



**ÉCOLE DOCTORALE DE CHIMIE DE PARIS-SUD
(ED 470)**

UNIVERSITE DE PARIS-SUD
BÂTIMENT 410
91405 ORSAY Cedex France

Directeur : Patrick BERTHET
Directeur Adjoint : Philippe MAÎTRE

Assistante : Corinne RUELLO

Tel: 01 69 15 31 29
Fax: 01 69 15 31 30
Mel: ecole-doctorale.chimie@u-psud.fr

Journées de l'École Doctorale :

18 et 19 Septembre 2013
Bâtiment 338
Université de Paris Sud

Comité d'Organisation : Nathalie HERLIN-BOIME, Hynd REMITA, Arnaud VOITURIEZ,
Philippe MAITRE, Patrick BERTHET, Corinne RUELLO

LE MOT DU DIRECTEUR

Dans le cadre du processus de Bologne (conférence ministérielle européenne de juin 1999), la création de l'Espace Européen de l'Enseignement Supérieur a conduit à la structuration de celui-ci en trois cycles Licence-Master-Doctorat (LMD). Au niveau du doctorat, cette structuration s'est traduite par la création systématique d'écoles doctorales comme cadre de la préparation de la thèse. Les Ecoles Doctorales, construites autour d'unités ou d'équipes d'accueil clairement identifiées, ont pour mission d'organiser la formation des docteurs et de les préparer à leur insertion professionnelle (arrêté du 7 août 2006). Développer chez les doctorants le sentiment d'appartenance à leur école doctorale est l'un des objectifs de chacune d'entre elles. Des événements tels que les Journées de l'Ecole Doctorale constituent un moyen privilégié de développer ce sentiment. Ces journées ont donc été organisées de façon systématique depuis la création de l'Ecole Doctorale Chimie de Paris Sud dans son périmètre actuel en 2006.

Cet événement permet également à chacun d'appréhender la structure de votre Ecole Doctorale qui sera résumée ici à partir de quelques statistiques concernant tant les doctorants que les équipes d'accueil dans lesquelles s'effectuent leurs travaux de recherche. Le nombre de nouveaux entrants et le nombre de thèses soutenues chaque année sont en moyenne voisins de 65. La durée moyenne des thèses est d'environ 40 mois, ce qui conduit un nombre important de doctorants à effectuer une quatrième inscription pour soutenir leurs thèses dans les derniers mois de l'année civile. Les équipes d'accueil sont situées, d'une part, sur les campus d'Orsay et de Châtenay-Malabry de l'Université et, d'autre part, sur ceux d'autres organismes de recherche : CNRS à Gif sur Yvette, CEA à Saclay, SOLEIL à Saint-Aubin. L'encadrement des doctorants en chimie est assuré par une partie des 215 chercheurs et enseignants-chercheurs titulaires d'une habilitation à diriger des recherches et rattachés à notre ED, souvent assistés de collègues plus jeunes. Une vingtaine de doctorants préparent leurs thèses dans le cadre d'une cotutelle impliquant une université étrangère. Ces thèses en cotutelle témoignent de l'ouverture internationale de notre ED. De plus, cette ouverture va se trouver renforcée par la convention signée entre le Chinese Scholarship Council (CSC) et l'Université Paris Sud. Celle-ci prévoit que jusqu'à 40 doctorants chinois, financés par le CSC, seront accueillis chaque année dans notre université. Dès cette rentrée quatre d'entre eux vont intégrer notre ED.

Le fonctionnement des écoles doctorales et les conditions de préparation et de soutenance des thèses sont définis par deux arrêtés ministériels d'août 2006, arrêtés disponibles sur le site web de l'ED.

L'application de ces arrêtés a conduit en pratique à différentes évolutions au cours des années qui ont suivi. Parmi les points les plus importants pour les doctorants de l'Université Paris Sud, on notera, d'une part, la mise en place d'une procédure de dépôt électronique des thèses depuis janvier 2011 et, d'autre part, l'adoption d'une nouvelle charte du doctorat en 2010 par le Conseil Scientifique de l'Université. Cette charte vient de connaître de légères modifications et une nouvelle version est en vigueur depuis le 2 septembre. Cette nouvelle version ne s'applique qu'aux nouveaux doctorants s'inscrivant dans notre Université.

