

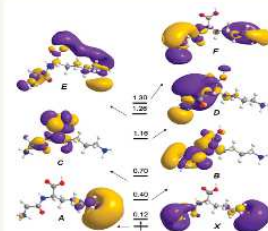
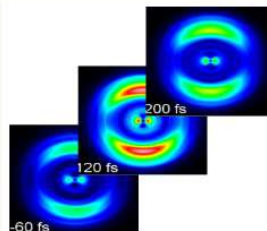
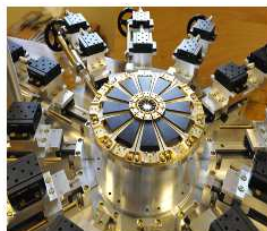
# Journée scientifique CPPS

Orsay, 24 Juin 2016

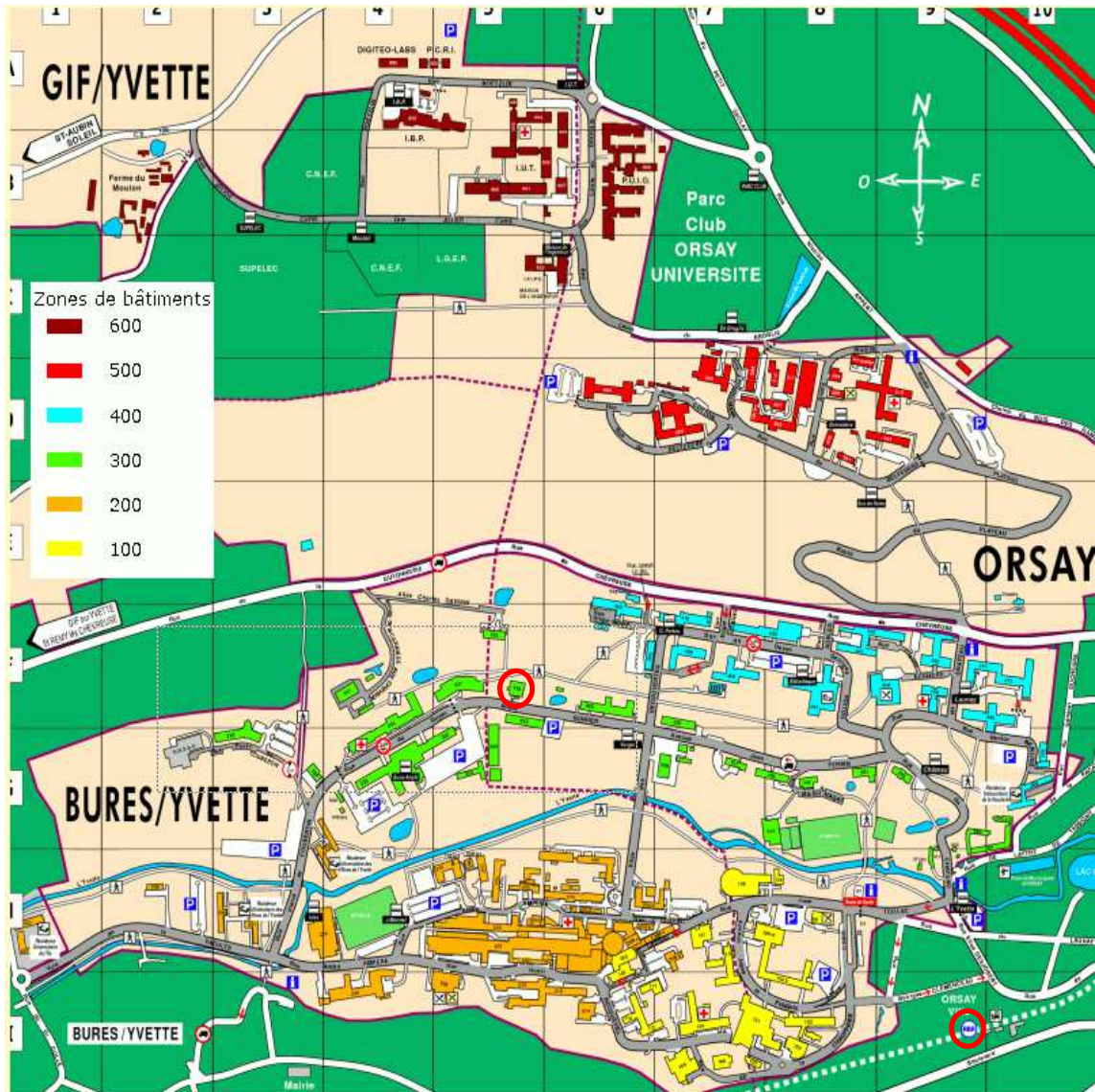
Bâtiment des colloques (338) – Faculté des Sciences, Université Paris-Sud

L'objectif est de faire un tour d'horizon des résultats scientifiques récents et des projets [issus des différentes thématiques de CPPS] en chimie-physique au niveau de Paris-Saclay.

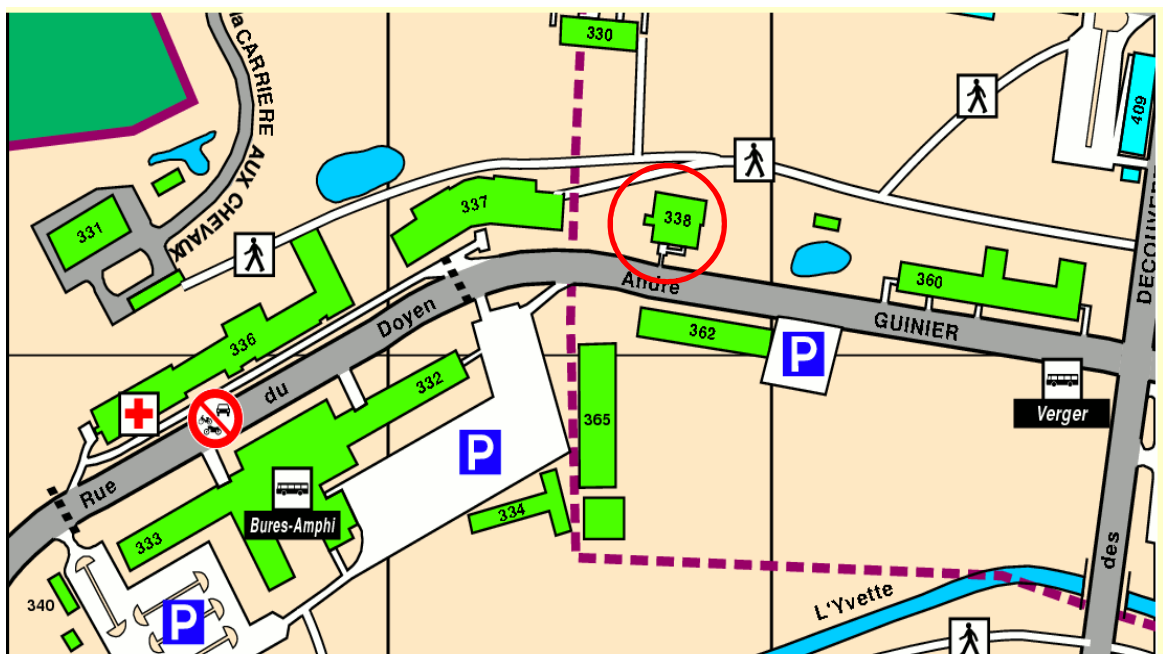
Nous souhaitons que cette Journée Scientifique, gratuite et ouverte à tous, soit un lieu convivial et de discussion entre laboratoires, entre étudiants et chercheurs confirmés, etc.



Bâtiment des colloques, bat. 338, Faculté des Sciences, Université Paris-Sud



RER B  
Gare  
d'Orsay



## Programme pour la Journée CPPS

24 juin 2016

Bâtiment des colloques, bât. 338, Faculté des Sciences, Université Paris-Sud

9h00-9h15	<i>Introduction</i>		
<i>Modérateur</i>	<i>Michel Mons</i>		
9h15-9h40	<b>Jean-Pierre Dognon</b>	NIMBE	Compréhension des interactions « Host-Guest » par RMN du <sup>129</sup> Xe et chimie théorique
9h40-9h55	<b>Allan Lopes</b>	LCP	Réactivité contrôlée de cations et d'anions
9h55-10h10	<b>Salomé Poyer</b>	LAMBE	Caractérisation structurale d'analogues de naphthothiophène par spectrométrie de masse et mobilité ionique
10h10-10h25	<b>Yayang Tian</b>	PPSM/ISMO	BODIPY-based fluorescent LbL self-assembled films for bacterial detection
10h25-11h00	<i>Pause</i>		
<i>Modératrice</i>	<i>Marie Erard</i>		
11h00-11h45	<b>Philippe Dugourd</b>	ILM/Lyon	Biologie structurale en phase gazeuse : Mobilité ionique et FRET
11h45-12h00	<b>Eva Grinerval</b>	NIMBE	Textiles techniques : quelles méthodes de caractérisation pertinentes pour l'industrie ?
12h00-12h15	<b>Nolwenn Prache</b>	Lip(Sys) <sup>2</sup>	Solvants alternatifs pour l'analyse de lipides par chromatographie liquide en phase normale
12h15-12h30	<b>Fabien Piguet</b>	LAMBE	Nanopore-based single-molecule mass spectrometry
12h30-14h00	<i>Repas/Posters</i>		
<i>Modérateur</i>	<i>Riccardo Spezia</i>		
14h00-14h25	<b>Pierre Carcabal</b>	ISMO	Conformation de glycoconjugués et glycomimiques en phase gazeuse
14h25-14h40	<b>Florian Thunay</b>	LCM	Modélisation de la spectroscopie infrarouge d'ions en phase gazeuse par dynamique moléculaire polarisable
14h40-15h05	<b>Akos Banyasz</b>	LIDYL	Effet de la méthylation de cytosine sur les processus photo-induits dans l'ADN
15h05-15h20	<b>Aifan Alata</b>	ISMO	Exotic Protonated Species Produced by UV-Induced Photofragmentation : Protonated Cinchonidine
15h20-15h50	<i>Pause</i>		
<i>Modératrice</i>	<i>Rachel Meallet- Renault</i>		
15h50-16h15	<b>Emilie Brun</b>	LCP	Nanoparticules pour la radiothérapie : de la chimie physique à la biologie cellulaire
16h15-16h30	<b>Etienne Barrez</b>	PPSM	Etude des processus photophysiques de molécules et nanoparticules fluorescentes et photochromes
16h30-16h55	<b>Niloufar Shafizadeh</b>	ISMO	Des expériences modèles en phase gazeuse pour la compréhension du mécanisme d'association et de dissociation du dioxygène sur les hémoprotéines
16h55-17h10	<b>Chloé Dindault</b>	LPICM	Ingénierie de solvants et étude des transporteurs de charges dans les cellules perovskites

## Affiches

Clémence ALLAIN	PPSM	Luminescent MOFs based on tetrazine: synthesis and photophysical properties
Lionel AMIAUD	ISMO	Réactivité induite par électrons de basse énergie : l'énergie compte
Nicolas BOURG	ISMO	3D nanometer podosomes' architecture revealed by super-localization microscopy
Fabien CAILLIEZ	LCP	Theoretical study of electron transfers in plant cryptochrome and (6,4)-photolyase
Wutharath CHIN	ISMO	Nonlinear vibrational spectroscopy in the condensed phase
Marie ERARD	LCP	Les interactions dans le complexe NADPH oxydase des phagocytes vues par microscopie de fluorescence quantitative.
Cyril FALVO	ISMO	A new interpretation of the meaning of the center of line slope from a two-dimensional infrared spectrum
Gilles FRISON	LCM	Signatures spectroscopiques IRMPD de complexes organométalliques réduits
Gaël GIRAUDON-COLAS	ISMO	Electrodeposition of polypyrenes with tunable hydrophobicity, water adhesion and fluorescence properties for anti-microbial adhesion and anti-biofilm applications
Sanaz KEYKHOSRAVI	Lip(Sys) <sup>2</sup>	Effect of fullerene on basophile related cell line
Joël LEMAIRE	LCP	Développement de spectromètres pour la détection de traces dans l'air et dans l'eau.
Aurélien LO	Lip(Sys) <sup>2</sup>	Oxydation de la tétrahydrobioptérine
Marine LOUIS	PPSM	Synthèse et Études Photophysiques de Matériaux Moléculaires Méchanofluorochromes
Valentin MAFFEIS	LIDYL	Caractérisation par la spectroscopie de fluorescence résolue en temps de colorants donneur-accepteur pour la photosensibilisation de semiconducteur de type-p
Ephriem MENGESHA	LIDYL	Infrared spectroscopy of acetylene-raregas complexes in He-nanodroplet
Edith NICOL	LCM	Environmental analysis of fungicides phototransformation products : laboratory modeling versus real samples.
Ariel Francis PEREZ MELLOR	ISMO	Bi-Cromophoric chiral peptides studied by conformation-sensitive vibrational spectroscopy
Jonathan PIARD	PPSM	Photochromism: de la recherche à l'enseignement
Anja RÖDER	LIDYL	Dynamique du radicale de benzyle à l'échelle femtoseconde
Cécile SICARD-ROSELLI	LCP	Domages aux protéines induits par le stress oxydant
Olivier SUBLEMONTIER	NIMBE	Analyse de l'extrême surface de nanoobjets isolés par XPS
Clarisse TRAN	NIMBE	Polymères hybrides organiques-inorganiques fonctionnalisés pour le relargage contrôlé de composés organiques volatils : application à la production de matériaux standards émissifs
Thibaut VERY	LIDYL	Simulation de propriétés photophysiques de peptides modèles

## Understanding a Host-Guest Model System through $^{129}\text{Xe}$ NMR Experiments and Theoretical Chemistry

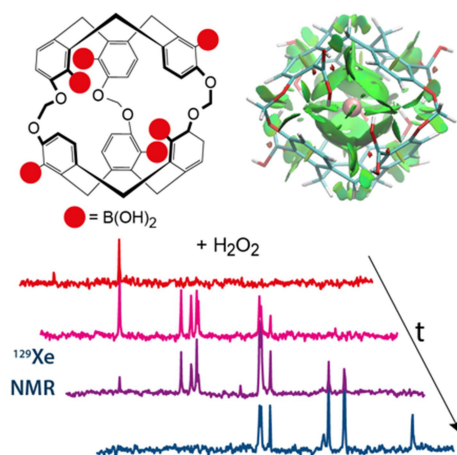
J.-P. Dognon<sup>a</sup>, E. Dubost<sup>b</sup>, B. Rousseau<sup>b</sup>, G. Milanole<sup>b</sup>, C. Dugave<sup>b</sup>, Y. Boulard<sup>c</sup>, E. Léonce<sup>c</sup>, C. Boutin<sup>c</sup>, P. Berthault<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Chimie Moléculaire et de Catalyse pour l'Energie, DRF/IRAMIS/NIMBE, UMR3685 CEA/CNRS, CEA Saclay, 91191 Gif sur Yvette, France

<sup>b</sup> DRF/iBiTec-S/SCBM, CEA Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette, France

<sup>c</sup> Laboratoire Structure et Dynamique par Résonance Magnétique, DRF/IRAMIS/NIMBE, UMR3685 CEA/CNRS, CEA Saclay, 91191 Gif sur Yvette, France

Understanding the nature of host-guest interaction in supramolecular complexes involving heavy atoms is a difficult task. Described here is a robust simulation method applied on complexes between xenon and a cryptophane family.<sup>1</sup> The chemical shift of xenon caged in a  $\text{H}_2\text{O}_2$  probe modeled using quantum chemistry with complementary orbital, topological and energy decomposition analyses<sup>2</sup> is in excellent agreement with this observed on hyperpolarized  $^{129}\text{Xe}$  NMR spectra.



This approach can be extended to other van der Waals complexes involving heavy atoms.

### References:

1. Dubost E., Dognon J.-P., Rousseau B., Milanole G., Dugave C., Boulard Y., Léonce E., Boutin C., and Berthault P., *Angew. Chem.-Int. Edit.*, 53, 9837–9840 (2014)
2. Dognon J.-P., *Coord. Chem. Rev.*, 266–267, 110–122, (2014)

### Acknowledgement:

Support from the French Ministry of Research (project ANR-12-BSV5-0003) and from the Fondation pour la Recherche Médicale (project DCM20111223065) is acknowledged.

