. Vayer¹, W. Fang¹, C. Bour¹ et V. Gandon¹¹ ICMMO, UPSud, CNRS, Université Paris-Saclay, bâtiment 420, 91405 Orsay Cedex
marie.vayer@u-psud.fr

Les réactions en cascade offrent une alternative remarquable à la synthèse séquentielle de squelettes polycycliques carbonés hautement fonctionnalisés, notamment lorsque ces cyclisations imitent les procédés biomimétiques.¹ Cette stratégie a été appliquée à la synthèse de molécules naturelles telle que l'orientalol F via des cascades électrophiles initiées par l'activation d'insaturations.² Ces dernières années, la communauté scientifique a montré un réel intérêt pour ces synthèses (énantiosélectives) en cascade menant à des squelettes carbonés présents dans les stéroïdes ou les triterpènes cycliques. Les méthodes les plus communément utilisées nécessitent l'utilisation de métaux électrophiles tel que Hg(II), Pd(II), Pt(II), Ir(I) ou Au(I).³ En revanche, les exemples utilisant des métaux du bloc p comme initiateurs de cascades électrophiles sont beaucoup plus rares. Je m'intéresse aux sels du type BiX₃ et InX₃ (X = Cl, Br, OTf, NTf₂) en tant que substitués des métaux nobles. Ils constituent une alternative intéressante en termes de coût et de toxicité aux métaux de transition traditionnellement utilisés en π -catalyse.⁴ Nous explorons actuellement le potentiel de ces catalyseurs en valorisant certaines réactions découvertes récemment au sein de l'équipe.

En particulier, il s'avère possible de promouvoir des carboalkoxylations à partir de composés β -dicarbonylés 1,3 diéniques.



¹ Wendt, K.; Schulz, G.; Corey, E.; Liu, D. *Angew. Chem. Int.* **2000**, 39, 2812.

² Zhang, Y.; Luo, T.; Yang, Z. *Nat. Prod. Rep.* **2014**, 31, 489.

³ Nguyen, H.; Gagné, M. R. *ACS Catal.* **2014**, 4, 855.

⁴ Gaspard Iloughmane, H.; Le Roux, C. *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 2517; Shen, Z.-L.; Wang, S.-Y.; Chok, Y.-K.; Xu, Y.-H.; Loh, T.-P. *Chem. Rev.* **2013**, 113, 271.

Synthesis, characterisation and reactivity of well-defined low valence iron complexes.

Clément Lepori¹, Elise Bernoud¹, Régis Guillot² and Jérôme Hannedouche¹

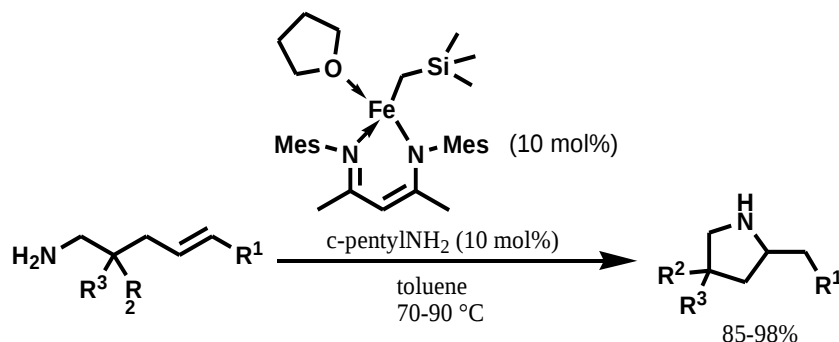
¹ Equipe de Catalyse Moléculaire, ICMMO, UMR 8182, Univ Paris-Sud, Orsay, F-91405 ;

² ICMMO, UMR 8182, Univ Paris-Sud, Orsay, F-91405

Clement.lepori@u-psud.fr

Nitrogen heterocycles are patterns present in many biologically active natural molecules. Modern methods for accessing to these heterocycles need to be efficient and environmentally friendly. The hydroamination reaction consists into adding an amine with an unsaturated carbon-carbon bond, which results in the creation of a carbon-nitrogen bond without sub-products.¹ This reaction has a high activation energy because the two reactive centers are naturally rich in electrons, which makes necessary the use of catalyst. Several methodologies using noble metals, rare earth and alkali or alkaline earth metals have been described in the last few years. These methods provide access to a large number of heterocycles from corresponding aminoalkenes. However, these methods often require the use of expensive catalysts and potentially toxic.

In this context, we have developed in our laboratory an iron-based catalyst, which is an abundant metal, inexpensive and with a low toxicity. This metal is compatible with unprotected primary amines.² Our system is able to perform the intramolecular hydroamination reaction of aminoalkenes under relatively mild conditions with good yields.



In this poster, we will present the synthesis and characterization of new low valence iron (II) complexes and their applications in hydroamination reaction of aminoalkenes. We also will report the optimization performed to the system for increase the catalytic efficiency and the mechanistic study of the catalytic cycle.

1 a) T. E. Muller, K. C. Hultsch, M. Yus, F. Foubelo, M. Tada, *Chem. Rev.* **2008**, 108, 3795; b) J. Hannedouche, E. Schulz, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 4972.

2 E. Bernoud, P. Oulié, R. Guillot, M. Mellah, J. Hannedouche, *J. Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 4930.

NEW STRATEGIES FOR ALKALOID SYNTHESIS: NITROSO DIELS-ALDER AND C-H ACTIVATION REACTIONS

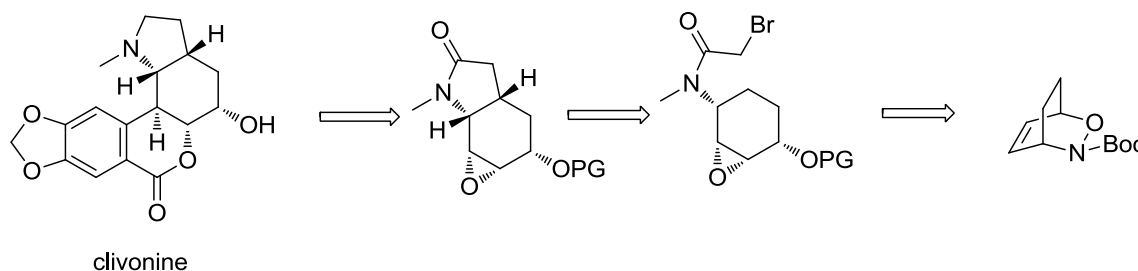
R. Campagne¹, V. Alezra¹ et C. Kouklovsky¹

¹ MS&MT, ICMMO, Bâtiment 410, Rue du Doyen Georges Poitou, 91405 ORSAY CEDEX
remy.campagne@u-psud.fr

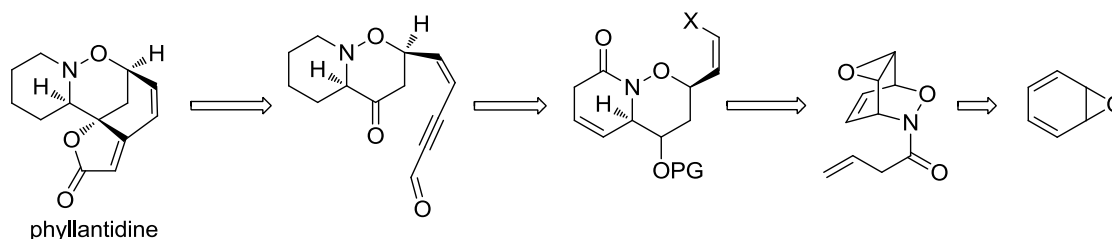
Alkaloids form one of the most important families of natural compounds. Their structural diversity leads to the permanent investigation of new methodologies to achieve their synthesis and many groups are involved in this effort.