Pour la troisième année consécutive, l'Université Paris Sud a organisé une cérémonie de remise des diplômes de docteur de l'Université qui a eu lieu le 28 juin dernier sous le parrainage de Madame Hélène Langevin-Joliot. Petite fille de Pierre et Marie Curie, fille d'Irène et Frédéric Joliot, Hélène Langevin-Joliot a effectué toute sa carrière à l'Institut de Physique Nucléaire d'Orsay. Son discours, comportant un témoignage passionnant sur l'histoire du campus d'Orsay, a été très apprécié par l'assistance et longuement applaudi. Près de 200 docteurs ont participé à cette cérémonie dont vous pourrez trouver des images sur le site web de l'Université. L'association ADDOC, dont des représentants interviendront pendant les JED, a joué un rôle déterminant dans l'organisation de cette cérémonie. En 2011 d'abord, en sachant convaincre les responsables de l'Université de son intérêt, puis en participant activement au déroulement des trois premières éditions de celle-ci.

L'année 2013 est une année charnière pour l'ensemble des écoles doctorales de l'Université Paris Sud et plus généralement pour toutes celles du périmètre de la future université Paris Saclay. Toutes ces écoles doctorales ont d'abord dû établir des bilans de leurs activités de ces cinq dernières années. Ces bilans, comportant des données détaillées sur le financement et la durée des thèses, les taux d'encadrement des doctorants, les publications et l'insertion des docteurs, seront évalués par l'Agence d'Évaluation de la Recherche et de l'Enseignement Supérieur (AERES) dans les prochains mois. L'AERES aura également pour mission d'examiner les projets de restructuration des écoles doctorales dans le cadre de l'Université Paris-Saclay. Si l'AERES donne un avis favorable, votre ED sera amenée à en intégrer une nouvelle qui s'appellera « Chimie et ses Interfaces ». Cette nouvelle ED sera mise en place à partir de janvier 2015, elle accueillera aussi des doctorants et des équipes d'accueil de l'Université Versailles Saint-Quentin, de l'Université d'Evry Val d'Essonne, de l'École Normale Supérieure de Cachan et de l'École Polytechnique. Le nombre de doctorants entrant chaque année dans cette école devrait être de l'ordre de 90.

L'insertion des doctorants est un souci constant de votre ED et du réseau des écoles doctorales de chimie (REDOX) auquel elle appartient. Ce réseau qui bénéficie du soutien actif de la Fondation de la Maison de la Chimie et de l'Union des Industries Chimiques a mis en place un outil emploi sous la forme d'un site web ouvert aux docteurs, futurs docteurs et aux recruteurs : <http://emploi.docteurs-chimie.org/>

Le programme des JED2013 comporte deux conférences plénières présentées par des intervenants extérieurs que je remercie de leur participation, vingt-quatre communications orales et plus de 90 communications par affiche. Je rappellerai ici que le succès des JED dépend fortement des efforts entrepris pour rendre les communications accessibles à des chimistes de spécialités souvent très différentes. Depuis 2010, un prix est attribué à l'auteur de la contribution orale qui atteint le mieux cet objectif. En 2012, ce prix a été attribué à Julien Lejeune (ICMMO). Le lauréat du prix 2013 sera connu à l'issue des actuelles JED. Je terminerai en remerciant les membres du comité d'organisation et les modérateurs des différentes sessions pour leurs contributions au bon déroulement des JED2013.

Patrick Berthet



L'ED470 est membre fondateur du réseau REDOX des Ecoles Doctorales de Chimie.

Journées de l'Ecole Doctorale de Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013

Bâtiment 338

Université de Paris-Sud

Programme

Mercredi 18 septembre 2013

8H 30 : mise en place des posters

9H00-9H15 : Introduction, présentation de la journée

9H15-10H15 : CONFERENCE : PENA Anna-Maria L'Oréal - Aulnay-Sous-Bois,

TITRE : Imagerie non invasive de la peau : un outil de recherche pour l'évaluation d'actifs cosmétiques

10H15-11H00 : Communications par affiches. Pause Café.