# Réactivité contrôlée de cations et d'anions

A. Lopes<sup>1</sup>, C. Romanzin<sup>1,2</sup>, E. Louarn<sup>1</sup>, J. Lemaire<sup>1</sup>, B. Cunha de Miranda<sup>1,3</sup>, C. Alcaraz<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>LCP, UMR8000 CNRS - Université Paris-Sud et Paris-Saclay, Orsay - France

<sup>2</sup>Synchrotron SOLEIL, L'Orme des merisiers, St Aubin, France

<sup>3</sup>LCPMR, UMR7614 CNRS - Université Pierre et Marie Curie, Paris - France

Une des manières de caractériser une réaction est de mesurer sa section efficace absolue tout en contrôlant l'énergie des réactifs (excitation vibrationnelle ou électronique et/ou énergie de collision) et l'énergie cinétique des produits (en mesurant leur distribution de vitesse). C'est ce que nous avons développé au LCP à Orsay sur le montage expérimental CERISES [1] basé sur des guides d'ions octopolaires et filtres de masse quadripolaires radio-fréquence pour des réactions de cations ou d'anions qui, en plus de l'aspect dynamique réactionnelle, ont une importance pour la modélisation de milieux complexes comme les ionosphères planétaires, le milieu interstellaire ou les plasmas.

Dans le cas des ions positifs, l'excitation des cations réactants peut être contrôlée sur la ligne DESIRS du synchrotron SOLEIL par photoionisation VUV et par des techniques de coïncidences photoélectron-photoion [1,2]. Des études de réactivité des cations méthyle excités vibrationnellement ( $\text{CH}_3^{+*}$ ) avec de petits hydrocarbures saturés et insaturés ont été faites, dans lesquelles il est nécessaire de produire au préalable les radicaux  $\text{CH}_3$  *in situ*. A cette fin, le développement d'un jet supersonique a été réalisé sur le montage CERISES associé à une source de radicaux de type pyrolyse [2]. Grâce à ce jet, l'étude de la réactivité de cations  $\text{R}^+$  (où  $\text{R}^\bullet$  est un radical) mais aussi d'agrégats ioniques  $\text{M}_n^+$  en fonction de leur excitation est maintenant possible sur CERISES. D'autres sources de radicaux sont envisagées comme un réacteur à écoulement récemment adapté à SOLEIL sur l'expérience SAPHIRS par J.-C. Loison *et al* [3] et que nous avons utilisé récemment pour produire simultanément les radicaux  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$  et  $\text{C}$  dont nous avons étudié la photoionisation VUV en collaboration avec B. Gans de l'ISMO [4].

Le montage CERISES a également été modifié pour étudier la réactivité des anions qui sont produits par attachement dissociatif, comme  $\text{CN}^-$  ou  $\text{C}_3\text{N}^-$  à partir des précurseurs  $\text{BrCN}$  ou  $\text{BrC}_3\text{N}$ . Dans ce cas, nous contrôlons seulement l'énergie de collision des réactifs en fonction de laquelle nous mesurons les sections efficaces absolues de réaction, par exemple pour les trois produits principaux de la réaction  $\text{C}_3\text{N}^- + \text{C}_2\text{H}_2$  [5]. Par ailleurs, nous avons aussi mesuré au LCP les constantes de vitesse des réactions de  $\text{CN}^-$  et  $\text{C}_3\text{N}^-$  avec  $\text{HC}_3\text{N}$  sur le dispositif MICRA de type FT-ICR de J. Lemaire et E. Louarn [6].

## Remerciements

Nous remercions F. Da Costa, H. Bauduin et R. Herren (LCP), J.F. Gil et B. Kanoute (SOLEIL) pour leur aide technique et le RTRA « Triangle de la Physique » (projets RADICAUX, NOSTADYNE et GIN), SOLEIL et le Programme National de Planétologie (PNP) pour leur soutien financier. Des collaborations sont menées sur ces études avec J. Zabka, M. Polasek et I. Zymak (J. Heyrovsky Institute, Prague), A. Cernuto et D. Ascenzi (Université de Trento) et J.-C. Guillemin (ENSC Rennes).

## Références

- [1] B. K. Cunha de Miranda, C. Romanzin, S. Chefdeville, V. Vuitton, J. Žabka, M. Polášek, and C. Alcaraz, *J. Phys. Chem. A* **119**(23), 6082-6098 (2015) ; [2] B. K. Cunha de Miranda, C. Alcaraz, M. Elhanine, B. Noller, P. Hemberger, I. Fischer, G. Garcia, H. Soldi-Lose, B. Gans, L. A. Vieira Mendes, S. Boyé-Péronne, S. Douin, J. Zabka, and P. Botschwina, *J. Phys. Chem. A* **114**(14), 4818-4830 (2010) ; [3] G. A. Garcia, X. Tang, J.-F. Gil, L. Nahon, M. Ward, S. Batut, C. Fittschen, C. A. Taatjes, D. L. Osborn, and J.-C. Loison, *J. Chem. Phys.* **142**(16), 164201 (2015) ; [4] B. Gans, F. Holzmeier, J. Krüger, C. Falvo, A. Röder, A. Lopes, G. A. Garcia-Macias, C. Fittschen, J.-C. Loison, and C. Alcaraz, *J. Chem. Phys.* **144**(20), 204307 (2016) ; [5] C. F. Lindén, C. Alcaraz, D. Ascenzi, J.-C. Guillemin, L. Koch, A. Lopes, M. Polášek, C. Romanzin, J. Žabka, I. Zymak, and W. D. Geppert, Accepted in *J. Phys. Chem. A* (2016), DOI: 10.1021/acs.jpca.6b01746 ; [6] C. Romanzin, E. Louarn, J. Lemaire, J. Žabka, M. Polášek, J.-C. Guillemin, and C. Alcaraz, *Icarus* **268**, 242-252 (2016)

# Caractérisation structurale d'analogues de naphthothiophène par spectrométrie de masse et mobilité ionique

Salomé Poyer,<sup>1</sup> Hamza Boufroua,<sup>2</sup> Cécile Huin,<sup>1</sup> Anne Gaucher,<sup>2</sup> Damien Prim,<sup>2</sup>  
Jean-Yves Salpin<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Université d'Evry Val d'Essonne – Laboratoire d'Analyse et Modélisation pour la Biologie et l'Environnement (LAMBE), CNRS UMR 8587, Evry, France

<sup>2</sup> Université de Versailles-St-Quentin-en-Yvelines, ILV, UMR CNRS 8180, 45 Avenue des États-Unis, 78035 Versailles Cedex, France

La perturbation de l'homéostasie bactérienne *via* l'utilisation de molécules synthétiques mimant les propriétés des canaux ioniques est envisagée comme potentiel antibactérien. Des molécules à topologie hélicoïdales élaborées à partir d'un socle naphthothiophène se sont avérées être des candidats capables de s'insérer dans des bicouches lipidiques et de mimer les propriétés des canaux ioniques naturels. Des expériences d'électrophysiologie ont permis de montrer l'insertion de ces molécules au sein d'une membrane lipidique modèle permettant ainsi le transport à travers la bicouche des ions  $K^+$  et/ou  $Cl^-$ .

L'objectif de cette étude est d'aboutir à l'identification et la caractérisation des interactions à l'œuvre entre les ions  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$  et  $Cl^-$  et les molécules d'intérêts permettant la structuration du canal ionique synthétique. Afin de caractériser de façon structurale ces différents composés hélicoïdaux, analogues de naphthothiophène, la spectrométrie de masse s'avère être une technique d'analyse de choix.

En effet, les sites d'interactions hélicène/cation peuvent être mis en évidence à l'aide d'analyses de spectrométrie de masse en tandem (MS/MS). De plus, le nombre de composés hélicoïdaux capables de se lier à un cation peut-être déterminé, et l'espèce la plus stable identifiée.

Des analyses de spectrométrie de mobilité ionique, qui permettent la séparation des ions en phase gazeuse en fonction de leur forme et de leur charge, ont également été réalisées. Ces analyses permettent de caractériser la structure tridimensionnelle d'un ion en déterminant sa valeur de section efficace de collision. Toutes ces informations peuvent ainsi être corrélées à des structures optimisées par des calculs théoriques afin de déterminer la conformation adoptée par ces composés. Ces différentes expériences permettent ainsi de caractériser et d'évaluer la taille de l'espèce insérée dans la membrane lipidique en fonction du cation et de l'analogue étudié.

## BODIPY-based Fluorescent LbL Self-assembled Films for Bacterial Detection

Yayang TIAN,<sup>1,2</sup> Bianca Sclavi,<sup>3</sup> Gilles CLAVIER \*,<sup>1</sup> Rachel MEALLET-RENAULT \*,<sup>2</sup>

<sup>1</sup>PPSM, CNRS UMR 8531, ENS-Cachan, 61 av President Wilson, 94235 Cachan, France;

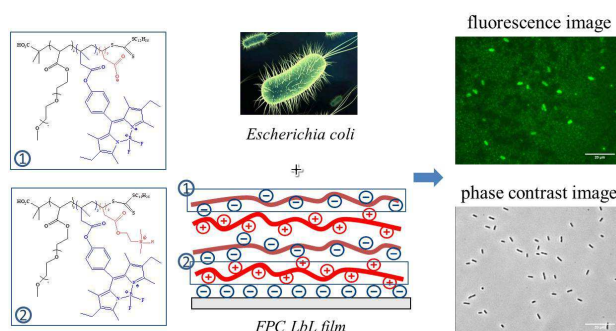
<sup>2</sup>ISMO, CNRS UMR 8214, Université Paris-Sud, Avenue Jean Perrin, 91405 Orsay, France;

<sup>3</sup>LBPA, CNRS UMR 8113, ENS-Cachan, 61 av President Wilson, 94235 Cachan, France

Keywords: BODIPY, Layer-by-Layer, Bacterial detection, Fluorescent polymer chains

Identifying bacterial contamination in the food industry or on medical instruments is an important issue in public safety. Developing rapid, sensitive, convenient and low cost methods to detect bacteria has thus attracted widespread attention. In our work, we designed new non-toxic and highly water-soluble Fluorescent random co-Polymer Chains (FPC) that consist of BODIPY, polyethylene glycol and DMAEA (or AA) monomers which are used as a fluorescent, hydrophilic and cationic (or anionic) units, respectively. Self-assembled layer-by-layer (LbL) films were prepared by alternatively depositing the two oppositely charged FPCs on glass or ITO by means of electrostatic attraction. The fluorescence intensity of FPC LbL films could be easily controlled by adjusting the number of deposition in the layer-by-layer process.

The photophysical and surface properties of FPC LbL films were characterized by steady-state UV-vis and fluorescence spectroscopy, AFM, confocal intensity and fluorescence lifetime imaging microscopy (FLIM). The maximal absorption and emission bands of FPC in LbL films were in the visible region. The average fluorescence lifetime of films was 3.3 ns. Furthermore, AFM and fluorescence images of FPC LbL films indicated that the film surface was not uniform. The FLIM showed that the average fluorescence lifetimes of different zones of film ranged from 4.9 to 0.7 ns, the shortest lifetime coming from aggregates. *E. coli* bacteria could be monitored using FPC LbL films effectively. In addition, the bacterial growth on film surfaces could also be observed. In conclusion, low cost FPC LbL films could be used for rapid, sensitive and convenient monitoring of *E. coli* bacteria.



**Fig. 1: Low cost FPC LbL films could detect *E. coli* bacteria fast and effectively.**

[1]. Y. Si, C. Gazon, G. Clavier, J. Rieger, J. Audibert, B. Sclavi, R. Méallet-Renault. *Biosensors and Bioelectronics*. **2016**, 75, 320-327.

[2]. R. Costa, J. Mano, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 3453-3479.

[3]. N. Boens, V. Leen, W. Dehaen, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 1130-1172.

[4]. Y. Xiang, S. Lu, S. Jiang, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 7291-7321.



## **Biologie structurale en phase gazeuse : Mobilité ionique et FRET**

Philippe Dugourd

*Institut Lumière Matière*  
*CNRS & Université Lyon 1*

Avec la possibilité de transférer en phase gazeuse des protéines et complexes protéiques qui retiennent leur structure native, on assiste à l'émergence de nouvelles techniques de biologie structurale. Ces nouvelles techniques couplées à la spectrométrie de masse seront brièvement décrites.

A Lyon, nous essayons de pousser le couplage de la spectroscopie optique avec la spectrométrie de masse au-delà des approches traditionnelles. Nous présenterons notamment des expériences de FRET (Förster resonant energy transfer) en phase gazeuse ainsi que le couplage de la mobilité ionique et de la spectroscopie optique. Les premiers résultats sur des peptides amyloïde beta et des complexes modèles seront discutés.

## **Textiles techniques : quelles méthodes de caractérisation pertinentes pour l'industrie ?**

Eva Grinerval <sup>a,b</sup>, Philippe Charton <sup>a,c</sup>, Sébastien Chatard <sup>b</sup>, Franck Tirard <sup>c</sup>, Thu-Hoa Tran-Thi <sup>a</sup>

(a) NIMBE, CEA, CNRS, Université Paris-Saclay, 91191 Gif sur Yvette Cedex, France; (b) EUROPROTECT France, 29 Avenue des Sources, 69009 Lyon ; (c) SAFRAN-SAGEM, 100 Avenue de Paris, 91300 Massy.

Les textiles techniques sont des textiles dont les performances techniques et les propriétés fonctionnelles prévalent sur les caractéristiques esthétiques ou décoratives. Ils sont utilisés dans des secteurs d'activités variés dont les Equipements de Protection Individuelle (EPI). Ceux-ci couvrent aussi bien les vêtements de travail que les vêtements d'intervention (pompiers, forces de l'ordre, armées). Les EPI sont évalués sur la base de normes qui fixent des méthodes d'essais et des exigences de performances. Ces normes concernent le vêtement (produit fini) et le textile utilisé pour la fabrication du vêtement. Les textiles techniques sont issus d'innovation portant aussi bien sur les matériaux (production des fibres, obtention des fils), les procédés de fabrication (réalisation, ennoblissement des textiles) que la conception des produits en eux-mêmes. Pour nos travaux de recherche, le procédé sol-gel a été mis à profit pour apporter une fonction hydrophobe/oléophobe aux textiles techniques. A partir d'exemples concrets réalisés au NIMBE, cette présentation mettra en parallèle les méthodes de caractérisation d'un laboratoire textile suivant les normes sur l'hydrophobie/oléophobie (colonne d'eau, spray test, oléofugation) et d'un laboratoire de recherche (angle de contact, aspect du revêtement par MEB et AFM, nature du revêtement par EDX et FTIR-ATR).

# Solvants alternatifs pour l'analyse de lipides par chromatographie liquide en phase normale

Nolwenn Prache<sup>1,2</sup>, Patrick Sassi<sup>2</sup>, Sonia Abreu<sup>1</sup>, Didier Thiébaud<sup>2</sup>, Pierre Chaminade<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup> UMR 8231 Chimie Biologie Innovation CNRS – ESPCI, LSABM, PSL Université, ESPCI Paris, Paris, France

Le développement du concept de chimie analytique « verte » représente l'une des préoccupations majeures du tout début du 21<sup>ème</sup> 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, Hexaméthylsiloxane) et au chloroforme (Méthoxycyclopentane, 2-méthyltétrahydrofurane et acétate d'isoamyle) ont montré que leur utilisation était compatible (en terme 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.

Title: Nanopore-based single-molecule mass spectrometry  
Author: Piguët, Fabien  
Affiliation: LAMBE UMR 8587 CNRS-UEVE-CEA-UCP

### Abstract

We study the interaction of macromolecules with an individual nanochannel (nanopore) at the single-molecule level. The presence of a macromolecule in the nanopore is detected as a partial and temporary blockade of the ionic current flowing through the nanopore. This technology is currently an active research field and has highly promising applications, such as fast and cheap single-molecule sequencing (DNA, proteins, polymers) and single-molecule mass spectrometry. Indeed it was shown a decade ago, in the particular case of poly(ethylene glycol) (PEG) polymers interacting with the biological nanopore of  $\alpha$ -hemolysin, that the different current blockade amplitudes caused by the different individual species present in a polydisperse polymer mixture could be used to construct a mass-spectrum-like histogram, allowing to distinguish between the different polymer species with a single-monomer resolution, and giving rise to the concept of nanopore-based single-molecule mass spectrometry (Np-SMMS). Since this proof-of-concept work, several research groups, including our team, have extended the range of applications of Np-SMMS. In this talk I shall first present the principle of nanopore detection in general, and of Np-SMMS in particular. Then I shall present the main results of Np-SMMS until today and future perspectives.