Our group has been working on the nitroso Diels-Alder reaction for long as it is a powerful tool to introduce dia- and enantioselectively alcohol and amine functions in a single step.^[1] As part of this ongoing work we report herein our first results towards the synthesis of clivonine^[2] and phyllantidine.^[3]

The synthesis of clivonine starts by a nitroso Diels-Alder reaction and will include a C-H activation reaction as the key step.



The synthesis of phyllantidine will include a cascade cyclization,^[4] a ROM/RCM sequence^[5] as well as a nitroso Diels-Alder reaction as key steps.



[1] G. Calvet, N. Blanchard, C. Kouklovsky, *Synthesis* **2005**, 19, 3346-3354; H. Li, D. Gori, C. Kouklovsky, G. Vincent, *Tetrahedron: Asymmetry* **2010**, 21, 1507-1510; G. Vincent, D. Karila, G. Khalil, P. Sancibrao, D. Gori, C. Kouklovsky, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 9358-9365; G. Galvani, R. Lett, C. Kouklovsky, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 15604-15614;

[2] P. W. Jeffs, J. F. Hansen, W. Döpke, M. Bienert, *Tetrahedron* **1971**, 27, 5065-5079;

[3] Z. Horii, T. Imanishi, M. Yamauchi, M. Hanaoka, J. Parelo, S. Munavalli, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 13, 1877-1880;

[4] A. M. El Sohly, D. A. Wespe, T. J. Poore, S. A. Snyder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 5789-5794

[5] P. Sancibrao, D. Karila, C. Kouklovsky, G. Vincent, *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 4333-4336; G. Vincent, C. Kouklovsky, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 2972-2980.

Design and synthesis of polymerized micelles for the diagnosis and therapy of tumors

Anaëlle Doerflinger¹, Damien Clarisse¹, Edmond Gravel¹ et Eric Doris¹

¹ CEA Saclay, Service de Chimie Bioorganique et de Marquage, 91191 Gif-sur-Yvette cedex
anaelle.doerflinger@cea.fr

Many drugs directed against cancer have been discovered over the past few years. However, the latter often induce severe side effects due to their lack of specificity. The aim of my work is to develop nanometric drug formulations based on polymerized micelles that are functionalized with targeting ligands. The ligands on the carrier's surface will allow the active targeting of cells overexpressing specific receptors. The micelles can be used as drug carriers to deliver drugs without affecting healthy organs. We are currently working on a model system consisting of biotin-functionalized polymerized micelles to target biotin receptors that are overexpressed in various cancer cell lines.^{2,3}

[2] Chen et al. *Bioconjug.Chem.* **2010**, 21, 979.

[3] Le Droumaguet et al. *ACS Nano.* **2012**, 6, 5866-5879.

Résumé des communications par affiches

Pôle CIM

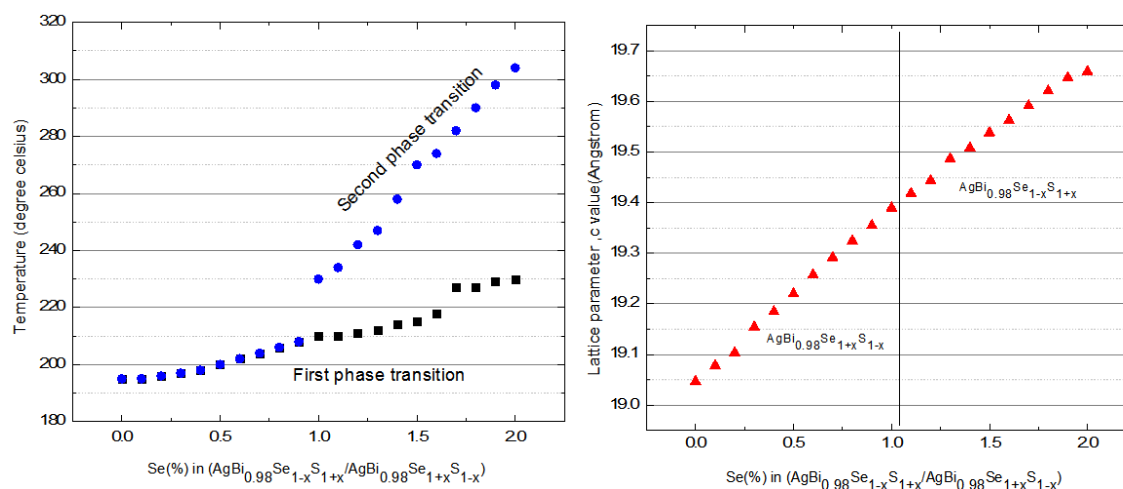
Chalcogenide of type I-V-VI₂ for thermoelectric applications

Sunanda MITRA¹, David BERARDAN²

¹UPSUD-ICMMO-SP2M Bat-410 ; ²UPSUD, ICMMO-SP2M-Bat 410

sunanda.mitra@u-psud.fr

Thermoelectric materials enable direct conversion of heat into electricity, and thus, it plays a significant role to revolutionize energy generation and in controlling the hazardous climatic issues. It provides an alternative way for power generation and refrigeration. Recent applications areas demand thermoelectric materials which are made up of non-toxic, inexpensive materials and of high figure of merit value Z. Here, we present our work on chalcogenide material of type I-V-VI₂ (solid-solution of AgBiSe₂-AgBiSeS) which belongs to the family of ternary semiconducting compounds. It is a Pb-free material and consists of earth abundant materials. The total 21 set of samples with nominal composition AgBiSe_{1-x}S_{1+x} / AgBiSe_{1+x}S_{1-x} (x=0 to 1 with step 0.1) were synthesized using conventional solid state chemistry techniques. Their structural behavior and phase identification was investigated by X-ray diffraction and study of phase transition was carried out by calorimetric technique, DSC. In accordance with the results, phase transitions are observed while moving from room temperature to intermediate and then to high temperature for each sample. The XRD patterns of all samples with respective phases were refined using Le Bail refinement and we obtained the variation of lattice parameters with varying composition. We also performed high temperature XRD to show the consistency of both the XRD and DSC results. In addition, the structural analysis was done under high pressure conditions using angle dispersive X-ray diffraction in a diamond anvil cell (DAC), to determine phase change of the material under pressure.