Session 1: Modérateur : PINAULT Mathieu

11H00 : Communication orale N°1 : PASQUIER Sacha

11H20 : Communication orale N°2 : YAVARI Keihann

11H40 : Communication orale N°3 : BEKKAYE Mathieu

12H00 : Communication orale N°4 : CHERDO Stéphanie

12H20-14H00 : Communications par affiches. Déjeuner.

Session 2: Modérateur : VOITURIEZ Arnaud

14H00 : Communication orale N°5 : DEQUIREZ Geoffroy

14H20 : Communication orale N°6 : SEGAUD Nathalie

14H40 : Communication orale N°7 : THEVENIN Marion

15H00 : Communication orale N°8 : BETOLNGAR Dahdjim-Benoît

15H20-16H20 : Communications par affiches. Pause Café.

Session 3: Modérateur : BEZZENINE Sophie

16H20 : Communication orale N°9 : MESBAH Kiarach

16H40 : Communication orale N°10 : FERRY Angélique

17H00 : Communication orale N°11 : LIETARD Aude

17H20 : Communication orale N°12 : LARFAILLOU Séverin

Journées de l'Ecole Doctorale de Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013

Bâtiment 338

Université de Paris-Sud

Programme

Jeudi 19 septembre 2013

9H00-10H00 : CONFERENCE : COUVREUR Patrick Institut Galien, UMR-CNRS 8612,UPS
Titre : Les nanotechnologies: un espoir pour la découverte de nouveaux médicaments?

10H00-10H45 : Communications par affiches. Pause Café.

Session 4: Modérateur : REMITA Hynd

10H45 : Communication orale N°13 : PEZZOTTA Justine

11H05 : Communication orale N°14 : SHETH Sujitraj

11H25 : Communication orale N°15 : STEMPER Jérémie

11H45 : Communication orale N°16 : DUIGOU Olivier

12H05-13H45 : Communications par affiches. Déjeuner.

Session 5: Modérateur : DUGAVE Christophe

13H45 : Communication orale N°17 : VYUMVUHORE Raoul

14H05 : Communication orale N°18 : MINARD Corinne

14H25 : Communication orale N°19 : XIAO Ji

14H45 : Communication orale N°20 : NGUYEN Trung-Hieu

15H05-16H00 : Communications par affiches. Pause Café.

Session 6: Modérateur : DAZZI Alexandre

16H00 : Communication orale N°21 : FANG Weizhen

16H20 : Communication orale N°22 : HERVE Alexandre

16H40 : Communication orale N°23 : BOL Ludivine

17H00 : Communication orale N°24 : SUN Linhao

17H20 : Présentation de l'Association ADDOC Vivien BERTHELOT et Dahdjim BETOLNGAR

17H20 : Délibération du jury

17H30 : Représentants des Doctorants

17H35 : Remise du diplôme de la meilleure Communication des JED 2013

COMMUNICATIONS PAR AFFICHES

Les communications resteront affichées toute la journée et 6 plages de discussion sont prévues :

- De 10h15 à 11h, de 12H20 à 14H et de 15H20 à 16H20 le mercredi 18 septembre 2013
- de 10H à 10H45, de 12H05 à 13h45 et de 15H05 à 16H le jeudi 19 septembre 2013

Les communications par affiche seront disposées sur les panneaux numérotés correspondants :