# SPECTROSCOPIE IR/UV DE CARBOHYDRATES NEUTRES: GLYCOCONJUGUES ET GLYCOMIMIQUES ISELES ET HYDRATES

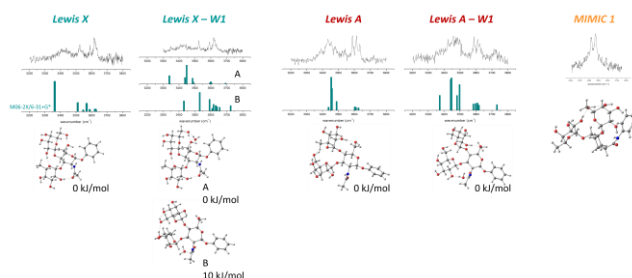
Pierre Çarçabal

Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay (ISMO), CNRS, Univ. Paris-Sud, Université Paris-Saclay, F-91405 Orsay (France)

[pierre.carcabal@u-psud.fr](mailto:pierre.carcabal@u-psud.fr)

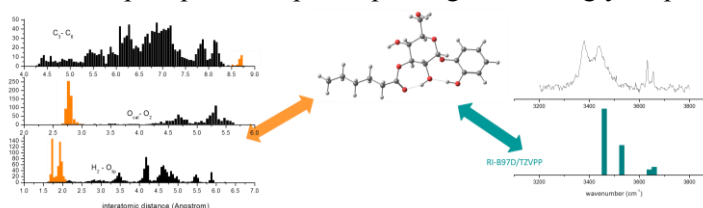
Grâce à leur grande richesse conformationnelle et leur propension à interagir avec leur environnement, les carbohydrates (CBH) jouent un rôle central dans les processus biologiques de reconnaissance moléculaire. Les groupes hydroxyls qu'ils contiennent, facilement orientables pour engager des liaisons hydrogènes avec des groupes voisins, ainsi que les nombreuses possibilités de construire des oligosaccharides avec des liaisons glycosidiques très flexibles, permettent aux CBH de porter une information moléculaire riche, suivant le « glycode ». [1,2]

La glycothérapie cherche à exploiter cette propriété des sucres en développant des molécules glycoconjugués et/ou glycomimiques qui exploitent l'efficacité des CBH pour atteindre leur cible, tout en leur donnant une meilleure efficacité thérapeutique (stabilité dans le site actif, interaction avec la cible...). [2,3] Un des challenges est de créer des systèmes avec une identité conformationnelle assez robuste pour être conservée dans les divers environnements qu'un médicament peut rencontrer, depuis sa fabrication jusqu'à ce qu'il rencontre sa cible thérapeutique *in vivo*. La spectroscopie vibrationnelle en phase gazeuse, très bonne sonde des interactions non-covalentes, et l'exploration des paysages conformationnels par des méthodes de chimie théorique permettent d'établir les préférences conformationnelles de ces molécules libres de toute interaction, puis de suivre l'évolution de ces préférences lors de la micro-hydratation avec un nombre contrôlé de molécules d'eau. [4]



Nous avons appliqué cette approche aux antigènes de Lewis (Lewis X et Lewis A) et à un de leur glycomimiques. Bien que très similaires, ces molécules montrent des préférences conformationnelles très différentes aussi bien pour les molécules isolées que dans le cas de leurs complexes hydratés.

Nous avons aussi étudié pour la première fois par spectroscopie en phase gazeuse un glycolipide. La grande flexibilité du lipide présente une difficulté dans l'exploration du paysage conformationnelle que nous avons pu contourner en utilisant des outils statistiques simples.



## RÉFÉRENCES

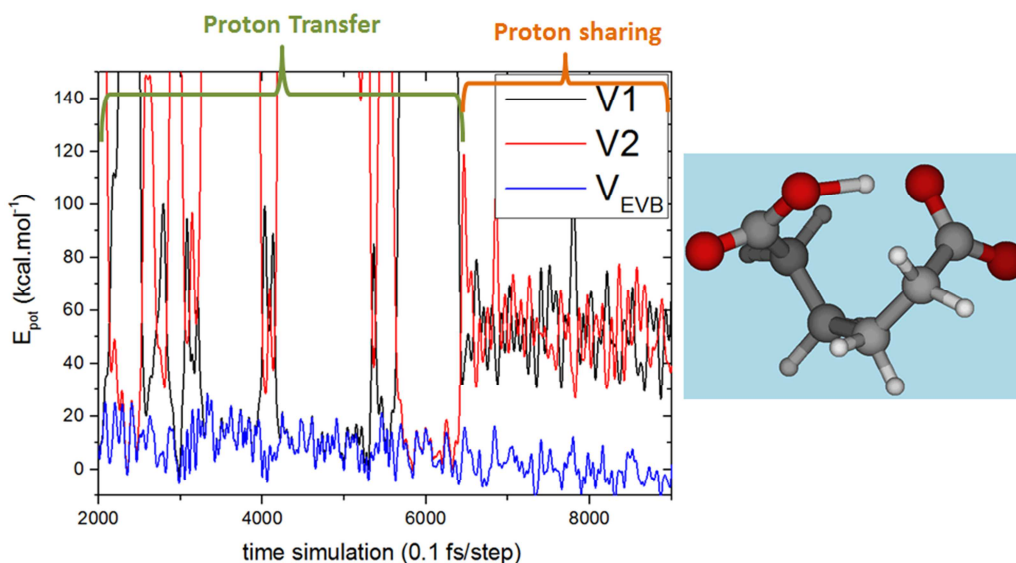
- [1] H.-J. Gabius, S. André, J. Jimenez-Barbero, A. Romero and D. Solis, "From lectin structure to functional glycomics: principles of the sugar code.", Trends in Biochemical Sciences, vol. 36(6), pp. 298-313, 2011.
- [2] B.J. Davis, "Hands in glove", Chemistry & Industry, pp. 134-138, 2000.
- [3] B. Ernst, J.L. Magnani, Nat. Rev. Drug. Discov., vol. 8, pp. 661-677, 2009
- [4] P. Çarçabal, E.J. Cocinero, "Carbohydrates", in Gas-Phase IR Spectroscopy and Structure of Biological Molecules, Topics. Curr. Chem., Springer Ed., vol. 364, pp. 299-334, 2015.

# Proton transfer via EVB model

F. Thauhay<sup>1</sup>, C. Clavaguéra<sup>1</sup>, F. Calvo<sup>2</sup> et G. Ohanessian<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Laboratoire de Chimie Moléculaire (LCM) – Ecole Polytechnique de Palaiseau, CNRS : UMR9168 - France* ; <sup>2</sup> *Laboratoire interdisciplinaire de Physique (LASIM) – Université Joseph Fourier, Grenoble 1*  
[Florian.thauhay@polytechnique.edu](mailto:Florian.thauhay@polytechnique.edu)

Classical molecular dynamics with the AMOEBA<sup>[1]</sup> polarizable force field is used for behavioral studies (ions hydration) or spectroscopic (peptides signatures, dynamic assignment of IR bands <sup>[2]</sup>). 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<sup>[3]</sup> software suite. The implementation is based on the Empirical Valence Bond (EVB)<sup>[4]</sup> 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, through the examples of aspartate molecule and deprotonated diacids HO<sub>2</sub>C-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, with n=2-4. Finally, using the Dipole Autocorrelation Function (DACF)<sup>[5]</sup> 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. Thauhay, 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)

# Effect of cytosine methylation on DNA photophysics and photochemistry

A. Banyasz<sup>1)</sup>, L. Esposito<sup>2)</sup>, T. Douki<sup>3)</sup>, M. Perron<sup>1)</sup>, J. Jovaisaite<sup>1)</sup>, C. Lepori<sup>1)</sup>, T.

Gustavsson<sup>1)</sup>, L. Martinez-Fernandez<sup>2)</sup>, R. Improta<sup>2)</sup> and D. Markovitsi<sup>1)</sup>

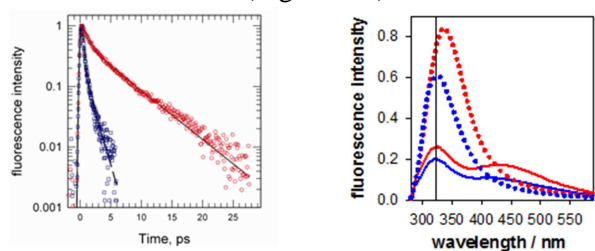
<sup>1)</sup> LIDyL, CNRS, CEA, Université Paris Saclay, F-91191 Gif-sur-Yvette, France, akos.banyasz@cea.fr

<sup>2)</sup> Istituto Biostrutture e Bioimmagini - CNR Via Mezzocannone 16, I-80136 Naples, Italy

<sup>3)</sup> INAC-LCIB, LAN, F-38000 Grenoble, France ; CEA, INAC-SCIB, LAN, F-38000 Grenoble, France

Absorption of UV radiation by DNA may result in damage to the genetic code and provoke skin cancer. Although 5-methylcytosine (5mC) represents less than 5% of the bases in the human genome, it is associated with 30% of mutational hotspots, which correlates with the increased quantum yield of cyclopyrimidine dimers (CPDs) at T5mCG sites. To understand the origin of this increased reactivity, we have undertaken a study combining optical spectroscopy, mass spectrometry and theoretical methods (molecular dynamics and DFT/TD-DFT). We studied systems with increasing complexity from monomers to single and double strands containing the relevant methylated and non-methylated TCG sequence.

Our fluorescence upconversion study showed that methylation of cytidine strongly increases its fluorescence lifetime (Figure left).



Comparison of the fluorescence properties of methylated (red) and non-methylated systems (blue): (left) fluorescence decays of monomers; (right) fluorescence spectra of duplexes (solid) and stoichiometric mixture of non-interacting monomers (dots).

Regarding the multimers, we observed that upon methylation the quantum yield of CPDs increases while that of (6-4) adducts decreases. We showed that the methylation affects the conformational equilibria and, hence, the electronic excited states. The dimerization of T with C/5mC competes with the population of charge transfer states between the neighboring CG/5mGC. The latter quenches the  $\pi\pi^*$  fluorescence of the bases, peaking at 330 nm (Figure right). The enhancement of the CPD quantum yield induced in duplexes by UVC versus UVB irradiation is explained by energy transfer toward the  $^1\pi\pi^*$  state of 5mC, characterized by lower energy compared to those of the other bases.

1. Sharonov, A.; Gustavsson, T.; Marguet, S.; Markovitsi, D.; Photophysical Properties of 5-Methylcytidine. *Photochem. & Photobiol. Sci.* **2003**, 2, 362-364.
2. Esposito, L.; Banyasz, A.; Douki, T.; Perron, M.; Markovitsi, D.; Improta, R.; Effect of C5-Methylation of Cytosine on the Photoreactivity of DNA: A Joint Experimental and Computational Study of TCG Trinucleotides. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 10838-10841.
3. Banyasz, A.; Esposito, L.; Douki, T.; Perron, M.; Improta, R.; Markovitsi, D.; Effect of C5-Methylation of Cytosine on the UV-Induced Reactivity of Duplex DNA - Conformational and Electronic Factors. *J. Phys. Chem. B* **2016**, in press.

# Exotic Protonated Species Produced by UV-Induced Photofragmentation : Protonated Cinchonidine

I. Alata<sup>(1)</sup>, V. Lepere<sup>(1)</sup>, D. Scuderi<sup>(2)</sup>, K. Le Barbu-Debus<sup>(1)</sup>, A. Zehnacker-Rentien<sup>(1)</sup>.

<sup>1)</sup> ISMO, Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay, Centre universitaire d'Orsay, Bât 210, 91405 ORSAY CEDEX

<sup>2)</sup> LCP, Laboratoire de Chimie Physique, Université de Paris-Sud, Bâtiments 349-350-207a-201P2, 91 405 Orsay Cedex – France

A metastable protonated cinchona alkaloid was produced in the gas phase by UV-Induced photofragmentation (UVPD) of a protonated dimer in an ion trap <sup>1</sup>. The obtained protonation site is not accessible by classical protonation ways. Protonation of Cinchonidine produced by UVPD occurs on the quinoline aromatic ring (Figure 1), in contrast with protonation observed by collision-induced dissociation (CID) of the dimer or protonated monomer coming directly from ESI source <sup>2</sup>. Infrared multiphoton dissociation spectrum (IRMPD) has been obtained and compared by DFT calculations to elaborate the structure and protonation site on the molecule.

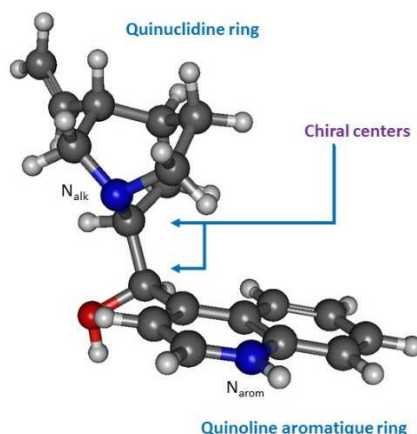


Figure 2: Protonated Cinchonidine where the protonation occurs on the aromatic ring.

## References

1. Scuderi, D., Lepere, V., Piani, G., Bouchet, A. & Zehnacker-Rentien, A. Structural characterization of the UV-induced fragmentation products in an ion trap by infrared multiple photon dissociation spectroscopy. *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 56–61 (2014).
2. Scuderi, D., Le Barbu-Debus, K. & Zehnacker, a. The role of weak hydrogen bonds in chiral recognition. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 17916 (2011).



## **Nanoparticules pour la radiothérapie : de la chimie physique à la biologie cellulaire**

Céline Tisseyre<sup>1</sup>, Manon Gilles<sup>1</sup>, Emilie Brun<sup>1</sup>, Cécile Sicard-Roselli<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire de Chimie Physique, CNRS UMR 8000, Université Paris Sud, Orsay, France

Suite aux travaux pionniers d'Hainfeld en 2004,<sup>1</sup> les nanoparticules d'or (NPO) semblaient une option prometteuse d'adjuvants pour la radiothérapie. Le mécanisme de la radiosensibilisation semblait évident et une translation vers la clinique envisageable. Or aujourd'hui, aucune étude clinique n'est en cours avec des NPO pour la radiothérapie. De plus, des résultats inattendus, notamment concernant l'effet de l'énergie du rayonnement incident, remettent en question le mécanisme initialement proposé.<sup>2</sup>

C'est dans ce contexte que les travaux de notre équipe s'insèrent depuis 2005. Après avoir déterminé quelques-uns des paramètres-clés influençant l'effet radiosensibilisateur,<sup>3</sup> en nous appuyant sur des nanoparticules synthétisées, fonctionnalisées et finement caractérisées par l'équipe, nous nous sommes ensuite concentrés sur l'identification et la quantification des espèces émises par les NPO sous rayonnement.<sup>4-5</sup> Ces données éclairent d'un jour nouveau les aspects mécanistiques de la radiosensibilisation par les NPO.

Selon une même approche, systématique et quantitative, nous avons plus récemment abordé la radiosensibilisation par des NPO de cellules de cancer du sein radiorésistantes et présenterons les premiers résultats obtenus. Nous montrerons les atouts de techniques physico-chimiques croisées, présentes dans le périmètre de la CPPS, pour aborder les questions d'interaction cellule-nanoparticule, de localisation subcellulaire et de leur quantification.

1. Hainfeld, J.; Slatkin, D.; Smilowitz, H., The Use of Gold Nanoparticles to Enhance Radiotherapy. *Phys Med Biol* **2004**, *49*, 309 - 315.
2. Brun, E.; Sicard-Roselli, C., Actual Questions Raised by Nanoparticle Radio-sensitization. *Radiation Physics and Chemistry* **2016**, <http://dx.doi.org/10.1016/j.radphyschem.2016.05.024>.
3. Brun, E.; Sanche, L.; Sicard-Roselli, C., Parameters Governing Gold Nanoparticle X-Ray Radiosensitization of DNA in Solution. *Colloid Surface B* **2009**, *72*, 128-134.
4. Gilles, M.; Brun, E.; Sicard-Roselli, C., Gold Nanoparticles Functionalization Notably Decreases Radiosensitization through Hydroxyl Radical Production under Ionizing Radiation. *Colloid Surface B* **2014**, *123*, 770-777.
5. Sicard-Roselli, C.; Brun, E.; Gilles, M.; Baldacchino, G.; Kelsey, C.; McQuaid, H.; Polin, C.; Wardlow, N.; Currell, F., A New Mechanism for Hydroxyl Radical Production in Irradiated Nanoparticle Solutions. *Small* **2014**, *10*, 3338-3346.

# ETUDE DES PROCESSUS PHOTOPHYSIQUES DE MOLECULES ET NANOPARTICULES FLUORESCENTES ET PHOTOCHROMES

Etienne Barrez<sup>1</sup>, Guillaume Laurent<sup>1</sup>, Corentin Pavageau<sup>1</sup>, Arnaud Brosseau<sup>1</sup>,  
Michel Sliwa<sup>2</sup>, Rémi Métivier<sup>1</sup>

<sup>1</sup> PPSM, ENS Cachan, CNRS, Université Paris-Saclay, 94235 Cachan, France

<sup>2</sup> LASIR, Université de Lille, Sciences et Technologie, CNRS, 59655 Villeneuve d'Ascq, France

E-Mail : ebarrez@ens-cachan.fr

Le développement de systèmes fluorescents photoactivables présente un intérêt considérable dans le cadre d'applications mettant en jeu un contrôle optique. Dans cet objectif, nous nous intéressons à des espèces à la fois photochromes et fluorescentes pour lesquelles les propriétés de fluorescence peuvent être photomodulées. La présente étude a pour but de comprendre l'ensemble des processus mis en jeu lors d'une photoexcitation et notamment d'accéder à la dynamique de la réaction photochrome. Ces études sont menées sur une famille de photochromes<sup>[1]</sup> faisant partie de la catégorie des diaryléthènes<sup>[2]</sup>. (**Figure 1**)

Pour cela, des études ont été réalisées via des méthodes de spectroscopie stationnaires et résolues en temps : mesure de durées de vie de fluorescence, absorption transitoire nanoseconde et femtoseconde.