1. High thermoelectric properties of n-type AgBiSe₂-JACS 2013
2. Ternary semiconducting compounds-S.Geller and J.H.Wernick (1958)

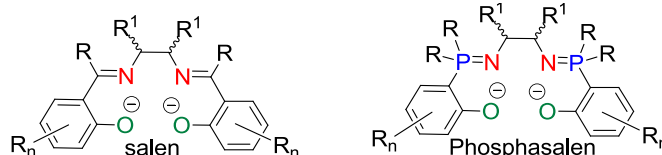
Etude de l'oxydation des complexes phosphasalen de cuivre

I. Mustieles Marin, T. Cheison, G. Nocton, C. Clavaguera, A. Auffrant

Laboratoire de Chimie Moléculaire (Ecole Polytechnique)

Irene.mustieles@polytechnique.edu

Les ligands salen sont largement utilisés en chimie principalement en catalyse et en chimie bioinorganique. La présence des deux phénolates et des deux imines permet de mimer l'environnement engendré par deux histidines et deux tyrosines au site actif de certaines enzymes.¹ Au Laboratoire de Chimie Moléculaire ont été développés les analogues phosphorés de ces ligands qui diffèrent par la présence d'un groupement phosphinimine à la place des imines. Les phosphasalen sont faciles à synthétiser permettant une large variation structurale.



Des travaux antérieurs ont montré que cela avait de fortes conséquences sur les propriétés de ces ligands, qui sont plus électrodonneurs et flexibles que les dérivés salen correspondants,² et donc bien adaptés à la stabilisation de complexes à haut degré d'oxydation.³ Nous avons étudié l'oxydation à un électron de différents types de complexes de cuivre afin de déterminer l'effet de la présence des atomes de phosphore sur la structure électronique du complexe oxydé [PsalenCu]⁺.

¹ Wang, Y. ; DuBois, J.L.; Hedman, B.; Hodgson, K.O.; Stack T. D. P. *Science* **1998**, 279 (5350), 537-540.

² Cao, T. P. A.; Labouille, S.; Auffrant, A.; Jean, Y.; Le Goff, X. F.; Le Floch, P. *Dalton Trans.* **2011**, 40, 10029-10037.

³ Cao, T.-P.-A.; Nocton, G.; Ricard, L.; Le Goff, X. F.; Auffrant, A. *Angew. Chem. Int.* **2014**, 53, 1368–1372.

Synthèse de nanotubes de carbone verticalement alignés par CVD sur Al à basse température

F.Nassoy^{1,2}, M.Pinault¹, J. Descarpentries², M. Mayne-L'Hermite¹

¹ CEA, IRAMIS, UMR-3685 NIMBE, F 91191 Gif-sur-Yvette, France;

² NawaTechnologies, CMP ENSMSE, 880 Avenue de Mimet, 13541 Gardanne Cedex, France
fabien.nassoy@cea.fr

Le stockage de l'énergie est un enjeu majeur des prochaines années, avec l'essor des énergies renouvelables, des appareils mobiles (smartphones, tablettes, ordinateurs,...) et des véhicules électriques. Pour répondre à cette problématique les supercondensateurs sont une solution intéressante dont le fonctionnement et les caractéristiques sont situées entre les condensateurs et les batteries. Ils sont basés sur des cycles rapides de charge/décharge d'ions en utilisant le plus communément des électrodes à base de carbone activé. Cependant ces systèmes présentent des limites en termes de densité d'énergie et de densité de puissance. C'est pourquoi, il est nécessaire de développer de nouveaux matériaux d'électrode.

Des électrodes mettant en œuvre des nanotubes de carbone verticalement alignés (VACNT) ont suscité ces cinq dernières années un fort engouement de par l'importante surface spécifique développée par ces nano-objets, leur anisotropie d'organisation et leur bonne conductivité électrique. Dans ce contexte, les travaux du LEDNA (CEA-NIMBE) en collaboration avec les Universités de Cergy Pontoise et de Tours ont démontré une forte augmentation de la capacitance grâce à la mise en œuvre, en milieu liquide ionique, d'électrodes à base de nanotubes alignés sur substrats de Si associés à des polymères conducteurs [1]. Sur cette base la société NawaTechnologies exploite aujourd'hui cette technologie avec parmi l'ensemble de ces objectifs celui qui vise à remplacer le substrat de Si par un substrat conducteur et peu coûteux.

C'est dans ce contexte que se situe ma thèse CIFRE avec comme objectif le développement de la croissance de nanotubes alignés sur feuille d'aluminium par une méthode de dépôt chimique en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition (CVD)) utilisant des aérosols et maîtrisée au laboratoire sur des substrats tels que l'inox ou le quartz pour des températures comprises entre 800 et 850°C [2,3 et 4]. Compte tenu de sa température de fusion de l'ordre de 660°C, le développement de la synthèse des nanotubes alignés sur aluminium nécessite donc un fort abaissement de la température de croissance. L'approche envisagée au cours de cette thèse est de cerner les paramètres de synthèse les plus influents en les faisant varier et en analysant par la suite les produits obtenus, mais également en menant des études à l'interface NTC/Al pour réussir à comprendre leur mécanismes de formation à des températures plus basses (de l'ordre de 580°) et ainsi pouvoir l'optimiser.

A basse température, les précurseurs catalytiques et carbonés habituellement utilisés ne se décomposent plus suffisamment. Pour remédier à ce problème, nous avons ajouté deux éléments au mélange réactif. La décomposition du précurseur catalytique à basse température et donc le rendement de synthèse ont pu être augmentée par l'ajout de l'hydrogène dans l'atmosphère [3]. De plus, dans le but de limiter la diminution des vitesses de croissance de ce processus thermoactivé il semble intéressant de se tourner vers l'emploi de précurseurs dont la décomposition thermique et catalytique est plus favorable autour de 600°C tel que l'acétylène récemment rapporté pour la croissance CVD sur Al [5]. Cependant les informations dans ces publications sur la qualité des produits obtenus, ainsi que sur leur procédé de fabrication sont limitées. L'objectif de ma première année de thèse est de travailler sur la maîtrise du procédé de fabrication, afin d'améliorer la vitesse de croissance et le rendement tout en conservant des tapis de bonne qualité. Les premiers résultats montrent que la croissance de VACNT est fortement influencée par le débit du mélange de réactif, sa composition et la température de synthèse.

Références:

1. S. Lagoutte, M. Pinault, C. Sarrazin, F. Tran-Van, PH. Aubert, C. Chevrot, FR1055526; S. Lagoutte et al., *Electrochimica Acta* 130, 754 (2014)
2. M. Pinault et al, *Nano Lett.* 5 2394 (2005)
3. C. Castro, M. Pinault, D. Porterat, C. Reynaud, M. Mayne-L'Hermite, *Carbon* 61, 585 (2013)
4. M. Delmas, M. Pinault, S. Patel, D. Porterat, C. Reynaud, M. Mayne-L'Hermite, *Nanotechnology* 23 (2012)
5. M. R. Arcila-Velez, *Nano Energy*, vol. 8, pp. 9–16, Sep. 2014.