COM 1 : PASQUIER Sacha	COM 13 : PEZZOTTA Justine	
COM 2 : YAVARI Keihann	COM 14 : SHETH Sujitraj	
COM 3 : BEKKAYE Mathieu	COM 15 : STEMPEL Jérémie	
COM 4 : CHERDO Stéphanie	COM 16 : DUIGOU Olivier	
COM 5 : DEQUIREZ Geoffroy	COM 17 : VYUMVUHORE Raoul	
COM 6 : SEGAUD Nathalie	COM 18 : MINARD Corinne	
COM 7 : THEVENIN Marion	COM 19 : XIAO Ji	
COM 8 : BETOLNGAR Dahdjim-Benoît	COM 20 : NGUYEN Trung-Hieu	
COM 9 : MESBAH Kiarach	COM 21 : FANG Weizhen	
COM 10 : FERRY Angélique	COM 22 : HERVE Alexandre	
COM 11 : LIETARD Aude	COM 23 : BOL Ludivine	
COM 12 : LARFAILLOU Séverin	COM 24 : SUN Linhao	
P 1 : BEKKAYE Mathieu	P 34 : SUN Linhao	P 67 : HROMJAKOVA Tatiana
P 2 : BERTHELOT Vivien	P 35 : GOMES Christophe	P 68 : LAUNEZ Rémy
P 3 : BOUTONNET Baptiste	P 36 : LE Xuan-Tien	P 69 : LU Yunyu
P 4 : CHENEL Aurélie	P 37 : MIODEK Anna	P 70 : MARIE Anne-Lise
P 5 : DOUNGME NE Florian	P 38 : TANG Shun	P 71 : MASOUD Rawand
P 6 : EL-DEMERDASH, Amr	P 39 : THOMASSET Amélia	P 72 : MICHELET Bastien
P 7 : GILLARD Laura	P 40 : BOIREAU-ADAMEZYK Elise	P 73 : MOREL Elodie
P 8 : HENTZ Alexandre	P 41 : FREM Dany	P 74 : NARBONNE Vanessa
P 9 : LAISNEY Jérôme	P 42 : HEMMERY Hélène	P 75 : RAMBLA Matt
P 10 : LAURENT Grégory	P 43 : LACHKAR David	P 76 : ROUX Yoann
P 11 : LIU Wenqing	P 44 : LE Thanh-Nghi	P 77 : SOURICE Julien
P 12 : LANFANT Briac	P 45 : MARTZ François	P 78 : TANG Lu
P 13 : DEBSKI Nicolas	P 46 : NGUYEN Luong Lam	P 79 : TOMAKINIAN Terry
P 14 : GUIBAL Pierre	P 47 : NGUYEN Thi-Huong	P 80 : TRANNOY Virgile
P 15 : PEREZ VASQUEZ Naira	P 48 : STANOVYCH Andrii	P 81 : TREHOUX Alexandre
P 16 : GERMAIN Stéphane	P 49 : VO Thi Thanh Xuan	P 82 : XOLIN Amandine
P 17 : BEDEL Sophie	P 50 : WANG Jin	P 83 : ZIEGLER Cornélia
P 18 : IVASHCHENKO Vladimir	P 51 : XIE Xiao	P 84 : SEGAUD Nathalie
P 19 : PITOUX Daisy	P 52 : ZAKHIA Georges	P 85 : LIETARD Aude
P 20 : VALLET Anne-Laure	P 53 : ZHANG Yang	P 86 : SHETH Sujitraj
P 21 : ZHANG Yan	P 54 : BOUHADOUN Sarah	P 87 : STEMPEL Jérémy
P 22 : SELLAMI Neila	P 55 : BURON Charlotte	P 88 : MINARD Corinne
P 23 : ARAYA-FARIAS Monica	P 56 : CHELLY Kaouther	P 89 : VRANCKX Stéphane
P 24 : BLONDIAUX Enguerrand	P 57 : DALLA BERNARDINA Simona	P 90 : BOUTY Adrien
P 25 : PERVEAUX Aurélie	P 58 : DENIZOT Natacha	P 91 : YAVARI Keihann
P 26 : PERVEAUX Aurélie	P 59 : DEVILLERS Marion	P 92 : TAGLANG Céline
P 27 : TRAN Minh Quan	P 60 : GICQUEL Maxime	P 93 : ATEBA BETANDA Yanick
P 28 : FEGHALI Elias	P 61 : GOBE Valérian	P 94 : PAUL Gabriella
P 29 : FROGNEUX Xavier	P 62 : GOMES Filipe	P 95 : DONCK Simon
P 30 : GILLES Manon	P 63 : GOUASMAT Alexandra	P 96 : GIANG Thi Phuong Ly
P 31 : RIBEIRO-PASSOS Aline	P 64 : GRISON Claire	
P 32 : HERVE Alexandre	P 65 : HERNVANN Florian	
P 33 : CANNILLO Alexandre	P 66 : HOUPLIN Justine	