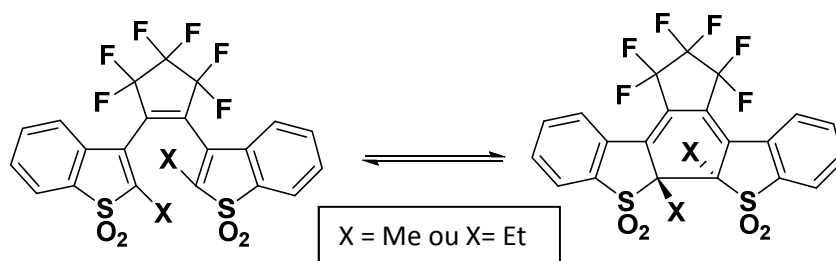


Figure 1 : Réaction photochrome pour les diaryléthènes étudiés

Les espèces présentées ont été assemblées sous forme de nanoparticules organiques par une méthode de re-précipitation de manière à mettre en évidence de possibles effets collectifs<sup>[3]</sup>, grâce à l'étude comparative des molécules en solution et sous forme de nanoparticules (**Figure 2**)

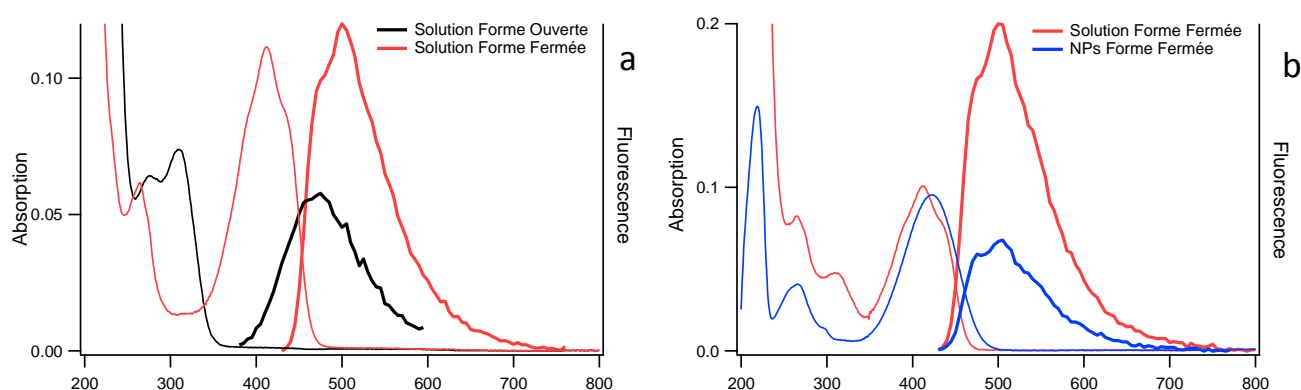


Figure 2 : a) Spectres d'absorption et de fluorescence des deux formes du photochrome étudié, b) Spectres d'absorption et de fluorescence du diaryléthène en forme fermée en solution et en suspension

[1] K. Uno, M. Irie & al, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 13558-13564

[2] M. Irie, *Chem. Rev.* **2014**, 114, 12174-12277.

[3] J. Su, R. Métivier & al *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 11, 3662–3666

## *Des expériences modèles en phase gazeuse pour la compréhension du mécanisme d'association et de dissociation du dioxygène sur les hémoprotéines*

Niloufar Shafizadeh<sup>1</sup>, Satchin Soorkia<sup>1</sup>, Gilles Grégoire<sup>1</sup>, Michel Broquier<sup>1,2</sup>, et Benoît Soep<sup>3</sup>

<sup>1</sup>ISMO, 1Univ Paris-Sud ; CNRS UMR 8214, bat 210 Univ Paris-Sud 91405, Orsay Cedex France

<sup>2</sup>CLUPS (Centre Laser de l'Université Paris-Sud/LUMAT FR2764)

<sup>3</sup>Laboratoire Francis Perrin CEA/DSM/IRAMIS/LIDyL – CNRS URA 2453, CEA Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France.

L'oxygène respiré par les êtres vivants, est transporté dans le sang par une hémoprotéine, puis relâché auprès des muscles. Le mécanisme de ce processus qui est équivalent à une association puis une dissociation d'un ligand sur le site actif de l'hémoglobine, l'hème, n'a pas été élucidé du point de vue microscopique. La nature de la liaison Fer-dioxygène dans l'hème est un sujet de débat depuis Pauling (1936) et seulement récemment, la chimie quantique a pu répondre de façon plus nette à cette question : quelle sont les structures électroniques en jeu ? Ainsi, la liaison  $\text{Fe}^{(II)}-\text{O}_2$  trouve son origine dans un transfert de charge entre l'atome de fer et l'oxygène qui réorganise la configuration électronique de l'atome de fer et crée le couple en interaction  $\text{Fe}^{(III)+} - \text{O}_2^-$ . Une donnée expérimentale essentielle manque pour valider cette approche, l'énergie de liaison fer-Oxygène et cette valeur ne peut être mesurée simplement qu'en phase gazeuse, sur le site actif isolé de son environnement. La phase gazeuse permet d'accéder séquentiellement aux propriétés intrinsèques de chacun des partenaires de cette réaction, la liaison Fer-dioxygène et son environnement.

Dans cet exposé je détaillerai les différentes stratégies que nous avons mises au point pour modéliser tout ou une partie des propriétés physico-chimiques de cette réaction. J'insisterai sur les méthodes développées pour mesurer l'énergie de liaison métal-ligand sur des systèmes modèles, en montrant nos derniers résultats concernant la première observation des cations  $[\text{Hème Fe}^{III}-\text{O}_2]^+$  et  $[\text{Hème Fe}^{II}-\text{O}_2]^+$ . En effet nous avons réussi à former ces espèces dans un piège à ions refroidis et en variant la température de formations de ces complexes nous avons déterminé l'énergie de la liaison Hème  $\text{Fe}^{III}-\text{O}_2$  et Hème  $\text{Fe}^{II}-\text{O}_2$ . C'est la première détermination précise de l'énergie de cette liaison pour comparaison avec le calcul. De plus, la caractérisation de la liaison Hème  $\text{Fe}^{III}-\text{O}_2$  est un premier pas vers la compréhension du mécanisme réactionnel de formation du complexe  $[\text{Hème Fe}^{II}-\text{O}_2]$ , incomplètement déterminé.

# Hybrid perovskite solar cells: solvent engineering and charge transport materials study.

**C. DINDAULT,<sup>a,b</sup> C. DALINOT,<sup>c</sup> C. CABANETOS,<sup>c</sup> L. SANGUINET,<sup>c</sup> P. LERICHE,<sup>c</sup>  
D. TONDELIER,<sup>a</sup> B. GEFFROY,<sup>a,d</sup> and Y. BONNASSIEUX.<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> LPICM, CNRS, Ecole Polytechnique, Université Paris-Saclay, 91128 Palaiseau

<sup>b</sup> Institut Photovoltaïque d'Île de France (IPVF), 92160 Antony

<sup>c</sup> MOLTECH-Anjou, CNRS, Université d'Angers, 49045 Angers

<sup>d</sup> LICSEN, NIMBE, CEA Saclay, CNRS, Université Paris-Saclay, 91191 Gif Sur Yvette

[chloe.dindault@etud.univ-angers.fr](mailto:chloe.dindault@etud.univ-angers.fr)

Among renewable energies, photovoltaics stands out as one of the most promising. Over the last few years, interest for organolead trihalide perovskite materials ( $ABX_3$  where A is an organic cation, B a metal cation and X an halide - structure is shown Figure 1 (left)) as light absorber in solar cells (picture of a device is shown Figure 1 (right)) has increased continuously [1]. One of the most studied hybrid perovskite material is methylammonium lead triiodide ( $MAPbI_3$ ) leading to 15 to 20% efficiencies when incorporated in a FTO/ $TiO_2$ /mp- $TiO_2$ /MAPbI<sub>3</sub>/HTM/Au structure [2,3].

A new method for preparation and one-step solution deposition of the perovskite material [4] is here reported in planar heterojunction solar cells of both direct and inverted structures leading to efficiencies (on 0.28 cm<sup>2</sup> cell) around 12% when reference transporting materials are used. New transporting materials are then compared to the reference materials in planar heterojunction solar cells using this new efficient method for solution deposition of the perovskite material.

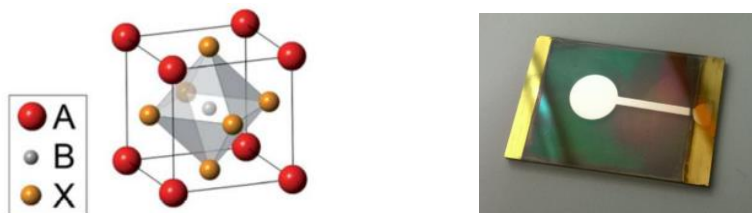


Figure 1: Structure of the perovskite material and picture of a solar cell

- [1] Jung, H. S. and N. G. Park, *Small*, **2015**, 11(1), 10-25
- [2] Burschka, J., et al., *Nature*, **2013**, 499(7458), 316-319
- [3] Gao, P., et al., *Nature energy*, **2016**, DOI: 10.1038/nenergy.2015.17
- [4] Jeon, N. J., et al., *Nature Materials*, **2014**, 13(9), 897-903

## Luminescent MOFs based on tetrazine: synthesis and photophysical properties

Clémence Allain<sup>a\*</sup>, Paul Rouschmeyer<sup>a,b</sup>, Georges Mouchaham<sup>a,b</sup>, Gilles Clavier<sup>a</sup>, Thomas Devic<sup>b</sup> and Christian Serre<sup>b</sup>

PPSM, CNRS UMR 8531, ENS Cachan, Université Paris Saclay

Groupe Solides Poreux, Institut Lavoisier, CNRS UMR 8180, Université de Versailles St-Quentin-en-Yvelines

Metal-Organic Frameworks (MOFs) are a class of porous crystalline materials that can be described as an association of inorganic subunits and organic ligands defining an ordered structure with accessible cavities of various sizes and shapes.<sup>1</sup> The wide range of potential applications for these materials (biomedicine, gas separation, catalysis...) relies on their chemical and structural diversity, which allows additional properties. For example, it is possible to synthesize luminescent MOFs through the use of a luminescent organic ligand.

The tetrazine core<sup>2</sup> and its derivatives appear as good candidates for such a purpose, because of their small size and their fluorescence emission in the visible ( $\lambda_{em} \sim 560$  nm). In addition, this fluorescence can be quenched by photoinduced electron transfer with electron rich molecules, making their use possible as sensors. Our work focused mainly on the design of MOFs based on tetrazine and cations of high charge density (Al(III), Zr(IV)) (figure 1) in order to ensure their stability to water.<sup>3</sup> The syntheses, photophysical properties and fluorescence sensing properties of different luminescent MOFs based on tetrazine will be presented.

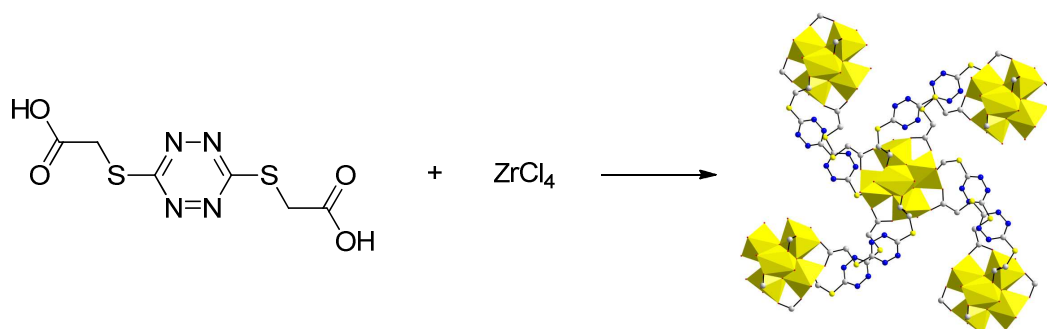


Figure 1: example of a MOF based on tetrazine and zirconium

<sup>1</sup> G. Férey, *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, 37, 191.

<sup>2</sup> G. Clavier, P. Audebert, *Chem. Rev.*, **2010**, 110, 3299.

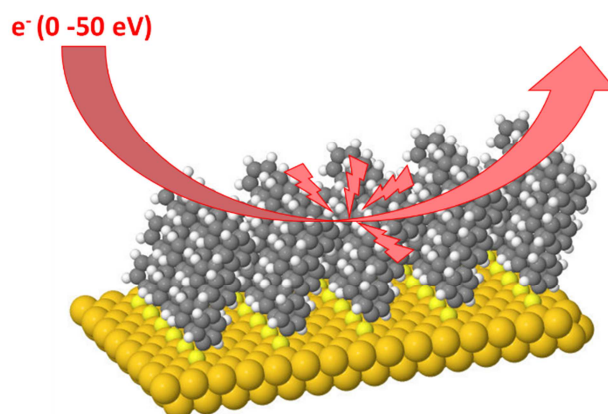
<sup>3</sup> J. Low, A. Benin, P. Jakubczak, J. Abrahamian, S. Faheem, R. Willis, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 15834.

## Réactivité induite par électrons de basse énergie : l'énergie compte.

Lionel Amiaud, Leo Sala, Justine Houplin, Céline Dablemont, Anne Lafosse

Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay (ISMO), CNRS, Univ Paris Sud, Université Paris-Saclay, F-91405 Orsay (France)

La fonctionnalisation chimique des surfaces est un aspect essentiel du développement de plateformes moléculaires pour l'électronique, et la réalisation de détecteurs chimiques ou biologiques. L'idéal serait de combiner une grande sélectivité chimique des modifications induites, une haute résolution spatiale, et une bonne robustesse des transformations appliquées. Les monocouches moléculaires auto-assemblées (SAMs) ont été proposées ces dernières années comme résines sensibles pour la lithographie [1] et comme plateformes moléculaires pour l'ancrage de composés chimiques ou biologiques [2].



Nous avons étudié des SAMs aromatiques modèles préparées par adsorption de terphénylthiol ( $\text{HS}-(\text{C}_6\text{H}_4)_2-\text{C}_6\text{H}_5$ ) sur or. Nous avons caractérisé leur structure vibrationnelle [3], sondé leur densité d'états électroniques [4], et identifié une résonance d'attachement électronique à 6 eV [4, 5]. Leurs irradiations par électrons lents à différentes énergies (1, 6 et 50 eV) mènent à des modifications chimiques très différentes [5, 6]. Ces dernières sont sondées par spectroscopie vibrationnelle de surface (HREELS – spectroscopie de perte d'énergie d'électrons lents) dans le dispositif expérimental "e<sup>-</sup>-solides". L'étude de l'irradiation à basse énergie (i) permet d'évaluer la contribution des électrons secondaires aux modifications induites sous faisceaux énergétiques, et (ii) ouvre la voie vers une chimie contrôlée par le choix de l'énergie des électrons, et donc des mécanismes élémentaires impliqués. [7]

[1] R. K. Smith, Prog. Surf. Sci. (2004) 75,1

[2] J.Love et al., Chem.Rev.(2005) 105,1103

[3] Houplin et al., EPJD (2005), 69, 217,

[4] Houplin et al., PCCP (2015) 17, 30721

[5] L. Amiaud, et al., Phys. Chem. Chem. Phys. (2014) 16, 1050

[6] Houplin et al, Langmuir (2015), 31, 13528

[7] I. Bald, J. Langer, P. Tegeder and O. Ingolfsson, Int. J. Mass Spectrometry (2008) 277, 4;

C. Arumainayagam, H.Lee, R.Nelson, D. Haines, Surf.Sci.Rep (2010) 65, 1

# 3D nanometer podosomes' architecture revealed by super-localization microscopy

N. Bourg<sup>1,3</sup>, A. Proag<sup>2</sup>, A. Bouissou<sup>2</sup>, G. Dupuis<sup>3</sup>, , R. Poincloux<sup>2</sup>,

I. Maridonneau-Parini<sup>2</sup>, E. Fort<sup>4</sup> and S. Lévêque-Fort<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay (ISMO), Université Paris-Sud,  
CNRS UMR 8214, F91405 Orsay Cedex, France

<sup>2</sup> Institut de Pharmacologie et de Biologie Structurale (IPBS), Université Paul Sabatier,  
CNRS UMR 5089, F31077 Toulouse, France

<sup>3</sup> Université Paris-Sud, Centre de Photonique BioMédicale (CPBM),  
Fédération LUMAT, CNRS FR 2764, F91405 Orsay Cedex, France

<sup>4</sup> Institut Langevin, EPSCI ParisTech, CNRS, PSL Research University,  
1 rue Jussieu, F-75005 Paris, France