Design of salt-MOF composites for heat storage applications

A. Permyakova^{1,2}, S. Wang¹ et F. Nouar¹, S. Wang¹

Emilie Courbon², Guy de Weireld², Nathalie Steunou^{1*}, Marc Frère² and Christian Serre^{1*}

¹ Institut Lavoisier, Université de Versailles St Quentin en Y., 45 avenue des Etats-Unis, 78035 Versailles, France; ² Faculté Polytechnique de UMONS, Service de Thermodynamique et de Physique mathématique, 31, boulevard Dolez, 7000 Mons, Belgique
anastasia.permyakova@uvsq.fr

Thermochemical energy reallocation proposes very efficient way of heat transfer and storage with extremely low losses. At the moment the research in this field is focused on studying energy storage and transformation properties of inorganic (zeolite, silica gel) and hybrid porous solids (MOFs) as physical sorption materials, pure inorganic salts as chemical sorption materials and emerging composites combining inorganic porous matrices and inorganic salts. While inorganic porous materials provide relatively low energy output (50-100 kWh/m³), chemical sorption materials (hygroscopic salt) demonstrate generally highest energy output (200-500 kWh/m³), but slow kinetics. In addition, chemical sorption material provides problems of stability and agglomeration.

The next generation of heat storage materials is mainly composed of composites. This concept may completely modify the behavior of individual component, affecting water sorption properties, kinetics, packing density, stability and regeneration temperature of final material providing best thermal transfer and intermediate energy output between organic and inorganic storage materials. In comparison with other classes of porous solids, MOFs display a higher degree of chemical versatility and their structural properties (pore size and shape), functionality and physico-chemical properties (hydrophilicity, water stability) may be modulated. Therefore, one advantage for MOFs lies in the possibility to tune their sorption behavior in terms of sorption capacity as well as position of the adsorption step (p/p_0) together with a relatively low energetic regeneration cost. All these features make them interesting candidates for heat storage applications.

Herein, we aimed to evaluate the benefits of a few MOFs as host matrices of inorganic salts for the design of composite materials for heat reallocation. We have studied a series of MOFs-salts composites prepared by combining inorganic salts (CaCl₂) and water stable porous metal (Fe³⁺, Cr³⁺, Al³⁺, Ti⁴⁺, Zr⁴⁺) carboxylates (i. e. MIL-100 (Fe), MIL-127(Fe), MIL-101(Cr), MIL-160(Al), MIL-125-NH₂(Ti), UIO-66-NH₂(Zr)).

The microstructural properties of these composites and their evolution upon ageing were fully characterized by combining multiple techniques (XRD, TGA, elemental analysis, SEM, EDX, N₂ sorption) showing the possibility to encapsulate a high rate of salt (30-64 wt%) in the porosity of MOFs while preserving their structure. The study of the water sorption capacity of MIL-100(Fe) and MIL-101(Cr) based composites suggests that composites with the highest CaCl₂ content (MIL-100(Fe)/CaCl₂ (47 wt%) and MIL-101(Cr)/CaCl₂ (64 wt%)) present interesting energy storage density (230 kWh/m³ and 267 kWh/m³ of dry material, respectively). The stability experiment under numerous cycles performed on composite MIL-100(Fe)/ CaCl₂ (47 wt%) indicates a decrease of energy storage density of about 11 % after 11 adsorption-desorption cycles, while composite MIL-101(Cr)/CaCl₂ (64 wt%)) demonstrates excellent stability under 4 cycles.

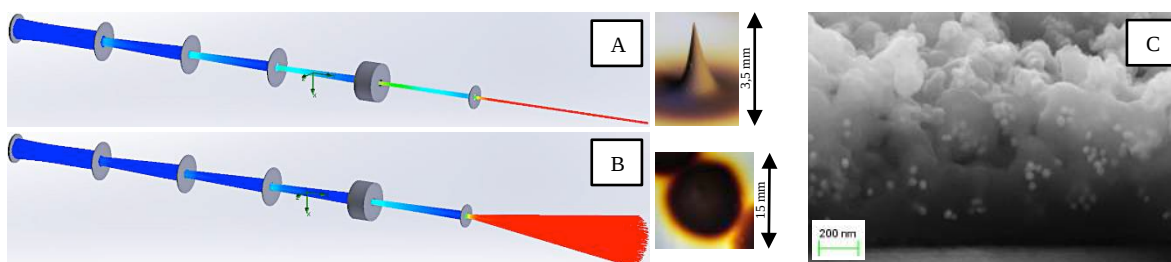
NANOCOMPOSITES SYNTHESIS BY COUPLING NANOPARTICLE JETS AND PVD.

Y. Rousseau, O. Sublemontier, Y. Leconte, N. Herlin and C. Reynaud

CEA, IRAMIS, UMR 3685 NIMBE – LEDNA – Saclay, 91191 Gif sur Yvette, France

youri.rousseau@cea.fr

A focus is given on a new thin film elaboration technique based on hybridization of a nanoparticles jet and magnetron sputtering. In a single step process, we are able to synthesize a wide range of coatings composed of nanoparticles embedded in a matrix. The versatility of the technique comes from the possibility to choose independently the synthesis conditions of nanoparticles and matrix [1,2]. It is also possible to use any source of nanoparticles in gas phase. For example, it is possible to use a laser-driven pyrolysis reactor for in-situ synthesized nanoparticles or an atomizer that produces aerosol from colloidal suspension of previously synthesized nanoparticles. The possibility to achieve nanocomposites syntheses without limitation in chemical composition of the nanoparticles and the matrix is made possible by using an aerodynamic lens. The latter is composed of chambers separated by diaphragms and when nanoparticles in aerosol go through the lens by a differential pumping, they are concentrated in a focused beam [3]. This beam can be used for gas phase characterisation of freestanding nanoparticles or for 3D printing due to a high deposition speed. Moreover, numerical and experimental studies show that is possible to obtain large jet of nanoparticles depending on the geometry of the lens (see fig. 1). We explored this possibility to make large and homogenous films of nanoparticles on a substrate and first samples are composed of gold and silicon nanoparticles. Many applications are already considered for this type of coating: photovoltaic, aesthetic coating for luxury industry, hard covering for tools or self-healing films.



[Fig. 1] Simulation and the corresponding sample of thin (A) and large (B) jet of nanoparticles and SEM of gold nanoparticles embedded in silica (C).

References:

- [1] FR02630418, O. Sublemontier, X. Paquez, Y. Leconte, *Dispositif de synthèse d'un matériau composite nanostructuré et procédé associé*, 2011.
- [2] FR1257770, O. Sublemontier, H. Kintz et Y. Leconte, *Procédé de synthèse d'un matériau composite nanostructuré et dispositif de mise en œuvre associé*, 2012.
- [3] Zhang, X.F. et al., *Aerosol Science and Technology* 38, 619 (2004)

Study of magnetostriction for non-oriented and textured Fe-27%Co with a correlation of texture and microstructure

M. Savary^{1, 2}, A.-L. Helbert¹, T. Baudin¹, O. Hubert², F. Brisset¹, T. Waeckerlé³ and R. Battonnet³

¹ICMMO, UMR CNRS 8182, Université Paris-Sud, Orsay, France; ²LMT-Cachan, Cachan, France; ³APERAM, Imphy, France
maxime.savary@u-psud.fr

The reduction of audible noise generated by cores for power transformers has been required due to environmental worry. In particular, airline companies require a drastic noise decrease (lower than 55 dB) in the cockpits. One reason of the noise generated is the appearance of a large magnetostriction (strain induced by a magnetic field) of Fe-27%Co sheets in the transformers. This study is then focused on this specific alloy produced by APERAM and more precisely on two samples with different thermomechanical treatments. One presents a large magnetostriction and the other one a low magnetostriction (figure 1) at 1,5T denoted $\Delta\lambda$.