Journées de l'Ecole Doctorale de Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013

Bâtiment 338

Université de Paris-Sud

Conférences

Journées de l'Ecole Doctorale de Chimie de Paris Sud

18 Septembre 2013
Bâtiment 338
Université de Paris-Sud

TITRE : Imagerie non invasive de la peau :
un outil de recherche pour l'évaluation d'actifs cosmétiques

Ana-Maria Pena¹, Thérèse Baldeweck¹, Sébastien Brizion¹, Nathalie Parent¹, Steeve Victorin¹,
Emmanuelle Tancrede¹, Etienne Decencière²

¹ L'Oréal Research and Innovation, 1 avenue Schueller, 93601 Aulnay-Sous-Bois, France

² Centre de Morphologie Mathématique - Mathématiques et Systèmes - MINES ParisTech, 35 rue Saint Honoré, 77305 Fontainebleau, France

L'imagerie de la peau est un outil de recherche précieux pour la caractérisation de la peau et du suivi de traitements dermatologiques. Il en va de même en cosmétique pour l'étude des caractéristiques structurelles de la peau, leur évolution en fonction de l'âge et les modifications cutanées induites par des produits cosmétiques. Des techniques de pointe récentes ouvrent de nouvelles perspectives pour l'exploration *in vitro* et *in vivo* de la peau à l'échelle microscopique. Parmi celles-ci, la microscopie multiphoton permet d'obtenir des images 3D de tissus vivants et de visualiser les différents constituants de la peau, en particulier ses cellules et molécules constitutives telles que la mélanine, l'élastine et le collagène. Pionnier dans l'utilisation de cette technique pour la caractérisation de la peau, L'OREAL Recherche et Innovation collabore depuis plusieurs années avec le *Centre de Morphologie Mathématique de MINES ParisTech* pour extraire de ces images complexes des informations quantitatives pertinentes. Ces nouvelles mesures permettent d'enrichir nos connaissances de la peau humaine et d'améliorer l'évaluation de l'efficacité de produits cosmétiques ou thérapeutiques.

Journées de l'Ecole Doctorale de Chimie de Paris Sud

**19 Septembre 2013
Bâtiment 338
Université de Paris-Sud**

TITRE : Les nanotechnologies: un espoir pour la découverte de nouveaux médicaments?

Patrick Couvreur

Institut Galien, UMR CNRS 8612, Université Paris-Sud

La nanotechnologie, qui permet la création de nouveaux objets aux architectures jusqu'ici inconnues, constitue un phénomène unique tant par ses retombées dans tous les domaines de la science et de la technologie que par ses conséquences économiques et sociales. Le domaine du médicament n'échappe pas à cette révolution, puisque la conception de suspensions nanoparticulaires chargées en médicaments (« nanomédicaments ») permet aujourd'hui de cibler les tissus et cellules malades. Cette approche permet d'augmenter l'index thérapeutique de nombreux composés (amélioration de l'activité et réduction de la toxicité) et réalise ainsi un saut technologique et médical important. S'appuyant sur de nouveaux concepts physico-chimiques, sur le développement de nouveaux matériaux et sur une meilleure connaissance des cibles biologiques, la nanomédecine a aussi permis d'imaginer des systèmes multifonctionnels en combinant l'efficacité pharmacologique avec l'imagerie médicale (« Nanothéragnostiques »).