[Nicolas.bourg@u-psud.fr](mailto:Nicolas.bourg@u-psud.fr) [sandrine.leveque-fort@u-psud.fr](mailto:sandrine.leveque-fort@u-psud.fr)

Super-resolution microscopy offers a unique access to reveal nanometric cellular organization. However in Single Molecule Localization Microscopy (SMLM) the localization precision is always poorer along the axial direction compared to the lateral ones (~10 nm). Rather than introducing a known deformation in the detection path of the microscope to retrieve axial information, we propose here to take advantage of the axial information given by the supercritical emission (SAF) already presents in the pupil plane [1,2]. When a fluorophore is located in the vicinity of the coverslip interface, its near-field SAF component becomes propagative and can be collected with a high numerical aperture objective. In the objective back focal plane, the SAF component appears as a ring beyond the critical angle  $\theta_c$ . For a fluorophore at the interface, the number of photons in the SAF ring,  $N^{SAF}$ , represents 50% of all the photons collected  $N^{tot}$ . Since  $N^{SAF}$  decreases exponentially with the fluorophore depth distance from the coverslip surface, the absolute axial position of each fluorescent dye is retrieved by comparing  $N^{SAF}$  versus  $N^{tot}$ . In practice, only the detection path of our SMLM setup is modified to insert a compact home-made dual view module, which permits to simultaneously measure  $N^{SAF}$  and  $N^{tot}$ , and compute the absolute axial position of each fluorophore in real time. This 3D absolute method, called "Direct Optical Nanoscopy with Axially Localized Detection" (DONALD), gives an isotropic 3D localization precision of 20 nm within an axial range of ~150 nm above the coverslip. Axial position can be accessed up to the first 600 nm within the sample, but with lower localization precision[3]. This unique property of absolute axial localization permits to improve 3D co-localization experiments at the nanoscale level. In particular the 3D complex architecture of biological structures such as focal adhesion and podosomes can be revealed. Podosomes are adhesion structures involved in the degradation of the extracellular matrix and formed by macrophages and monocyte/macrophage-derived cells. We will present the 3D organization of proteins surrounding the F-actin core of podosomes in human macrophages revealed by our DONALD nanoscope

[1] T. Ruckstuhl et al., Forbidden light detection from single molecules, Analytical chemistry, 2000

[2] T. Barroca et al., Full-field Near-Field Optical Microscope for Cell Imaging, PRL, 2012

[3] N. Bourg et al. Direct Optical nanoscopy with axially localized detection

# Theoretical study of electron transfers in plant cryptochrome and (6,4)-photolyase

Fabien Cailliez[1], Pavel Müller[2], Mickaël Gallois[1],

Thiago Firmino[1], Pascal Pernot[1], Aurélien de la Lande[1]

[1] LCP – CNRS UMR8000, Université Paris-Sud, Université Paris-Saclay, Orsay, France

[2] CEA-Institut de Biologie et de Technologie de Saclay, CNRS UMR 8221, Université Paris-Sud, Gif-sur-Yvette, France

Cryptochromes and photolyases are flavoproteins that belong to the same superfamily of proteins. They are found in all living organisms and carry out a wide range of functions. In plants, cryptochromes are involved in photomorphogenesis, whereas in animals they participate in the circadian clock[1,2]. In migratory species, cryptochromes are also suspected to be involved in the sensing of the Earth's magnetic field. Photolyases are involved in the repair of DNA damages induced by UV-light[3]. In addition to the flavin cofactor, cryptochromes and photolyases share a common chain of three (and sometimes four) tryptophan residues that is conserved among the family. Under blue-light photon absorption, the flavin is reduced by the closest tryptophan. After this photoreduction, the positive charge migrates along the tryptophan chain. Proton transfers end the chemical process initiated by light absorption. We have recently studied the electron transfer processes in two members of the cryptochromes/photolyases family with the use of numerical simulations.

In plant cryptochrome, we have used a combination of Molecular Dynamics simulations and Density Functional Theory calculations to assess the importance of ATP-binding and protonation of an aspartic acid (D396) located near the flavin[4]. We have shown that, in agreement with recent experimental evidence[5], the protonation of D396 and the binding of ATP enhance the primary electron transfer between the first tryptophan of the chain and the flavin and make it competitive with other relaxation processes of the excited flavin.

In *Xenopus laevis* (6,4)-photolyase, we have used polarisable Molecular Dynamics simulations and Quantum Mechanics/Molecular Mechanics calculations to study the electron transfers between the four tryptophan residues that form the tryptophan chain[6]. The results of this work support the fact that the fourth tryptophan is the final electron donor, as observed experimentally[7]. On the kinetics side, we have also devised a specific simulation protocol in order to deal with non-ergodicity issues associated with the ultra-fast nature (few picoseconds) of these electron transfers. Finally, we have evaluated the relevance of a recently proposed flickering mechanism[8] for electron transfer in this system.

[1] Chaves, I. *et al.*, *Annu. Rev. Plant. Biol.* **62**: 335 (2011)

[2] van der Horst, G.T. *et al.*, *Nature* **398**: 627 (1999)

[3] Brettel, K. and Byrdin, M., *Curr. Op. In Struct. Biol.* **20**: 693 (2010)

[4] Cailliez *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **136**: 12974 (2014)

[5] Müller *et al.*, *Sci. Rep.* **4**: 5175 (2014)

[6] Cailliez *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **138**: 1904 (2016)

[7] Müller *et al.*, *Chem. Comm.* **51**: 15502 (2015)

[8] Zhang *et al.*, *PNAS* **111**: 10049 (2014)



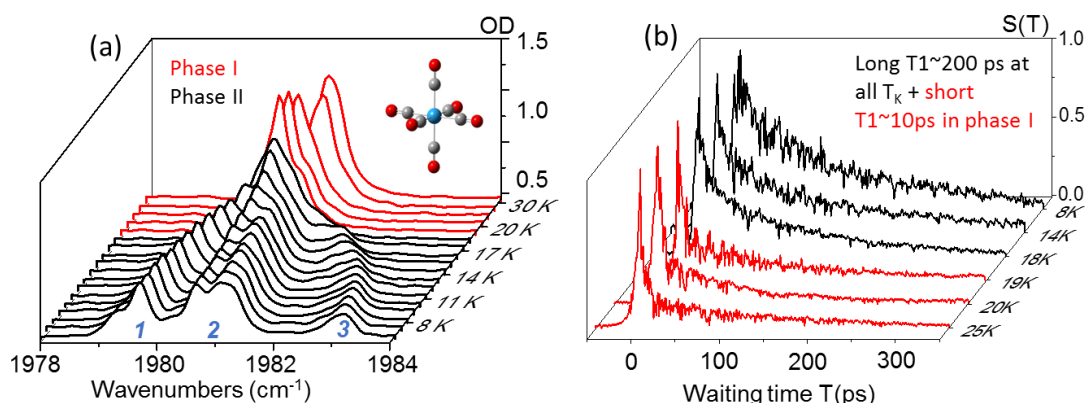
# Spectroscopie vibrationnelle non-linéaire en phase condensée

Raphaël Thon<sup>1,2</sup>, Wutharath Chin<sup>1</sup>, Didier Chamma<sup>3</sup>, Aimeric Ouvrard<sup>1</sup>, Bernard Bourguignon<sup>1</sup>, Jean-Pierre Galaup<sup>4</sup> et Claudine Crépin<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay, CNRS – Univ. Paris-Sud, F91405 Orsay Cedex, F., <sup>2</sup>CNRS DR4, F91191 Gif-sur-Yvette, F., <sup>3</sup>LAMPS, Univ. de Perpignan, F66860 Perpignan, F., <sup>4</sup>Laboratoire Aimé Cotton, CNRS – ENS Cachan - Univ. Paris-Sud, F91405 Orsay Cedex, F.

La dynamique vibrationnelle permet de sonder finement les effets d'environnement pouvant affecter des processus moléculaires à l'état électronique fondamental. Le détail des interactions entre un mode de vibration de la molécule et son environnement est contenu dans les profils des bandes d'absorption mais, en phase condensée, l'élargissement homogène qui porte les informations importantes en termes de dynamique est souvent masqué par l'élargissement inhomogène. Ceci peut être résolu dans le domaine temporel via la technique d'échos de photon stimulés où trois impulsions IR ultra-courtes (ici femtosecondes) interagissent successivement avec la molécule étudiée. A travers la mesure du temps  $T_2$ , **temps de déphasage**, on a ainsi accès à l'élargissement homogène et aux processus de déphasage. L'analyse de la **cohérence vibrationnelle** donne accès à une grande variété d'interactions liées directement aux mécanismes de solvatation, de réactivité chimique, de fonctionnalité. On peut également explorer la dynamique des populations via la mesure de  $T_1$ , **le temps de relaxation de population** [1,2].

Nous présentons les résultats sur la dynamique vibrationnelle des complexes organométalliques  $W(CO)_6$  and  $Fe(CO)_5$  piégés dans des solides cryogéniques. Les basses températures permettent notamment de réduire le nombre de voies de relaxation et d'extraire les informations essentielles à leur compréhension. Les modes d'élongation CO des complexes servent de sonde pour étudier l'influence du solide sur la dynamique [3]. Dans le cas de  $W(CO)_6$  piégé dans  $CH_4$ , nous montrons une dépendance en température pour les processus de déphasage ainsi qu'un comportement particulier de la dynamique en lien avec la transition de phase du méthane solide. Pour  $Fe(CO)_5$  piégé dans l'azote, la dynamique montre un transfert d'énergie entre les deux modes de vibration qui sont excités de façon cohérente par le laser IR. Ces études montrent que des processus différents se produisant à l'échelle d'une dizaine de picosecondes peuvent être clairement séparés et identifiés par la technique d'échos de photons. Nous présentons également les perspectives du groupe pour développer un montage de spectroscopie bi-dimensionnelle IR, qui, reposant sur le même principe que les échos de photons, donne accès à la fois aux informations temporelles mais aussi spectrales [4].



**Figure- Gauche:** Spectres IR de  $W(CO)_6$  dans le méthane solide entre 5 et 30 K. **Droite:** Evolution du temps de relaxation de la population  $T_1$  entre 8 et 25 K.

[1] M. Broquier, C. Crépin, H. Dubost, J.-P. Galaup, Chem. Phys. **341**, 207 (2007).

[2] R. Thon, W. Chin, J.-P. Galaup, A. Ouvrard, B. Bourguignon, C. Crépin, J. Phys. Chem. A **117**, 8145 (2013).

[3] R. Thon, PhD thesis 2013, Univ. Paris-Sud, France.

[4] P. Hamm & M. T. Zanni, Concepts and Methods of 2D Infrared Spectroscopy, Cambridge 2011.

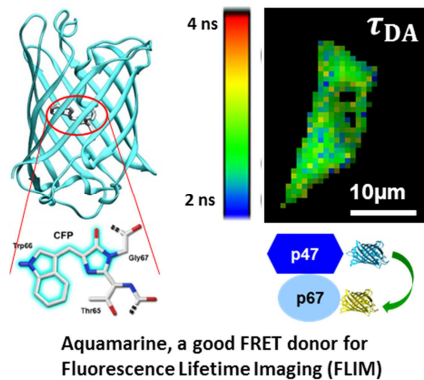
# The new generation of cyan fluorescent proteins allows quantitative analysis of protein-protein interactions in live cells.

Cornelia Ziegler<sup>1</sup>, Leila Bouchab<sup>1</sup>, Asma Fredj<sup>1</sup>, Hélène Pasquier<sup>1</sup>, Sophie Dupré<sup>1</sup>, Fabienne M  rola<sup>1</sup>, Marc Tramier<sup>2</sup>, Oliver N  sse<sup>1</sup>, Marie Erard<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire de Chimie Physique, Univ. Paris-Sud, CNRS UMR 8000, Université Paris Saclay Bat 349, Orsay, France 91405, +33 1 69 15 30 14,

<sup>2</sup> Institut de Génétique et Développement de Rennes, UMR 6290, CNRS, Université de Rennes 1, Rennes, France

Cyan fluorescent proteins (CFPs) derived from *Aequorea victoria* green fluorescent protein are the most widely used Förster resonant energy transfer (FRET) donors used to design genetically encoded biosensors and analyze protein-protein interactions in live-cell. Until very recently, the weak and complex fluorescence emission of cyan variants, such as enhanced cyan fluorescent protein (ECFP) or Cerulean, has remained a major bottleneck in these FRET techniques [1]. We showed that the introduction of only two mutations, T65S and H148G, in ECFP



leads to a new variant, Aquamarine, equivalent to the best CFPs now available. Besides an impressive pH stability ( $pK_{1/2} = 3.3$ ), Aquamarine shows a very low general sensitivity to its environment, undetectable photoswitching reactions and a good photostability. Its fluorescence quantum yields is close to 90%, and its long, near-single fluorescence lifetime is about 4 ns [2]. Aquamarine was used to probe the interactions between the subunits of the phagocyte NADPH oxidase, a key enzyme of the immune system, generating superoxide anions, which are precursors for other reactive oxygen species. This oxidase is composed of six subunits, the membrane-bound gp91 and p22, a small GTPase Rac and the cytosolic p47, p67, and p40 [3]. We analyzed the interactions between the cytosolic subunits of the NADPH oxidase in their resting state by quantitative

Förster Resonance Energy Transfer (FRET) combined with Fluorescence Lifetime Imaging (FLIM) and Fluorescent Cross Correlation Spectroscopy (FCCS). We were able to distinguish between specific and unspecific protein-protein interaction and quantify the fraction of proteins in interaction. In addition, we got structural information about the organization of the interacting proteins and proposed for the first time a 3D-model of the cytosolic complex of the NADPH oxidase covering the *in vitro* as well as the live cell situation.

1. Merola F, Fredj A, Betolngar DB, Ziegler C, Erard M, Pasquier H. New engineered cyan fluorescent proteins with ultimate performances for live cell FRET imaging. . *Biotechnology Journal* 9: 180-191, **2013**.
2. Erard M, Fredj A, Pasquier H, Beltolngar DB, Bousmah Y, Derrien V, Vincent P, Merola F. Minimum set of mutations needed to optimize cyan fluorescent proteins for live cell imaging. *Molecular Biosystems* 9: 258-267, **2013**.
3. Dupre-Crochet S, Erard M, N  sse O. ROS production in phagocytes: why, when, and where? *Journal Leukocyte Biology* 94: 657-670, **2013**.
4. Ziegler C, Bouchab L, Dupré S, M  rola F, Tramier M, N  sse O, Erard M, in preparation

# A new interpretation of the meaning of the center of line slope from a two-dimensional infrared spectrum.

Cyril Falvo

*Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay, CNRS, Université Paris Sud, Université Paris  
Saclay, 91190 Orsay, France*

Two-dimensional infrared (2D-IR) spectroscopy is a powerful tool to study the dynamics of molecular systems in the condensed phase. In particular, it allows us to characterize directly spectral diffusion, i.e. transition energy fluctuations due to the interactions between the molecule and its environment. Spectral diffusion is commonly modeled by treating the transition energy as a stochastic process. If this process is Gaussian, it is entirely described by the frequency-frequency correlation function (FFCF), which characterizes the amplitude and the timescales of the fluctuations. A 2D-IR spectrum  $S(\omega_1, t_2, \omega_3)$ , depends on two frequencies and the waiting time  $t_2$ . For a small waiting time  $t_2 \ll \tau_c$ , where  $\tau_c$  is the typical decay time of the FFCF, the lineshape is stretched along the diagonal  $\omega_1 = \omega_3$  of the spectrum. This characterizes a correlation between “pump” and “probe” frequencies. For a waiting time  $t_2 \gg \tau_c$ , frequency fluctuations occurred and the 2D lineshape becomes circular.

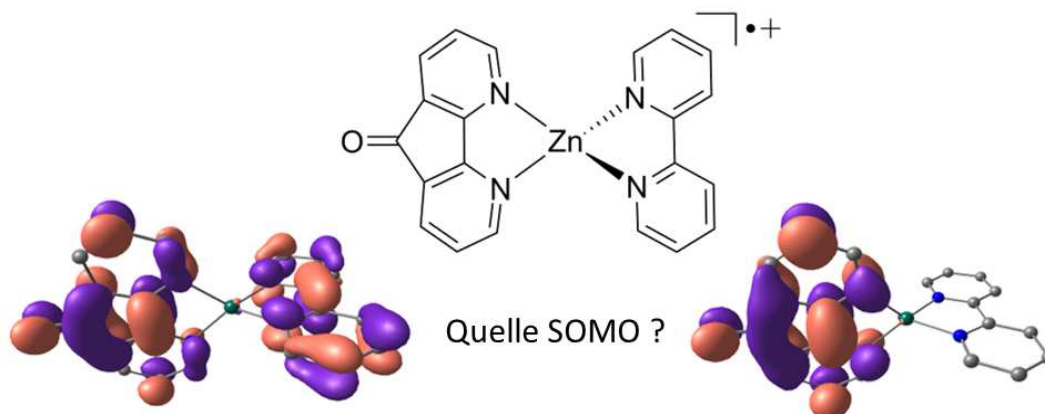
In order to quantify the overall dynamics and to extract the FFCF, which can be compared to FFCFs computed from molecular dynamics simulations, shape dependent metrics such as the center of line slope (CLS) are often computed from experimental 2D-IR spectra. Using the short-time approximation, it has been shown that the CLS is directly given by the normalized FFCF. However, this approximation neglects pure dephasing mechanisms, which impact both the behavior of the CLS at short time-scales and its overall scaling. In this presentation, a new approximation will be presented in order to elucidate the relationship between the CLS of a 2D spectrum and the FFCF when fast fluctuations processes in the homogeneous limit are explicitly included. This approximation brings new insight on what can we measure from the CLS of a 2D spectrum peak and also clarifies how to separate fast fluctuations from slow fluctuations in a FFCF.