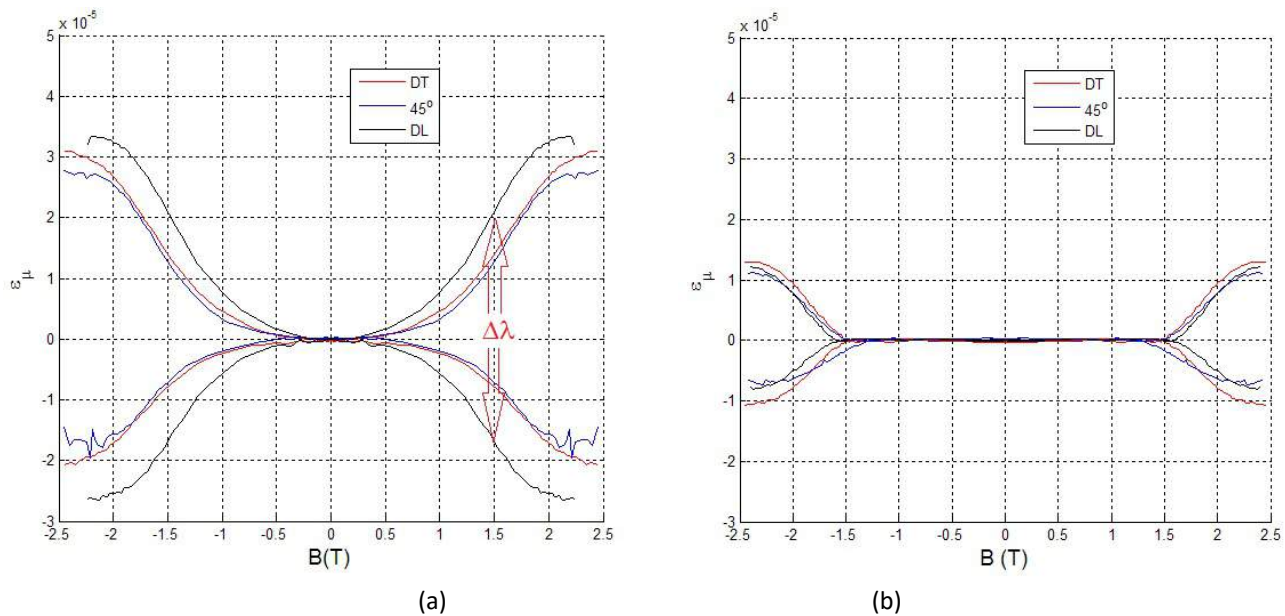


Figure 1: Fe-27%Co with (a) a large and (b) a low magnetostriction

This magnetic property was correlated to the microstructural parameters (grain size, crystallographic orientations, recrystallized fraction, ...) determined by EBSD (figure 2) and X-ray diffraction.

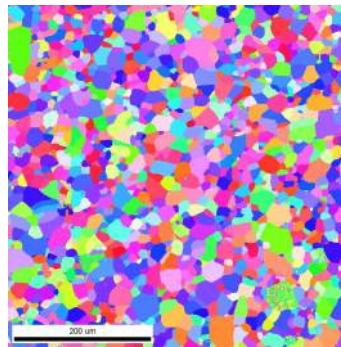


Figure 2: Example of microstructure characterized by EBSD

The first results obtained during the master training period showed that this magnetostriction does not depend on neither the grain size nor the texture. During the PhD work, other metallurgical features will be studied in order to explain the magnetostriction sensibility as a function of elaboration process parameters.

CO₂ activation by Sm^{II} complexes: from single ion complexes to larger assemblies

Mathieu Xémard¹, Augustin Braun¹, Carine Clavaguéra¹ et Grégory Nocton¹

¹ *Laboratoire de Chimie Moléculaire (UMR 9168)*
CNRS, Université Paris-Saclay, Ecole Polytechnique, Palaiseau, France
mathieu.xemard@polytechnique.edu

CO₂ activation is the first step needed to be able to use CO₂ as a brick in synthesis. The main difficulties stay in activating the strong C=O bond, this can only be achieved by strongly reducing agents. Thanks to their low redox potential, low-valent f elements such as Sm^{II} (-1.55 V against the standard hydrogen electrode for Sm^{II}/Sm^{III}) can react with CO₂. The few examples found in the literature mainly focus on the influence of steric effects on the products obtained from the reaction of CO₂ with Ln^{II}: a strongly sterically hindered porphyrin complex of Sm^{II} reacts with CO₂ yielding the [{Porph-Sm}₂(μ-η²:η¹-O₂CO)]¹ whereas the less hindered Cp^{*}₂Sm precursor gives the [{Cp^{*}₂Sm}₂(μ-η²:η²-O₂CCO₂)] oxalate bridged bimetallic compound.²

We have studied the reactivity of different Sm^{II} precursors with CO₂ to better understand the factors leading the reactivity of divalent lanthanides with small molecules. Cp[†]₂Sm and Cp[‡]₂Sm are oxidized by CO₂ yielding bridging carbonates (respectively [{Cp[†]₂Sm}₂(μ-η¹:η²-OCO₂)] and [{Cp[‡]₂Sm}₂(μ-η¹:η²-OCO₂)]). Moreover, since the computed mechanism may involve oxo intermediates³, attempts to prepare oxo compounds by reactivity of precursors with N₂O were tried. Unfortunately, the obtained complexes have not been characterized yet. Other reactivity tests on CO₂ with Sm(OTf)₂ have been achieved leading to different outcomes (either no reactivity or the formation of a tetrametallic carbonate-bridged Sm^{III} complex represented in Figure 1) depending on the condition of the reaction. Further investigations are currently performed to understand the origin of the varying outcomes of this reaction.

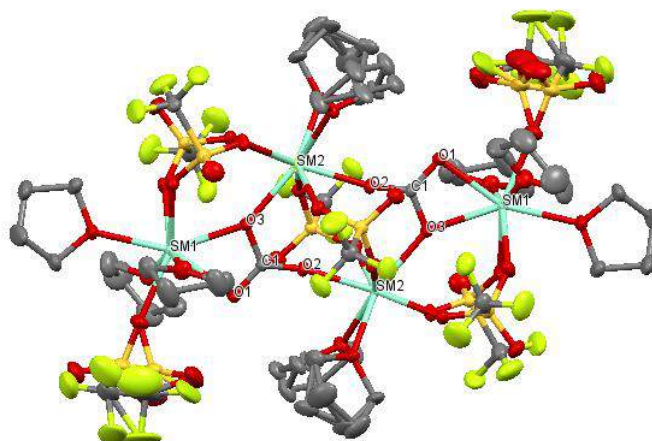


Fig.1: Tetrameric product of the reaction of CO₂ with Sm(OTf)₂ in thf

[1] N.W. Davies, A.S.P. Frey, M.G. Gardiner, J. Wang, Chem. Commun., **2006**, 4853.