Journées de l'Ecole Doctorale de Chimie de Paris Sud

18 - 19 Septembre 2013

Bâtiment 338

Université de Paris-Sud

Communications orales

Journées de l'Ecole Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013

Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

Nom, prénom : Pasquier Sacha E-mail : sacha.pasquier@gmail.com
 Adresse du laboratoire : Laboratoire de Radiolyse et de la Matière Organique CEA Saclay -
 DEN/DANS/DPC/SECR/LRMO F-91191 Gif-Sur-Yvette Cedex Bât: 391
 Directeur de Thèse : Jean-Claude Berthet (CEA/DSM/IRAMIS/SIS2M/LCCEf)
 Année universitaire de première inscription en thèse : 2010 (débutée en Janv. 2011)

Type de communication souhaitée : affiche

Optimizing Chelating Agents for the Extraction of Uranium from Sulfuric Acid Solutions: a Screening, Spectrophotometric and Theoretical Study

Thomas Vercoeur*, Frédéric Taran**, Pierre Vitorge*, Christine Lamouroux*

*CEA/DEN/DANS/DPC

**CEA/DSV/IBITEC-S

Introduction

Uranium is currently extracted by leaching ores with concentrated sulfuric acid aqueous solutions (pH<2), followed by extraction with mixtures of tertiary amines in kerosene [1]. The extraction of d-transition metal ions and the degradation of the extractant limit the efficiency of the process [2,3]. A major improvement would be the use of a polydentate extractant displaying better affinity and selectivity for the uranyl ion, together with a greater robustness of the extractant molecule in acidic and oxidizing media.

The purpose of this work is to develop a rapid screening method to identify potentially new selective organic chelating agents, and secondly on a more fundamental frame, to better understand the relationship between the structure of the chelating agent and its affinity for UO_2^{2+} .

Results

First, a screening method by UV-visible was set up, based on the principle of the competitive uranium binding with arsenazo 3 as chromogenic chelate [4]. This competing molecule displays strong affinity to U(VI) ion, and affords stable complex in acidic media [5]. The screening method provided a scale of coordinating strengths for (mono and bis)-phosphonate chelates. The order obtained could be related to chemical and structural factors. Tripodal ligands usually display larger affinity for UO_2^{2+} than for their dipodal counterparts. The third bisphosphonate arm of the tripodal ligand could very well trap UO_2^{2+} [6]. The influence of the nature of the spacer -group between the phosphonates extremities- on the coordinating properties was also investigated: the most efficient link involves 12 atoms, and the presence of an aromatic ring can increase complexation; which is originated in a pre-organization suited to UO_2^{2+} coordination. Uranium-iron selectivity was also considered by comparing the results obtained by screening with uranium and iron. The same strategy was applied to a variety of ligands involving C=O functional groups. The chelating strength was rationalized in terms of π electron-donor (O, OH) or acceptor (H, NO_2) for the R group of typically substituted formamides (RHC=O) as found by interpreting DFT/B3LYP calculations. When R is NO_2 , an additional antibonding molecular orbital destabilizes the RHC=O--- UO_2^{2+} bond. Similar results are obtained with actual ligands -work in course not presented here.

References

- 1 Seidel (1981) *AIEA Bulletin*, **23**, (2), 24-28
- 2 Michel (1987) *Techniques de l'ingénieur*, **B 3 580**, 1-13
- 3 Michel (1997) *Techniques de l'ingénieur*, **BE 3 580**, 1-14
- 4 Braun et al. (1999) *Analisis*, **27**, 65-68
- 5 Hosten et al. (1997) *Anal. Chim. Acta.*, **355**, 95-100
- 6 Sawicki et al. (2008) *Eur. J. Med. Chem.*, **43**, 2768-2777