## Signatures spectroscopiques IRMPD de complexes organométalliques réduits

Madanakrishna Katari<sup>1</sup>, Eléonore Payen de la Garanderie<sup>1</sup>, Edith Nicol<sup>1</sup>, Vincent Steinmetz<sup>2</sup>, Guillaume van der Rest<sup>2</sup>, Duncan Carmichael<sup>1</sup>, Gilles Frison<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire de chimie moléculaire, Ecole polytechnique, CNRS, Université Paris-Saclay, Palaiseau; <sup>2</sup> Laboratoire de chimie physique, Université Paris Sud, CNRS, Université Paris-Saclay, Orsay  
gilles.frison@polytechnique.edu

La caractérisation d'intermédiaires de réaction est souvent difficile en solution du fait de leur réactivité et de leur faible concentration. Ceci est particulièrement vrai pour les espèces radicalaires telles que les complexes organométalliques réduits, qui sont des intermédiaires en photocatalyse, ou lorsque des ligands non-innocents sont liés au métal. En conséquence, leur structure électronique à l'état fondamental est encore mal comprise, sachant que l'électron ajouté peut être situé sur différents sites de la molécule (métal, un ou plusieurs ligands). Nous avons montré récemment que les méthodes DFT non-corrigées de l'erreur de self-interaction ne peuvent décrire convenablement la structure électronique de l'état fondamental et des états excités de peptides réduits en phase gazeuse.<sup>1-3</sup> Nous abordons ici la même question de la localisation de l'électron dans le cas des complexes organométalliques réduits. Ceci est réalisé en combinant une approche expérimentale en phase gazeuse avec des modélisations DFT.



Expérimentalement, nous utilisons la dissociation par capture d'électron (ECD), technique de spectrométrie de masse habituellement utilisée en protéomique, pour former en phase gazeuse des complexes organométalliques réduits. Le couplage de l'ECD à la spectroscopie IRMPD permet d'obtenir des signatures IR de ces complexes. La comparaison des signatures expérimentales avec des spectres calculés à l'aide de fonctionnelles DFT permet, en principe, de déterminer la structure électronique des complexes étudiés, illustrant que celle-ci dépend de la nature du métal et des ligands.<sup>4</sup> Cette comparaison permet également de montrer que pour certains complexes réduits, les fonctionnelles ne possédant pas suffisamment d'échange HF sont inopérantes.

1 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 V. Riffet, D. Jacquemin, E. Cauët, G. Frison, *J. Chem. Theory Comput.*, **2014**, *10*, 3308.

3 V. Riffet, D. Jacquemin, G. Frison, *Int. J. Mass Spectrom.*, **2015**, *390*, 28.

4. 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.

## **Electrodeposition of polypyrenes with tunable hydrophobicity, water adhesion and fluorescence properties for anti-microbial adhesion and anti-biofilm applications**

**Giraudon—Colas Gaël<sup>1</sup>, Xiao Xie<sup>1</sup>, Gabriela Ramos Chagas<sup>3</sup>, Thierry Darmanin<sup>3</sup>, Sonia Amigoni<sup>3</sup>, Guilhem Godeau<sup>3</sup>, Karine Steenkeste<sup>1</sup>, Anne Gaucher<sup>2</sup>, Damien Prim<sup>2</sup>, Frédéric Guittard<sup>3</sup>, Rachel Méallet-Renault<sup>1</sup>** <sup>1</sup>Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay (ISMO), CNRS, Univ. Paris-Sud, Université Paris-Saclay, F-91405 Orsay (France); <sup>2</sup>Université de Versailles St-Quentin, UMR CNRS 8180, Institut Lavoisier de Versailles, 45, avenue des Etats-Unis, 78035 Versailles Cedex, France; <sup>3</sup>Univ. Nice Sophia Antipolis, CNRS, LPMC, UMR 7336, 06100 Nice, France

The control in surface hydrophobicity and water adhesion is extremely important for anti-microbial adhesion or anti-biofilms properties. For the first time we will show that the use of fluorescent monomers such as Pyrene with various substituents differing by their hydrophobicity, size or rigidity/flexibility can lead to surfaces with tunable hydrophobicity, water adhesion and fluorescence properties by a direct electropolymerization process[1]. Seven original monomers with fluoroalkyl, alkyl, phenyl, adamantly and triethyleneglycol substituents were synthesized and studied. The surface roughness is highly dependent on the substituent and it seems that the fluorescence signal correlates well with the surface roughness. Superhydrophobic properties and highly oleophobic properties are obtained using fluoroalkyl chains due to the presence of nanostructured microparticles. In comparison to the structured absorption and emission bands of Pyrene monomers, the Pyrene polymers exhibit a broad structureless spectral shape, where the loss of vibronic structure arises from the Pyrene oligomerization and loss of aromatic Pyrene core structure. This work is a first tentative to combine superhydrophobic and fluorescent properties using an innovative strategy. In order to investigate and demonstrate that such superhydrophobic and oleophobic surfaces have anti-microbial adhesion and anti-biofilms properties, results on two bacteria (*E. Coli* and *P. Aeruginosa*) will be presented.

[1] **Gabriela Ramos Chagas, Xiao Xie, Thierry Darmanin, Karine Steenkeste, Anne Gaucher, Damien Prim, Rachel Méallet-Renault, Guilhem Godeau, Sonia Amigoni et Frédéric Guittard.** Electrodeposition of Polypyrenes with Tunable Hydrophobicity, Water Adhesion, and Fluorescence Properties. *J. Phys. Chem. C.* March 18, 2016.

## Effect of fullerenes on cells involved in allergic diseases: basophiles

Sanaz Keykhosravi<sup>a</sup>, Pascal Poncet<sup>b,c</sup>, Hélène Sénéchal<sup>b</sup>, Rémy Couderc<sup>b</sup>, Fathi Moussa<sup>a</sup>.

<sup>a</sup>LETIAM, Lip(Sys)<sup>2-</sup>, Univ. Paris-Sud, Université Paris-Saclay, F-92290 Châtenay-Malabry, France. <sup>b</sup>Hôpital Armand Trousseau, Service de Biochimie 26 avenue du Dr Arnold Netter, 75571 Paris cedex 12, France, <sup>c</sup>Institut Pasteur, Service Infections & Epidemiology, 25-28 rue du Dr Roux, 75724, Paris cedex 15, France.

[Sanaz.keykhosravi@u-psud.fr](mailto:Sanaz.keykhosravi@u-psud.fr)

Allergic diseases, or allergies, are physio-pathological conditions caused by hypersensitivity of the immune system to allergens. Common sources of molecular allergens include pollen, food, mites, animal dander, insect venom, and medications. Obviously, the development of allergic conditions is due to both genetic and environmental factors. The allergy mechanism involves immunoglobulin E antibodies (IgE) bond to a specific receptor on a mast cell or a basophil. The binding of IgE to an allergen triggers the allergic reaction with subsequent release of inflammatory mediators such as histamine, serotonin, cytokines, chemokines, PAF, leukotrienes,  $\beta$ -hexosaminidase, etc. This mediator-release results in several pathological symptoms including atopic dermatitis, allergic rhinitis, asthma, abdominal dysfunction and sometimes anaphylaxis, a severe allergic reaction that may cause death.

Allergies are common worldwide and the prevalence of some allergies such as asthma is known to be increasing notably due to air pollution. Hence, in order to prevent or control the symptoms of such allergies, efficient anti-allergic drugs are urgently needed. Among many drug candidates, [60]fullerene (or C<sub>60</sub>) and its derivatives (FDs) are reported to exhibit strong anti-allergic effects, however the exact mechanism of action is still unknown.

In order to investigate the action mechanism of C<sub>60</sub> in the allergic response, we have studied the effects of FDs on the degranulation of RBL-2H3 cells (Rat basophilic leukemia cell line) stimulated with a Calcium ionophore and IgE ascite anti DNP/DNP-HSA system. Degranulation was evaluated by measuring the activity of released  $\beta$ -hexosaminidase. Cell viability was also assessed by using the MTT assay.

Our preliminary results show that FDs in the ng/mL range are not able to inhibit the Fc  RI dependent mediator release from RBL-2H3 cells stimulated with IgE and antigen. On the other hand, MTT assay showed that under these conditions and after overnight incubation, FDs have no toxic effect on RBL-2H3 cell line at doses  $\leq 100$  ng/mL for fullerols,  $\leq 200$  ng/mL for C<sub>60</sub>-ser and  $\leq 3$  ng/mL for cyclodextrin-fullerene complexes. These results are in contrast with the previous ones where the authors found that fullerols are able to inhibit the degranulation in the 0.1 ng/mL-100 ng/mL range.<sup>1</sup>This difference is probably due to the type of the used cell lines. Indeed, in their study they used primary culture of human skin/lung MC and peripheral blood basophils.<sup>1</sup> We have now to check this hypothesis.

<sup>1</sup> Kepley, C.L., et al., Fullerene nanomaterials inhibit the allergic response, The journal of immunology, 2007. **179**: p. 665-72.

## **Développement de spectromètres pour la détection de traces dans l'air et dans l'eau.**

Sebastien Thomas, Djael Reboul, Michel Heninger, Joël Lemaire, Essyllt Louarn, Helene Mestdagh, Elsa Bauchard, Julien Leprovost

LCP, UMR8000, CNRS-Université Paris Sud, Université Paris Saclay, Orsay, France,

AlyXan, Juvisy sur Orge, France

Notre équipe du Laboratoire de Chimie Physique développe des spectromètres de masse destinés à la détection de traces en temps réel, dans l'air ou dans l'eau. Les développements en cours liés à cette thématique seront présentés sur le poster.

Nous mettons en œuvre des réactions ion-molécule pour ioniser de façon sélective les composés organiques volatils sans ioniser la matrice. La réaction la plus utilisée est la réaction de transfert de proton à partir d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Mais d'autres ions précurseurs peuvent être utilisés comme  $\text{O}_2^+$ ,  $\text{NO}^+$ ,  $\text{CF}_3^+$  ou encore des ions négatifs comme  $\text{O}^-$ ,  $\text{OH}^-$ , de façon complémentaire pour étendre les classes de molécules détectables.

Nous avons construit et breveté des spectromètres FT-ICR transportables dans lesquels cette méthode d'ionisation chimique peut être mise en œuvre. La résolution en masse de ces spectromètres permet une identification précise en utilisant la mesure de la masse exacte. Ces développements ont donné lieu à la création de la start-up AlyXan avec laquelle nous collaborons.

Nous développons également un spectromètre basé sur : une décharge pour former les ions précurseurs, un tube à dérive pour réaliser les réactions d'ionisation chimique avec le gaz à analyser. Celui-ci travaille à une pression élevée (de l'ordre du mbar) ce qui permet d'avoir une bonne sensibilité (dans la gamme des ppb). L'analyse en masse est faite actuellement avec un filtre quadropolaire mais l'utilisation d'un piège RF linéaire permettra de réaliser une version plus compacte de l'instrument dans laquelle il sera possible de sélectionner un des ions produits puis de le fragmenter (expériences MS/MS) afin de l'identifier plus précisément.

Pour la détection des composés volatils dissous dans l'eau nous utilisons des membranes semi perméables pour l'échantillonnage en continu : technique MIMS. Un des développements en cours vise à détecter l'hydrogène et d'autres gaz inorganiques ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,...) à l'état de trace dans l'eau.

## Résumé du poster

Étude du mécanisme d'oxydation de la tétrahydrobioptérine par spectrométrie de masse haute résolution

**A. Lo<sup>1</sup>, L. Laporte<sup>2</sup>, M. Bonose<sup>1</sup>, P. Guibal<sup>1</sup>, R. Couderc<sup>3</sup>, D. Doummar<sup>3</sup>, D. Rodriguez<sup>3</sup>, T. Billette de Villemeur<sup>3</sup>, E. Roze<sup>3</sup>, A. Ranjbari<sup>4</sup>, V. Steinmetz<sup>2</sup>, P. Maitre<sup>2</sup> and F. Moussa<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>LETIAM, Lip(Sys)<sup>2</sup>, Université Paris-Saclay, Université Paris-Sud, IUT d'Orsay, plateau de Moulon, 91400 Orsay \_ **contact:aurelien.lo@u-psud.fr**

<sup>2</sup>LCP, Université Paris-Saclay, Université Paris-sud, UMR 8000, Rue André Ampère, 91400 Orsay

<sup>3</sup>Services de Biochimie et de Neuropédiatrie, Groupe Hospitalier A. Trousseau-La Roche-Guyon, APHP, 75012 Paris, Groupe Hospitalier Pitié-Salpêtrière APHP Paris

<sup>4</sup>ICMMO, UMR8182, Rue du doyen Georges Poitou, 91400 Orsay

La tétrahydrobioptérine (BH4) est un cofacteur des hydroxylases, notamment celles des voies enzymatiques. Un déficit en BH4 dans l'organisme entraîne de graves troubles neurologiques associés à des symptômes tels que le retard mental ou la dystonie. Des déficits localisés au niveau du système nerveux central peuvent exister. Les diagnostics médicaux reposent, dès lors, dans le dosage des métabolites de la dopamine et de la sérotonine (BH4 inclus) dans le liquide céphalo-rachidien par chromatographie en phase liquide couplée à une oxydation électrochimique et à la fluorescence. La BH4 ne fluoresçant pas naturellement, elle doit être oxydée d'abord en dihydrobioptérine (BH2) puis en bioptérine (B). Le rendement d'oxydation faible (inférieur à 50%) montre que son mécanisme d'oxydation est plus complexe qu'il n'y paraît. Un intermédiaire réactionnel est certainement formé et limite l'oxydation. Cet intermédiaire pourrait être potentiellement de la quinonoïde dihydrobioptérine (qBH2).

L'objectif principal de ce travail a été de mettre en évidence la présence de cet intermédiaire réactionnel et de déterminer le mécanisme d'oxydation de BH4. Pour ce faire, la spectrométrie de masse à Transformée de Fourier et de Résonance Cyclotronique d'Ion (FT-ICR) couplée à l'infrarouge a été utilisée.

Nous avons ainsi pu mettre en évidence la présence de l'intermédiaire réactionnel qBH2 dans l'oxydation électrochimique et à l'air libre de la BH4. La qBH2 et la BH2 étant des isomères, elles ont donc la même masse. Cependant, elles n'ont ni le même spectre infra-rouge ni la même fragmentation. Le fragment 196 m/z et 166 m/z sont caractéristiques respectivement de la BH2 et de la qBH2. Le fragment 166 m/z disparaît progressivement et l'intensité du fragment 196 m/z augmente au cours du temps, montrant que la qBH2 s'isomérisait petit à petit en BH2.

En électrochimie, une étude du rendement d'oxydation de la BH4 en B en fonction du potentiel et du pH a été réalisée. La transformation de qBH2 en BH2 est l'étape cinétiquement limitante de l'oxydation de la BH4 en B, étant donné qu'il n'y a aucune difficulté à oxyder BH2 en B. Le pH joue aussi un rôle majeur. Le rendement d'oxydation de la BH4 en B augmente en passant d'un pH acide à neutre.



# Synthèse et Études Photophysiques de Matériaux Moléculaires Méchanofluorochromes

Marine LOUIS<sup>1</sup>, Cristian PINERO-GARCIA<sup>1</sup>, Arnaud BROSSEAU<sup>1</sup>, Gilles CLAVIER<sup>1</sup>, Fuyuki ITO<sup>2</sup>, Laurence BODELOT<sup>3</sup>, Clémence ALLAIN<sup>1</sup>, Rémi METIVIER<sup>1</sup>

<sup>1</sup> PPSM, ENS Cachan, CNRS, Université Paris-Saclay, 94230 Cachan, France;

<sup>2</sup> Dpt of Chemistry, Faculty of Education, Shinshu Univ, Nagano, Japan;

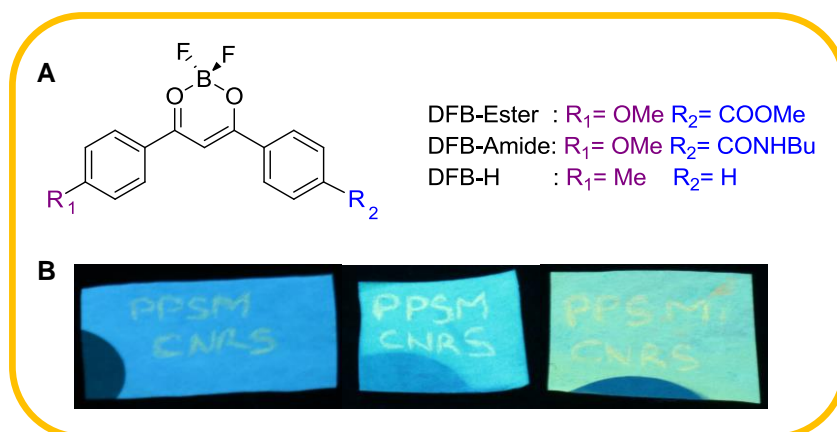
<sup>3</sup> LMS, CNRS, École Polytechnique, Université Paris-Saclay, 91128 Palaiseau, France.