[2] W.J. Evans, C.A. Seibel, J.W. Ziller, Inorg. Chem., **1998**, 37, 770.

[3] L. Castro, S. Labouille, D.R. Kindra, J.W. Ziller, F. Nief, W.J. Evans, L. Maron, Chem. Eur. J., **2012**, 18, 7886.

Liste des Participants

NOM	PRENOM	EMAIL
Abadie	Sacha	sacha.abadie@gmail.com
Aboud	Nacéra	nacera.aboud@u-psud.fr
Adler	Pauline	pauline.adler@u-psud.fr
Ahmad	Lama	lama.ahmad@u-psud.fr
Al Cheikh	Joumada	joumada-cheikh@hotmail.com
Alcaraz	Christian	christian.alcaraz@u-psud.fr
Alezra	Valérie	Valerie.alezra@u-psud.fr
Aloui	Ghada	ghada.aloui@u-psud.fr
Amin	Alexandre	alexandre.amin@aphp.fr
André	Eric	eric.andre@u-psud.fr
Antuch Cubillas	Manuel	manuel.antuch-cubillas@u-psud.fr
Araya-Farias	Monica	monica.araya-farias@u-psud.fr
Assi	Hala	hala.assi@uvsq.fr
Auffrant	Audrey	audrey.auffrant@polytechnique.edu
Aureau	Damien	damien.aureau@uvsq.fr
Ayingone Mezui	Charyle Simostina	charyle.ayingone-mezui@u-psud.fr
Azazna	Djamil	djamille.azazna@cea.fr
Baciou	Laura	laura.baciou@u-psud.fr
Baladi	Tom	tom.baladi@curie.fr
Barbier	Vincent	vincent.barbier@uvsq.fr
Baron	Aurélié	aurelie.baron@cnrs.fr
Bataille	Jeanne	jeanne.bataille@u-psud.fr
Baudin	Thierry	thierry.baudin@u-psud.fr
Becher	François	Francois.BECHER@cea.fr
Berardet	Corentin	corentin.berardet@u-psud.fr
Beretta	Margaux	margaux.beretta@cnrs.fr
Bernad	Sophie	sophie.bernad@u-psud.fr
Bernard	Sabrina	sabrina.bernard@etu.chimie-paristech.fr
Berthelot	Nathan	nathan.berthelot@cnrs.fr
BERTHET	Patrick	patrick.berthet@u-psud.fr
Berthet	Jean-Claude	jean-claude.berthet@cea.fr
Betzer	Jean-François	jean-francois.betzer@cnrs.fr
Bezzenine	Sophie	sophie.bezzenine@u-psud.fr
Bohn	Antoine	antoine.bohn@gmail.com
Bolsa Ferruz	Marta	marta.bolsa-ferruz@u-psud.fr
Bossoh	Amoassi Martin	amoassi-martin.bossoh@u-psud.fr
Bouchardy	Lucie	lucie.bouchardy@cnrs.fr
Bouchonnet	Stéphane	stephane.bouchonnet@polytechnique.edu
Boudjemaa	Rym	rym.boudjemaa@u-psud.fr

Boufroua	Hamza	boufrouahamza@gmail.com
Boulmier	Amandine	boulmiera@yahoo.fr
Bounoua	Dalila	dalila.bounoua@u-psud.fr
Bour	Christophe	christophe.bour@u-psud.fr
Bourahima	Fazati	bourahimafazati@yahoo.fr
Bourcier	Sophie	sophie.bourcier@polytechnique.edu
Bournaud	Chloée	chloee.bournaud@u-psud.fr
Bourne-Branchu	Yann	yann.bourne-branchu@polytechnique.edu
Boyer	François-Didier	francois-didier.boyer@cnrs.fr
Brenner	Valérie	valerie.brenner@cea.fr
Buchmann	William	william.buchmann@univ-evry.fr
Cacheux	Fanny	fanny.cacheux@hotmail.fr
Cadot	Emmanuel	emmanuel.cadot@uvsq.fr
Cahier	Benjamin	benjamin.cahier@u-psud.fr
Cai	Yingxiao	yingxiao.cai@polytechnique.edu
Caillé	Fabien	bertrand.kuhnast@cea.fr
Cailliez	Fabien	fabien.cailliez@u-psud.fr
Campagne	Rémy	remy.campagne@u-psud.fr
Cantat	Thibault	Thibault.Cantat@cea.fr
Cao	Jing	jing.cao@u-psud.fr
Cariou	Kevin	kevin.cariou@cnrs.fr
Carlino	Romain	romain.carlino@u-psud.fr
Carvalho	Luisa	luisa_carvalho@hotmail.fr
Catala	Laure	laure.catala@u-psud.fr
Chauvier	Clément	clement.chauvier@cea.fr
Choumane	Rana	rana.choumane@gmail.com
Clavaguera	Carine	carine.clavaguera@polytechnique.edu
Clavel	Damien	damien.clavel@gmail.com
Clavier	Germain	germain.clavier@u-psud.fr
Clément	Marie	marie.clement@hotmail.com
Colbeau-Justin	Christophe	christophe.colbeau-justin@u-psud.fr
Coletta	Cecilia	cecilia.coletta@u-psud.fr
Coradin	Thibault	thibaud.coradin@upmc.fr
Corbin	Mathilde	mathilde.corbin@cnrs.fr
Crosnier de Lassichere	Cédric	cedric.crosnier-de-lassichere@u-psud.fr
Cui	Zhenpeng	zhenpeng.cui@u-psud.fr
Dadi	Hala	haladadi1@gmail.com
Dan	Chengyi	chengyi.dan@u-psud.fr
de la Lande	Aurélien	aurelien.de-la-lande@u-psud.fr
De Vaugelade	Segolène	segolene.dvdb@gmail.com
Decuypere	Elodie	el.decuypere@gmail.com
Dedecker	Kévin	dedecker.kevin@hotmail.fr
Deo	Claire	claire.deo@ens-cachan.fr
Djuidje Dzumgam	Josiane Christelle	josiane.djuidje-dzumgam@u-psud.fr
Doerflinger	Anaëlle	anaelle.doerflinger@u-psud.fr
Dognon	Jean-Pierre	jean-pierre.dognon@cea.fr
Dolbecq	Anne	anne.dolbecq@uvsq.fr