Journées de l'Ecole Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013

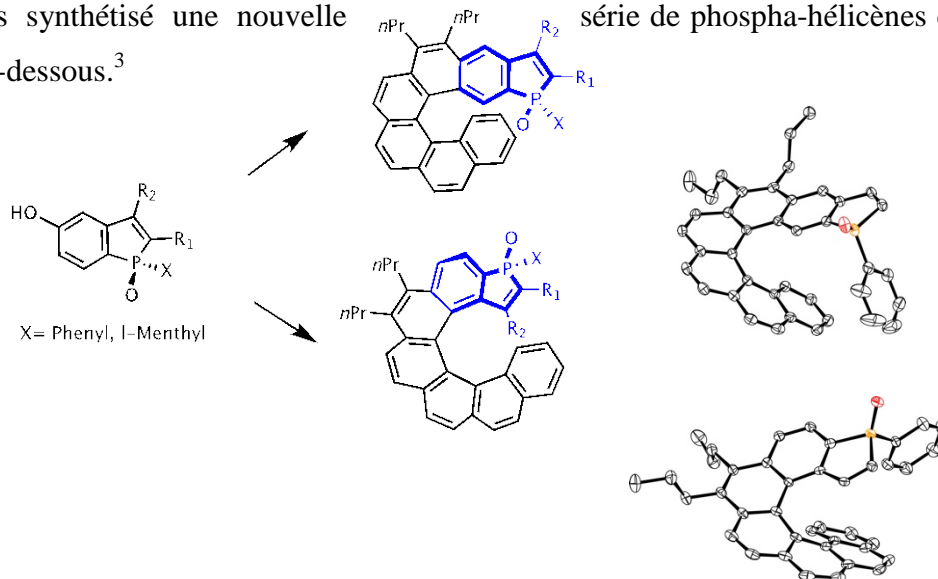
Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

Nom, prénom : YAVARI, Keihann E-mail : keihann.yavari@cnrs.fr
 Adresse du laboratoire : Bat 27 1, Av de la Terrasse, 91198, Gif-sur-Yvette
 Directeur de Thèse : Drs. Voituriez & Marinetti
 Année universitaire de première inscription en thèse : 2010-2012
 Type de communication souhaitée : affiche

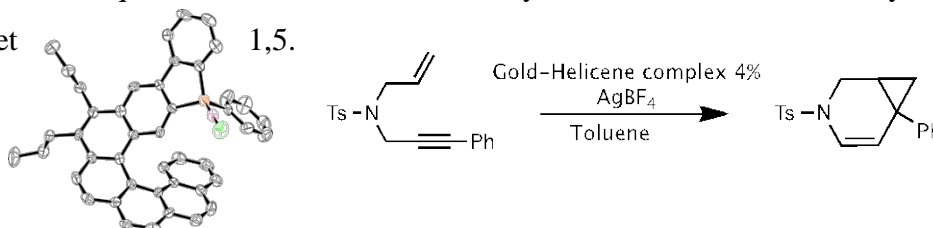
Phospha-hélicènes énantiopurs : synthèse, caractérisation, et applications catalytiques

Paul Aillard, Yang Zhang

Les structures moléculaires incorporant une chiralité hélicoïdale ont fait l'objet de peu d'études et d'utilisations en catalyse asymétrique, notamment en ce qui concerne les hélices phosphorées.¹ La plupart des composés de cette classe possèdent une fonction phosphorée greffée sur un squelette hélicoïdal. Seuls deux exemples d'hélicènes où le phosphore est incorporé dans la structure hélicoïdale même ont été rapportés récemment par Tanaka et Nozaki.² Dans ce contexte, avec pour but d'accéder à des auxiliaires chiraux originaux pour une utilisation en organocatalyse et en catalyse organométallique, nous avons synthétisé une nouvelle série de phospha-hélicènes de formule générale indiquée ci-dessous.³



Ces composés ont été préparés par une réaction de cyclisation photochimique diastéréosélective à partir de *IH*-phosphindoles et dibenzophospholes⁴. Après une présentation de la synthèse de ces hélicènes et de leur caractérisations, nous discuterons de leur utilisation comme ligand pour la synthèse de complexes d'or ainsi que de leur évaluation en catalyse dans des réactions de cycloisomérisations d'énynes 1,6 et 1,5.