[marine.louis@ens-cachan.fr](mailto:marine.louis@ens-cachan.fr)

Certains matériaux possèdent une longueur d'onde d'émission de fluorescence modulable sous l'effet de contraintes mécaniques (pression, cisaillement, étirement), ce que l'on appelle méchanofluorochromisme (MFC). Ce domaine de recherche récent et novateur,<sup>[1]</sup> se situant à la frontière entre la chimie de synthèse, la photophysique et la mécanique, nous offre des possibilités d'applications innovantes dans différents domaines (mécanobiologie, métrologie mécanique), notamment pour la réalisation de capteurs de force *in-situ* et non destructifs.<sup>[2]</sup>

Nous nous sommes intéressés à la famille des molécules bore dicétones, déjà connues pour présenter d'intéressantes propriétés MFC ainsi qu'un rendement quantique de fluorescence à l'état solide élevé.<sup>[3]</sup> Nous avons synthétisé de nouveaux composés avec des 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, théoriques et mécaniques de ces composés en solution, à l'état solide ou sous forme de nanoparticules seront exposées. Des études par spectroscopie résolue en temps et par imagerie AFM couplée à la microscopie de fluorescence seront notamment détaillées.



**Figure 1.** A. Composés synthétisés. B. Clichés des films recuits de **DFB-H** (gauche) **DFB-ester** (centre) et **DFB-amide** (droite) fluorescents. PPSM CNRS inscrit à l'aide d'une spatule en utilisant les propriétés MFC des films.

Références:

[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

## Journée CPPS 2016

Caractérisation par la spectroscopie de fluorescence résolue en temps de colorants donneur-accepteur pour la photosensibilisation de semiconducteur de type-p

**Valentin Mafféis,<sup>1</sup> Romain Brisse,<sup>2</sup> Thomas Gustavsson,<sup>1</sup> Bruno Jusselme<sup>2</sup>**

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

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

valentin.maffeis@cea.fr

Les cellules de Grätzel organiques sont aujourd'hui une alternative plausible pour les cellules basées sur le silicium atteignant 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 [2] et des applications possibles pour la photo-génération d'hydrogène.

Les colorants organiques basés sur une architecture D- $\pi$ -A sont largement plébiscités pour la photosensibilisation de par leur coût et leurs propriétés accordables.[3] 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 composent. 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 résolue en temps qui est bien adaptée aux processus de séparations de charges, d'injection de trous et de recombinaison de charges. Nous utilisons pour cela le comptage de photon simple corrélé-temps et la génération de somme de fréquence. Notamment, nous proposons une méthode de fluorescence femtoseconde pour les surfaces opaques.

[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

# Infrared spectroscopy of acetylene-rare gas complexes in He-nanodroplet

**E.T. Mengesha<sup>1</sup>, M. Briant<sup>1</sup>, M.-A. Gaveau<sup>1</sup>, J.-M. Mestdagh<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>IRAMIS/LIDYL, CEA-Saclay, FRANCE, marc.briant@cea.fr

Superfluid He nanodroplet provides an ideal environment for high resolution spectroscopic studies of species from a well-defined quantum state as it combines the advantages of supersonic free-jet (isolation and minimum environmental perturbation) and matrix (very low temperature, 0.38K) spectroscopies. He nanodroplet is a fragile cluster with He-Cluster binding energy of 5 cm<sup>-1</sup>. Such characteristics are exploited for a long time by the Helium nanodroplet isolation (HENDI) technique to provide direct infrared absorption spectra of a wide range of molecules [1, 2]. The present work reports such measurements for documenting the high resolution rovibrational spectroscopy of Acetylene and Acetylene-rare gas complexes (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>; C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-Ne, Ar, Kr and Xe) in the  $\nu_3$  region of the asymmetric C-H stretch (Figure 1). This spectral region is interesting because a Fermi resonance exists between  $\nu_3$  and  $\nu_2+\nu_4+\nu_5$  modes which splits the  $\nu_3$  modes in a dyad. Only the absorption spectrum of pure acetylene hosted in helium droplets was reported in the literature [3]. Although the spectroscopy of acetylene-rare gas complexes is available in supersonic jet experiments for some rare gases (Ne, Ar), it was not reported in He droplets [4, 5]. This work addresses several points, in particular whether the Fermi resonance is affected by the presence of the rare gas and whether the equivalence between the two H-atoms of C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> remains preserved after complexation.

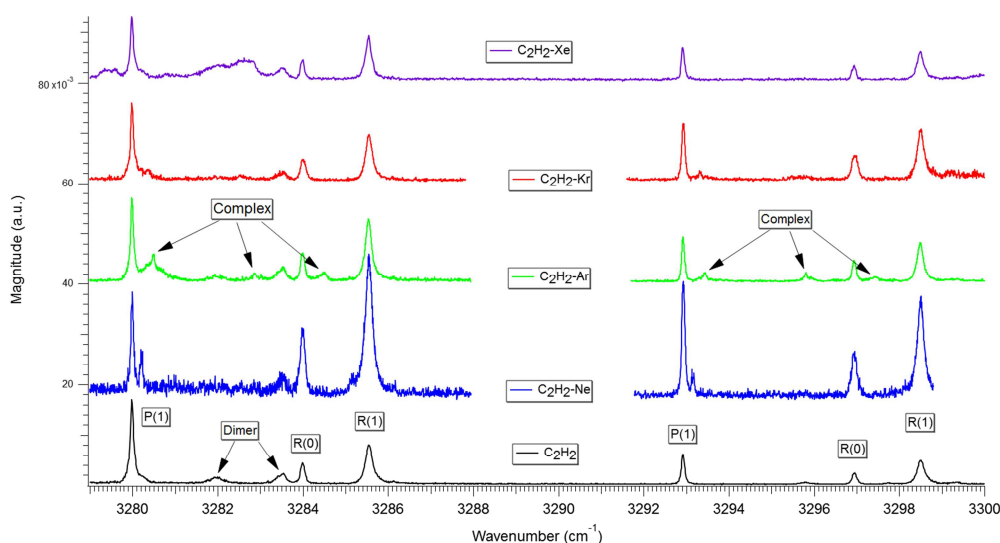


Figure 1: Infrared absorption spectrum of acetylene and acetylene-rare gas complexes (as labeled in the figure). The spectra on the left and right side of the figure correspond to the lower and upper components of the dyad due to the Fermi resonance. (conditions:  $T_0 = 10.8$  K,  $P_0 = 8$  bars, nozzle diameter,  $D = 5$   $\mu$ m)

## Bibliography

- [1]. M. Hartmann, R. E. Miller, J. P. Toennies, A. Vilesov, *Physical Review Letters* **75**, 1566 (1995).
- [2]. F. Stienkemeier, K. K. Lehmann, *Journal of Physics B-atomic Molecular and Optical Physics* **39**, R127 (2006).
- [3]. K. Nauta, R.E Miller, *J. Chem. Phys.*, **18**, 8384 (2001).
- [4]. R. J. Bemish, P. A. Block, L. G. Pedersen, W. Yang, and R. E. Miller, *J. Chem. Phys.* **99**, 8585 (1993).
- [5]. Bemish, R. J., Oudejans, L., Miller, R. E., Moszynski, R., Heijmen, T. G., Korona, T., and van der Avoird, A. (1998). *J. Chem. Phys.*, **109** (20), 8968-8979.

## Environmental analysis of fungicides phototransformation products: laboratory modeling versus real samples.

Edith Nicol<sup>1\*</sup>, Caroline Berenger<sup>1</sup>, Houda Chayata<sup>1</sup>, Sophie Bourcier<sup>1</sup>, Stéphane Bouchonnet<sup>1</sup>

1. Laboratoire de Chimie Moléculaire, Ecole Polytechnique, CNRS, Palaiseau, France

\* [edith.nicol@polytechnique.edu](mailto:edith.nicol@polytechnique.edu)

Switch<sup>®</sup> is a fungicide mixture mainly used against Botrytis on fruits and vegetables. This commercial mixture is composed of two fungicides, Fludioxonil and Cyprodinil (25 and 37,5%, respectively) and adjuvants [1]. Application of Switch<sup>®</sup> is carried out at berry touch, veraison and preharvest, so that the fungicides and the adjuvant are exposed to direct sunlight on fruits and leaves. This may lead to the formation of photoproducts potentially more toxic than the pesticides themselves. The photodegradation products might pass through the skin and thus be found in the flesh of fruits [2]. Many studies have been devoted to the photodegradation of pesticides but none of them took into account the possible occurrence of cross-reactions between the fungicides and the commercial excipients.

In this study, Fludioxonil and Cyprodinil were first irradiated separately in order to identify photoproducts of each pesticide [3]. UV-Vis irradiation was carried out in a mercury lamp-photoreactor. Structural identification was achieved using LC-HRMS/MS. The results of photolysis of Switch<sup>®</sup> and both fungicides in mixture (without adjuvants) were compared to those obtained with fungicides alone, in order to study cross-reactivity between both fungicides and/or between fungicides and one or several adjuvant compounds. In vitro toxicity tests on *vibrio fischeri* were also used to compare the effect of photolysis on Switch<sup>®</sup> and both fungicide toxicities. Results will be shown and potential agonist and antagonistic effects will be discussed.

[1] E. Pose-Juan, R. Rial-Otero, M. Paradelo, J.E. Lopez-Periago, Journal of hazardous materials, 193 (2011) 288-295.

[2] Y. Lassalle, H. Jellouli, L. Ballerini, Y. Souissi, E. Nicol, S. Bourcier, S. Bouchonnet, Journal of chromatography. A, 1371 (2014) 146-153.

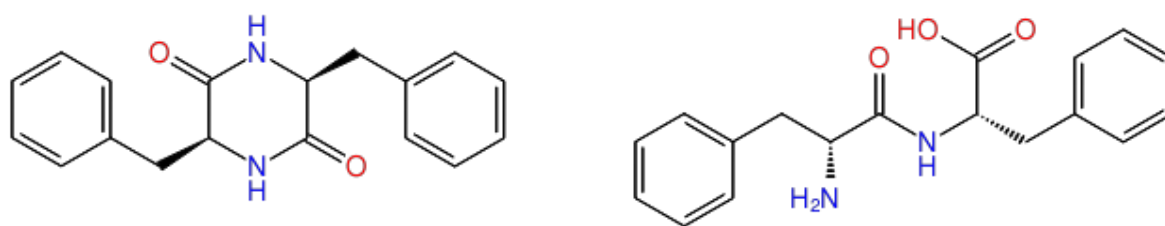
[3] Y. Lassalle, E. Nicol, C. Genty, S. Bourcier, S. Bouchonnet, Journal of mass spectrometry : JMS, 50 (2015) 864-869.

## Bi-Chromophoric chiral peptides studied by conformation-sensitive vibrational spectroscopy

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

*ISMO, Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay, Centre universitaire d'Orsay, Bât 210, 91405  
ORSAY CEDEX, France*

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. The aim of this work is to study the conformational preferences of neutral and ionic Bi-chromophoric chiral peptides in the gas phase, like linear and cyclic diphenylalanine (Phe-Phe) (**Fig. a.**). Combining laser spectroscopy with supersonic expansion, R2PI and IR–UV hole burning spectra have been obtained to identify the vibrational signature of different conformers. In the cyclic Phe-Phe systems, we identified one conformer for each LD\_cyclic(Phe-Phe) and LL\_cyclic(Phe-Phe). While in linear (Phe-Phe) systems is a bit more complicated, we identified three conformers for LD\_linear(Phe-Phe) and two for LL\_linear(Phe-Phe). The experimental results have been compared with DFT calculations of the most stable conformers and their vibrational modes. Structures have been proposed by comparing the calculation results with experimental data.



**Fig a.:** System under study. *Left* – cyclic (Phe-Phe). *Right* – linear (Phe-Phe)

# Photochromism: from research to teaching

Jonathan Piard <sup>1</sup>

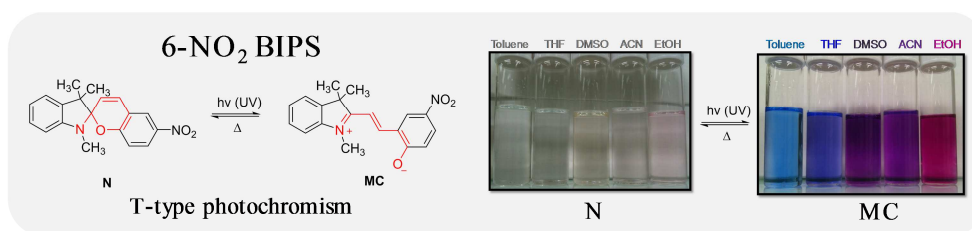
<sup>1</sup>Chemistry Department, ENS Cachan, 94230, France  
E-mail : Jonathan.piard@ens-cachan.fr

Oral communication

Poster

Photochromism can be considered as a fast growing domain of research as a five-fold increase of the number of publications is observed since 1990s. Anyone, even without being familiar with photochromic process can easily understand the notion of reversible change and be attracted by color changes. Furthermore, several photochromic systems (T and P-type) appears as useful tools to illustrate many chemical notions from high school to postgraduate level. For example, kinetics of the back reaction of 6-NO<sub>2</sub> BIPS) can be used (Figure 1) :

- to design easily handled devices when dispersed in a polymer matrix or dissolved in toluene for popular science demonstrations.
- as a all in one system to illustrate kinetics factors in high school courses.
- as an undergraduate classroom experiment to investigate kinetics and thermodynamics parameters or a relevant example of activated complex theory [1].
- as an interesting example of negative solvatochromism by investigating this reaction for five different solvents at several temperatures in a postgraduate practical work [1].



## Use or study of the thermal back reaction

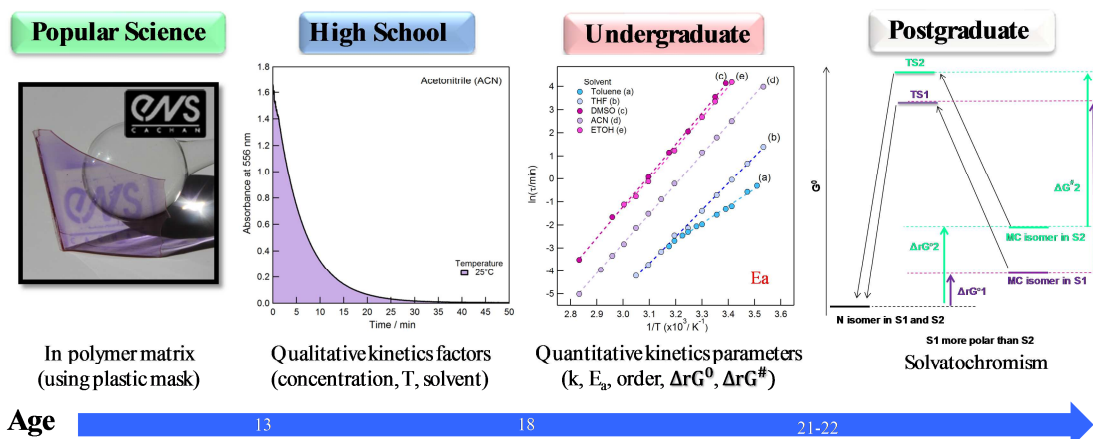


Figure 1. Example of several investigations of the thermal back reaction of one T-type photochromic system (6-NO<sub>2</sub> NIPS) from popular science to postgraduate level.

All the experiments described may be performed in a chemistry laboratory (from high school to postgraduate), relatively cheap and safe. For applications to popular science, all materials can be purchased easily.

# Femtosecond dynamics of isolated radicals in the gas phase

Anja Röder<sup>1</sup>, Lionel Poisson<sup>2</sup>, Ingo Fischer<sup>1</sup>, Roland Mitric<sup>1</sup>

<sup>1</sup>University of Wuerzburg, Am Hubland Süd 97074 Wuerzburg, Germany

<sup>2</sup>LIDYL, CEA, CNRS, Université Paris-Saclay, CEA Saclay 91191 Gif-sur-Yvette France

[anja.roeder@cea.fr](mailto:anja.roeder@cea.fr)

Radicals are important intermediates in combustion processes [1] and in the formation of polyaromatic hydrocarbons (PAHs), a precursor to soot [2]. They are involved in the formation of complex molecules in outer space and in galactic clouds [3], since they are most often thermodynamically stable and kinetically instable.