Dollé	Frédéric	frederic.dolle@cea.fr
Doris	Eric	eric.doris@cea.fr
Dorizon	Hélène	helene.dorizon@u-psud.fr
Dubois	Joëlle	joelle.dubois@cnrs.fr
Ducloiset	Clémence	clemence.ducloiset@u-psud.fr
Dumez	Jean-Nicolas	jeannicolas.dumez@cnrs.fr
Dumoulin	Audrey	audrey.dumoulin@cnrs.fr
El khatib	Fatima	fatima.el-khatib@u-psud.fr
El-Demerdash	Ahmed	ahmed.el-demerdash@cnrs.fr
Esgulian	Mathieu	mathieu.esgulian@u-psud.fr
Essaid	Donia	donia.essaid@u-psud.fr
Faye	Mbaye	mbaye.faye@synchrotron-soleil.fr
Feron	Damien	Damien.FERON@cea.fr
Fétiveau	Lucile	l.fetiveau@live.fr
Floquet	Sébastien	sebastien.floquet@uvsq.fr
Floresyona	Dita	dita.floresyona@u-psud.fr
Foucher	Damien	damien.foucher@uvsq.fr
Fourmois	Laura	laura.fourmois@u-psud.fr
Frison	Gilles	gilles.frison@polytechnique.edu
Fuchs	Alain	alain.fuchs@cnrs-dir.fr
Gaigeot	Marie-Pierre	mgaigeot@univ-evry.fr
Gandon	Vincent	vincent.gandon@u-psud.fr
Gao	Longhui	jerrygao0721@gmail.com
Gao	Bo	gabrielovemo@gmail.com
Gaucher	Anne	anne.gaucher@uvsq.fr
Gelis	Coralie	coralie.gelis@cnrs.fr
Giardinetti	Maxime	Maxime.giardinetti@uvsq.fr
Gloaguen	Eric	eric.gloaguen@cea.fr
Gosmini	Corinne	corinne.gosmini@polytechnique.edu
Granzhan	Anton	anton.granzhan@curie.fr
Grayfer	Tatyana	tatyana.grayfer@cnrs.fr
Gref	Ruxandra	ruxandra.gref@u-psud.fr
Grelier	Gwendal	grelier.gwendal@hotmail.fr
Guerquin-Kern	Jean-Luc	Jean-Luc.Guerquin-Kern@curie.fr
Gustavsson	Thomas	thomas.gustavsson@cea.fr
Habka	Sana	SANA.HABKA@cea.fr
Hannedouche	Jérôme	jerome.hannedouche@u-psud.fr
Haouas	Mohamed	mohamed.haouas@uvsq.fr
Heck	Marie-Pierre	marie-pierre.heck@cea.fr
Helbert	Anne-Laure	anne-laure.helbert@u-psud.fr
Henrotte	Olivier	olivier.henrotte@u-psud.fr
Heron	Sylvie	sylvie.heron@u-psud.fr
Hicher	Patrick	patrick.hicher@u-psud.fr
Ivosev	Vladimir	vladimir.ivosev@u-psud.fr
Jaccoulet	Emmanuel	emmanuel.jaccoulet@u-psud.fr
Jaoul	Arnaud	arnaud.jaoul@polytechnique.edu
Jennes	Ivy	Ivy.jennes@tcichemicals.com

Jouclas	Rémy	remy.jouclas@icsn.cnrs-gif.fr
Junot	Christophe	Christophe.JUNOT@cea.fr
Kassir	Ahmad	ahmad.kassir@u-psud.fr
Katari	Madanakrishna	madanakrishna.katari@polytechnique.edu
Kemel	Kamilia	kamilia.kemel@u-psud.fr
Khoder	Rabih	rabih.khoder@outlook.fr
Kinani	Aziz	aziz.kinani@polytechnique.edu
Korri-Youssofi	Hafsa	hafsa.korri-youssofi@u-psud.fr
Kouklovsky	Cyrille	cyrille.kouklovsky@u-psud.fr
Kuhnast	Bertrand	bertrand.kuhnast@cea.fr
Laboureur	Laurent	Laurent.LABOUREUR@cnrs.fr
Lacombe	Sandrine	sandrine.lacombe@u-psud.fr
Lampre	Isabelle	isabelle.lampre@u-psud.fr
Landreau	Nina	nina.landreau@cea.fr
Landreau	Nina	Nina.LANDREAU@cea.fr
Lauvergnat	David	David.Lauvergnat@u-psud.fr
Lavie	Julien	julien.lavie@cea.fr
Le Goas	Marine	marine.le-goas@cea.fr
Lebee	Clément	clement.lebee@cnrs.fr
Leboeuf	David	david.leboeuf@u-psud.fr
Lefebvre	Joel	joel.lefebvre@curie.fr
Lepori	Clément	clement.lepori@u-psud.fr
Li	Xue	xue.li@u-psud.fr
Lopes	Allan	allan.lopes@u-psud.fr
Louis	Marine	marine.louis@ens-cachan.fr
Lu	Yunyu	yunyu.lu@u-psud.fr
Luna-Barron	Ana Laura	ana-laura.luna-barron@u-psud.fr
Ly	Jacques	Jacques.LY@cea.fr
Ma	Junjun	yunyu.lu@u-psud.fr
Macaluso	Veronica	veronica_089@hotmail.it
Maffei	Valentin	valentin.maffei@u-psud.fr
Magné	Valentin	valentin.magne@cnrs.fr
Mahe	Jerôme	jerome.mahe@univ-evry.fr
Maitre	Philippe	philippe.maitre@u-psud.fr
Malabirade	Antoine	antoine.malabirade@gmail.com
Mallah	Talal	talal.mallah@u-psud.fr
Mamad-Hemouch	Hajar	hajar.hemouch@univ-evry.fr
Mambrini	Antonin	antonin.membrini@u-psud.fr
Manceron	Laurent	laurent.manceron@synchrontron-soleil.fr
Mansour	Ali Taher	ali-taher.mansour@u-psud.fr
Marco	Sergio	sergio.marco@inserm.fr
Marichal	Laurent	Laurent.MARICHAL@cea.fr
Marin	Lucile	lucile.marin@u-psud.fr
Marinetti	Angela	angela.marinetti@cnrs.fr
Marque	Sylvain	sylvain.marque@uvsq.fr
Marques	Anne-Sophie	as.marques@etu.chimie-paristech.fr
Masson	Géraldine	geraldine.masson@cnrs.fr