The benzyl radicals were produced from nitrite precursors via pyrolysis and subsequently expanded in a molecular beam. Using femtosecond pump-probe spectroscopy the lifetimes of their excited states were examined via photoelectron spectroscopy and mass spectroscopy.

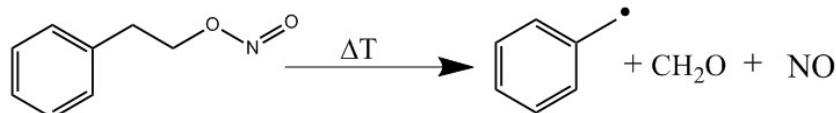


Figure 1: Generation of the benzyl radical via pyrolysis

The benzyl radical was excited in the D<sub>9</sub> state using 265 nm and ionized with either a 798 nm or the BBO-doubled 398 nm probe pulse. The time-resolved mass spectra of the benzyl radical with 798 nm showed two time constants ( $\tau_1 = 70$  fs;  $\tau_2 = 1.5$  ps), while with 398 nm only one time constant ( $\tau_1 = 80$  fs) could be observed.

In the photoelectron spectra with 798 nm a Rydberg fingerprint spectra was observed, showing the same time constants as before, while the photoelectron spectra with a 398 nm probe pulse showed only one peak with a time dependence.

These results can be understood in framework of the calculations performed by the group of R. Mitric (Wuerzburg), in which the initial populated D<sub>9</sub> state decays quickly via the D<sub>8</sub> to the D<sub>7</sub> state (short time constant), which decays more slowly to the D<sub>2</sub>/D<sub>1</sub> state (long time constant). Since the spectra obtained by the 798 nm probe pulse is issued from a multiphoton ionization, the total deposited energy is higher for the 798 nm probe pulse than for the 398 nm probe pulse, explaining why deeper states are probed by the 798 nm probe pulse.

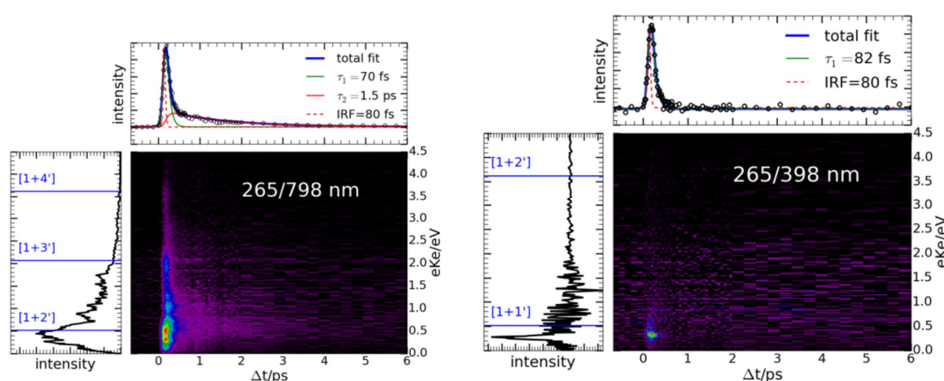


Figure 2: Photoelectron spectra with 798 nm probe (left) and 398 nm probe (right) pulse

[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

# Dommages aux protéines induits par le stress oxydant

<sup>1)</sup> Lucie Huart, Stéphanie Droniou, Emilie Brun, Cécile Sicard-Roselli

<sup>2)</sup> Patricia Duchambon, Yves Blouquit

<sup>3)</sup> Nicolas Moniaux

<sup>1)</sup> *Laboratoire de Chimie Physique, CNRS UMR 8000, Université Paris-Saclay, 91405 Orsay Cedex*

<sup>2)</sup> *INSERM U759, Imagerie Intégrative, Institut Curie, Centre de Recherche, Laboratoire R. Latarjet, Campus Universitaire d'Orsay, Bât. 112, 91405 Orsay Cedex*

<sup>3)</sup> *Centre hépato-biliaire Hopital Paul Brousse, INSERM U785, 94700 Villejuif*

Les modifications oxydatives de protéines et enzymes jouent un rôle primordial dans nombreuses pathologies humaines [1-3]. Ces oxydations peuvent être induites par des espèces réactives de l'oxygène par exemple les radicaux hydroxyle ou superoxyde. Ces radicaux nécessaires à des processus biologiques tels que la signalisation sont également capables d'induire des dommages biologiques irréversibles.

Dans ce cadre, l'équipe s'intéresse à la production sélective de radicaux par radiolyse et aux dommages oxydatifs qu'ils induisent sur des protéines (modifications structurales, scission ou agrégation, carbonylation). Pour cela, de nombreuses techniques physico-chimiques complémentaires nous permettent d'identifier et quantifier ces modifications (dichroïsme circulaire, spectrométrie de masse, dosage des fonctions carbonyle, spectroscopies optiques...). Ce poster présente les travaux que nous avons réalisés sur deux protéines humaines, la centrine 2 et la HIP –PAP [4,5].

[1] R. T. Dean, S. Fu, R. Stocker. and M. J. Davies: **Biochemistry and pathology of radical-mediated protein oxidation**. *Biochem. J.* 1997 324, 1-18

[2] Michael J. Davies and Roger T. Dean **Radical-Mediated Protein Oxidation: From Chemistry to Medicine (Oxford Science Publications)** 1998

[3] B. Halliwell, J.M.C. Gutteridge: **Free Radicals in Biology and Medicine**.3rd ed., Oxford University Press, Oxford, 1999.

[4] Blouquit Y, Duchambon P, Brun E, Marco S, Rusconi F, Sicard-Roselli C. **High sensitivity of human centrin 2 toward radiolytical oxidation: C-terminal tyrosinyl residue as the main target**. *Free Radical Biology and Medicine* 43:216–228, 2007.

[5] Brun E., Blouquit Y., Duchambon P., Malosse C., Chamot-Rooke J. , Sicard-Roselli C. **Oxidative stress induces mainly human centrin 2 polymerisation**, *Int. J. Radiat. Biol.*, 86 (8): 657–668, 2010.



# Analyse de l'extrême surface de nanoobjets isolés par XPS

Olivier Sublemontier<sup>f</sup>, Safia Benkoula<sup>g</sup>, Damien Aureau<sup>y</sup>, Christophe Nicolas<sup>g</sup>, Minna Patanen<sup>g</sup>, Harold Kintz<sup>f</sup>, Xiaojing Liu<sup>g</sup>, Marc-André Gaveau<sup>f</sup>, Jean-Luc Le Garrec<sup>a</sup>, Emmanuel Robert<sup>g</sup>, Flory-Anne Barreda<sup>e,g</sup>, Arnaud Etcheberry<sup>y</sup>, Cécile Reynaud<sup>f</sup>, James B. Mitchell<sup>a</sup> and Catalin Miron<sup>g</sup>.

<sup>f</sup>NIMBE-UMR 3685/CEA/CNRS/Université Paris-Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette cedex, France,

<sup>g</sup>Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, Saint-Aubin, BP 48, 91192 Gif-sur-Yvette Cedex, France,

<sup>a</sup>Institut Lavoisier de Versailles, Université Versailles-St Quentin, UMR CNRS 8180, 78035 Versailles, France

<sup>e</sup>Institut de Physique de Rennes, Université Rennes 1, 35042 Rennes, France

La spectroscopie de photoélectrons X (XPS) est une technique d'analyse de surface très efficace et qui progresse toujours. Toutefois, lorsqu'elle est appliquée à des nano-objets, cette technique fait face à des inconvénients dus aux interactions avec le substrat et l'échantillon ainsi qu'à des effets de charge<sup>1</sup>. Nous présentons une nouvelle approche expérimentale de l'XPS basée sur le couplage du rayonnement synchrotron avec un faisceau sous vide de nanoparticules libres, focalisé par un système de lentilles aérodynamiques<sup>2</sup>. Deux exemples d'expériences réalisées sur la ligne PLEIADES du synchrotron SOLEIL seront présentés pour illustrer l'efficacité de cette approche schématisée sur la Fig. 1a.

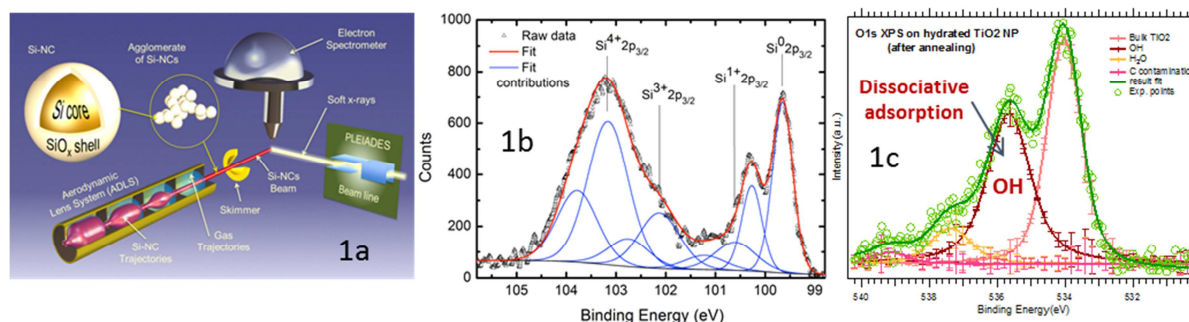


Fig. 1a. XPS de nanoparticules libres par l'interaction d'un faisceau synchrotron avec un jet de nanoparticules.

Fig. 1b. Spectre XPS Si2p de nanocristaux de Si isolés. Fig. 1c. Spectre XPS O1s de nanoparticules de TiO<sub>2</sub> hydratées.

Dans le premier exemple, la structure de l'interface Si/SiO<sub>2</sub> est ainsi sondée sans aucune interaction avec le substrat sur des nanocristaux de silicium préalablement oxydés à l'air ambiant<sup>1</sup> (Fig. 1b) ou par traitement thermique sous air. La caractérisation complète de la surface a été obtenue pour différentes tailles de nanocristaux compris entre 4 et 80 nm et pour différents traitements oxydants. La technique permet de sonder la présence des différents états d'oxydation à l'interface et d'en déduire une épaisseur de la couche d'oxyde. Pour les nanoparticules les plus petites et les plus oxydées, une interface relativement abrupte comportant des doubles liaisons Si=O est mise en évidence.

Dans le deuxième exemple, l'adsorption d'eau à la surface de nanoparticules de TiO<sub>2</sub> est étudiée en phase gazeuse<sup>3</sup>. Des aérosols secs de TiO<sub>2</sub> sont exposés à une pression de vapeur d'eau contrôlée avant d'être directement analysées par XPS. La technique permet ici l'observation d'une adsorption majoritairement dissociative de l'eau à la surface du TiO<sub>2</sub> dans sa toute première phase, mettant en évidence une surface largement recouverte de groupements OH (Fig. 1c).

[1] 1. Baer, D. R., Gaspar, D. J., Nachimuthu, P., Techane, S. D. & Castner, D. G. **Application of surface chemical analysis tools for characterization of nanoparticles.** *Anal. Bioanal. Chem.* 396, 983–1002 (2010).

[2] Sublemontier, O. et al. **X-ray Photoelectron Spectroscopy of Isolated Nanoparticles.** *J. Phys. Chem. Lett.* 5, 3399–3403 (2014).

[3] Benkoula, S. et al. **Water adsorption on TiO<sub>2</sub> surfaces probed by soft X-ray spectroscopies: bulk materials vs. isolated nanoparticles.** *Sci. Rep.* 5, 15088 (2015).

## **Polymères hybrides organiques-inorganiques fonctionnalisés pour le relargage contrôlé de composés organiques volatils : application à la production de matériaux standards émissifs**

**Clarisse Tran<sup>1</sup>, Sabine Crunaire<sup>2</sup>, Jean-Luc Wojkiewicz<sup>2</sup>, Patrice Coddeville<sup>2</sup>, Thu-Hoa Tran-Thi<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> LEDNA, NIMBE UMR 3685, CEA-CNRS, Université Paris Saclay, CEA Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette

<sup>2</sup> Département Science de l'Atmosphère et Génie de l'Environnement, École des Mines de Douai, 59500 Douai

La thématique de la qualité de l'air intérieur (QAI) est aujourd'hui reconnue comme un enjeu de santé publique tant au niveau international qu'en France. En effet, la pollution de l'air intérieur est suspectée de jouer un rôle significatif dans l'accroissement de diverses pathologies chroniques. Informer le public sur la QAI demeure un problème complexe dans la mesure où il existe un grand nombre de polluants présents dans l'air intérieur : des polluants physiques, biologiques et chimiques tels les composés organiques volatils (COV).

La réglementation dans le domaine de la QAI repose à la fois sur la prévention de la santé publique mais aussi sur les engagements du Grenelle de l'Environnement à savoir la mise en place d'un étiquetage des matériaux pouvant émettre des polluants dans l'air intérieur. Si de nombreuses méthodes de mesure des émissions existent, il n'y a à ce jour pas de matériaux de référence fiables et faciles d'utilisation. Face à ce problème, il convient alors de produire des matériaux pouvant être utilisés comme des matériaux standards de mesures des taux d'émission de divers polluants gazeux.

Dans le présent projet, le LEDNA (Laboratoire Édifices Nanométriques (NIMBE, UMR 3685, CEA Saclay) et le Département SAGE (Science Atmosphérique et Génie de l'Environnement) de l'École des Mines de Douai travailleront en collaboration pour synthétiser des matériaux sol-gel nanoporeux capables de piéger de manière réversible les polluants afin de les émettre de façon constante pendant une durée finie.

# Mécanismes de relaxation d'états excités de peptides modèles

Thibaut Very<sup>a,b</sup>, Valérie Brenner<sup>a</sup>

a) CEA/IRAMIS/LIDYL CEA UMR 9222 Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette, France

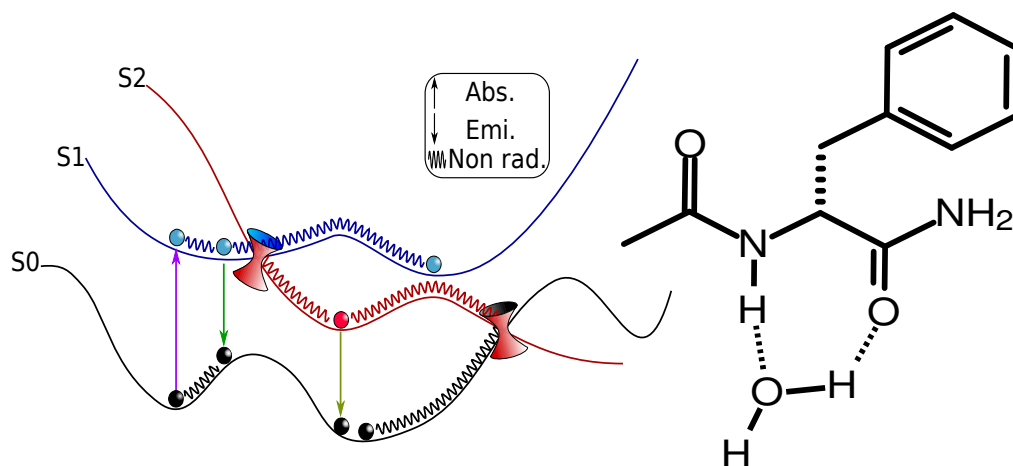
b) Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques - UMR5626 Université Paul Sabatier - Bat. 3R1b4 - 118 route de Narbonne 31062 Toulouse Cedex 09, France

De nombreuses molécules biologiques possèdent des groupements réagissant avec la lumière. Ces chromophores peuvent être portés sur un état électronique excité par l'absorption de photon. Dans cet état, différents mécanismes qui ne sont pas accessibles dans l'état fondamental le deviennent. Cela peut engendrer des dommages qui vont créer des lésions dans les molécules et, par conséquent, altérer le bon fonctionnement de ces dernières.

La compréhension des processus fondamentaux de relaxation non-radiative est alors nécessaire afin de pouvoir prévenir ou traiter les dommages. Cette étude repose sur l'utilisation de différents outils de la chimie théorique afin de comprendre la dynamique de peptides modèle dans l'état excité<sup>1</sup>.

En particulier, nous utilisons la méthode de dynamique non-adiabatique qui permet de propager les trajectoires sur différents états excités. Les mécanismes sont obtenus en localisant des zones des surfaces d'énergie potentielle importantes comme les intersections coniques.

La méthode de calcul des états excités est la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT).



<sup>1</sup> Mališ, Momir et al. (2012). Unraveling the mechanisms of nonradiative deactivation in model peptides following photoexcitation of a phenylalanine residue. *Journal of the American Chemical Society*, 134(50), 20340–51.