Mathé	Jérôme	jerome.mathe@univ-evry.fr
Mathon	Marie-Hélène	marie-helene.mathon@cea.fr
Mathurin	Jérémie	jeremie.mathurin@u-psud.fr
Mayol	Ombeline	ombeline.mayol@gmail.com
Meallet-Renault	Rachel	rachel.meallet-renault@u-psud.fr
Mendes Marinho	Stéphanie	stephanie.mendes-marinho@u-psud.fr
Merabti	Karim	karim.merabti@u-psud.fr
Mestdagh	Hélène	helene.mestdagh@u-psud.fr
Mestdagh	Jean-Michel	jean-michel.mestdagh@cea.fr
Mirault	Anaïs	anais.mirault@u-psud.fr
Mitra	Sunandra	sunanda.mitra@u-psud.fr
Mock-Joubert	Maxime	maxime.mock-joubert@u-psud.fr
Mons	Michel	michel.mons@cea.fr
Monsigny	Louis	louis.monsigny@gmail.com
Morel	Elodie	emc.morel@curie.fr
Morin	Alan	alan.morin@univ-evry.fr
Moussawi	Mhamad Aly	mhamad-aly.moussawi@uvsq.fr
Moutiers	Gilles	gilles.moutiers@cea.fr
Mustieles Marín	Irene	irene.mustieles@polytechnique.edu
Nasr Allah	Tawfiq	tawfiq.nasr-allah@cea.fr
Nassoy	Fabien	nassoy.fabien@gmail.com
Ngo	Thi-Thuy-Duong	thi-thuy-duong.ngo@u-psud.fr
Nguyen	Dinh Vu	dinhvu.nguyen@cea.fr
Nicol	Edith	edith.nicol@polytechnique.edu
Nocton	Grégory	greg.nocton@polytechnique.edu
Norsikian	Stéphanie	stephanie.norsikian@cnrs.fr
Ottenwelter	Roxane	roxane.ottenwelter@cnrs.fr
Pacquentin	Wilfried	wilfried.pacquentin@cea.fr
Pancani	Elisabetta	elisabetta.pancani@u-psud.fr
Pantaine	Loïc	loic.pantaine@uvsq.fr
Paquirissamy	Aurélié	aurelie.paquirissamy@hotmail.fr
Pasquier	Hélène	helene.pasquier@u-psud.fr
Pellen	Marion	marion.pellen@hotmail.fr
Peneau	Augustin	augustin.peneau@cnrs.fr
Pensel	Anne	anne.pensel@univ-evry.fr
Perez	Vincent	vincent.perez@u-psud.fr
Perez Mellor	Ariel Francis	afperezmellor@gmail.com
Permyakova	Anastasia	nastyaMGU@gmail.com
Peulon	Sophie	sophie.peulon@univ-evry.fr
Pezzotti	Simone	simopezzotti@gmail.com
Pfeiffer-Laplaud	Morgane	morgane.pfeiffer@univ-evry.fr
Pham	Qui	quiphamxuan@gmail.com
Piana	Giulia	giulia.piana@u-psud.fr
Picot	Pierre	pierrepic77@hotmail.fr
Piguel	Sandrine	sandrine.piguel@curie.fr
Plougastel	Lucie	lucie.plougastel@cea.fr
Poisson	Lionel	lionel.poisson@cea.fr

Potier	Loui	louis.potier@laposte.net
Poumellec	Bertrand	Bertrand.Poumellec@u-psud.fr
Prache	Nolwenn	nolwenn.prache@u-psud.fr
Prim	Damien	damien.prim@uvsq.fr
Qi	Chenxiao	chenxiao.qi@outlook.com
Quinodoz	Pierre	pierre.quinodoz@uvsq.fr
Rabasso	Nicolas	nicolas.rabasso@u-psud.fr
Ramiandrasoa	Florence	florence.ramiandrasoa@u-psud.fr
Rebois	Rolando	rolando.rebois@u-psud.fr
Remy	Charlotte	charlotte.remy@ens-cachan.fr
Rérat	Alice	alice.rerat@polytechnique.edu
Riomet	Margaux	margaux.riomet@cea.fr
Roch	Catherine	catherine.roch@uvsq.fr
Roche	Mélanie	melanie.roche@cea.fr
Rodrigues	Romain	romain.rodrigues@cnrs.fr
Roeder	Anja	Anja.Roeder@cea.fr
Roger	Philippe	philippe.roger@u-psud.fr
Roscol	Vaitea	vaitea.roscol@gmail.com
Rossich Molina	Estefania	esty5982@gmail.com
Rouschmeyer	Paul	paul.rouschmeyer@uvsq.fr
Rousseau	Youri	youri.rousseau@cea.fr
Rousseau	Bernard	bernard.rousseau@u-psud.fr
Ruel	Coralie	coralie.ruel@orange.fr
Ruello	Corinne	corinne.ruello@u-psud.fr
Rus	Yahdi Bin	yahdibinrus24@gmail.com
Saidi	Fadila	fadila.saidi@uvsq.fr
Sala	Léo Albert	leo-albert.sala@u-psud.fr
Salado Leza	Daniela Edith	daniela.salado-leza@u-psud.fr
Salmon	Laurent	laurent.salmon@u-psud.fr
Salomon	William	william.salomon@uvsq.fr
Salpin	Jean-Yves	jean-yves.salpin@univ-evry.fr
Salzano	Giuseppina	giuseppina.salzano@u-psud.fr
Sarhid	Iyad	iyad.sarhid@u-psud.fr
Sautet	Philippe	Philippe.Sautet@ens-lyon.fr
Savary	Maxime	maxime.savary@u-psud.fr
Sayet	Guillaume	guillaume.sayet@u-psud.fr
Schulz	Emmanuelle	emmanuelle.schulz@u-psud.fr
Semerok	Alexandre	alexandre.semerok@cea.fr
Shafizadeh	Niloufar	niloufar.shafizadeh@u-psud.fr
Sircoglou	Marie	marie.sircoglou@u-psud.fr
Smadja	Claire	claire.smadja@u-psud.fr
Sollogoub	Matthieu	matthieu.sollogoub@upmc.fr
Specklin	Simon	sspecklin@gmail.com
Spezia	Riccardo	riccardo.spezia@univ-evry.fr
Taran	Frédéric	frederic.taran@cea.fr
Taverna	Myriam	myriam.taverna@u-psud.fr
Terzic	Vida	vida.terzic@cnrs.fr

Thaunay	Florian	florian.thaunay@polytechnique.edu
Thiery	Guillaume	guillaume.thiery@u-psud.fr
Thill	Antoine	antoine.thill@cea.fr
Thual	Marc-Antoine	marc-antoine.thual@cea.fr
Tian	Jing	tianjing1217@qq.com
Touboul	David	David.Touboul@cnrs.fr
Tran	Clarisse	kim.c.tran@orange.fr
Urban	Dominique	dominique.urban@u-psud.fr
Vayer	Marie	marie.vayer@u-psud.fr
Verdière	Jérémy	jeremy.verdiere@u-psud.fr
Verdin	Baptiste	baptiste.verdin@gmail.com
Verstraete	Kévin	kevin.verstraete@u-psud.fr
Villagra	Angel Eduardo	angel.villagra@u-psud.fr
Viodé	Arthur	arthur.viode@gmail.com
Voituriez	Arnaud	arnaud.voituriez@cnrs.fr
Wan	Yang	yang.wan@u-psud.fr
Wang	Xinyang	Xin-yang.wang@polytechnique.edu
Wang	Yaqiong	wangyaqiong110@gmail.com
Weisslocker	Marine	marine.weisslocker@hotmail.fr
Wu	Zhiyong	Zhi-Yong.WU@cnrs.fr
Wu	Xiaojing	xiaojing.wu@u-psud.fr
Xemard	Mathieu	mathieu.xemard@polytechnique.edu
Xolin	Amandine	amandine.xolin@sfr.fr
Yassar	Abderrahim	abderrahim.yassar@polytechnique.edu
Zehnacker	Anne	anne.zehnacker-rentien@u-psud.fr
Zhang	Yufeng	yufeng.zhang@u-psud.fr
Zidelmal	Nacim	nacim.zidelmal@u-psud.fr
Zucchi	Gaël	gael.zucchi@polytechnique.edu