[1] For a review on helicenes see: Shen, Y.; Chen, C.-F. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1463

[2] (a) Sawada, Y.; Furumi, S.; Takai, A.; Takeuchi, M.; Noguchi, K.; Tanaka, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4080-4083; (b) Nakano, K.; Oyama, H.; Nishimura, Y.; Nakasako, S.; Nozaki, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 695-699

[3] Yavari, K.; Moussa, S.; Ben Hassine, B.; Retailleau, P.; Voituriez, A.; Marinetti, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6748-6752

[4] Yavari, K.; Retailleau, P.; Voituriez, A.; Marinetti, A. *Chem. A. Eur. J.* **2013**, *in press*, DOI: 10.1002/chem.201300844

Journées de l'Ecole Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013

Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

Nom, prénom : BEKKAYE Mathieu E-mail : bekkaye.m@gmail.com
 Adresse du laboratoire : ICSN, 1 avenue de la terrasse, 91198 Gif-sur-Yvette
 Directeur de Thèse : Géraldine MASSON
 Année universitaire de première inscription en thèse : 2011

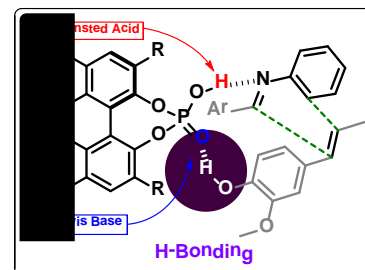
Type de communication souhaitée *: ~~Orale avec affiche~~ – ~~Orale sans affiche~~ – ~~Affiche~~

Chiral Phosphoric acid catalysed Aza-Diels-Alder reaction of isoeugenol derivatives.

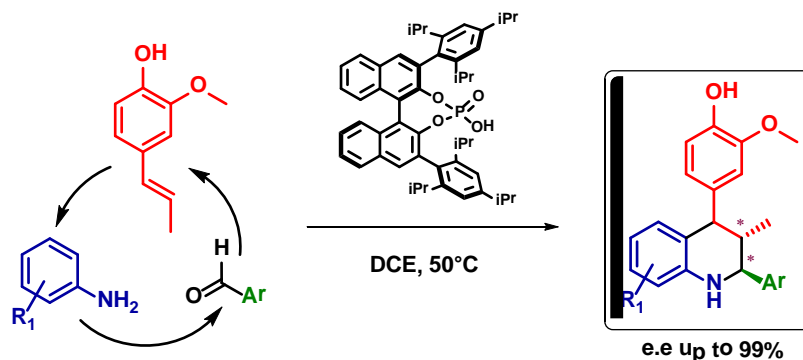
Mathieu Bekkaye

Over the past decade, heterocycles have attracted considerable attention from organic chemists. Among them, tetrahydroquinolines exhibit promising activity, especially toward multi-drug resistant organisms.¹ The stereoselective inverse-electron-demand aza-Diels-Alder reaction (IEDDA) is one of the most convergent strategy for the synthesis of chiral tetrahydroquinoline derivatives. Therefore, a wide variety of dienophiles such as enol ethers, enecarbamates, and cyclopentadienes have been successfully engaged in enantioselective IEDDA reaction. In spite of the recent developments, no enantioselective IEDDA reaction using unsymmetrically β -substituted alkenes has been reported yet.²

Based on our previous work, we hypothesized that hydrogen donor alkenes such as readily accessible isoeugenols would be a suitable dienophilic partner for enantioselective IEDDA reaction catalyzed by chiral phosphoric acids. Indeed, these bifunctional catalysts can cooperatively activate both the electrophilic azadiene and the dienophile via noncovalent interactions to ensure high enantioselectivities.



Here we disclose the successful use of this strategy in the enantioselective synthesis of trisubstituted 4-aryl tetrahydroquinolines.³ We have achieved an IEDDA multicomponent reaction involving various N-aryl imines and isoeugenols derivatives, catalyzed by chiral phosphoric acids. This reaction leads to the highly enantio- and diastereoselective formation of desired cycloadducts.



¹ (a) Niccolai, D.; Tarsi, L.; Thomas, R.J. *Chem. Commun.* **1997**, 2333. (b) Sridharan, V.; Suryavanshi, P. A.; Carlos Menéndez, J. *Chem. Rev.* **2011**, 111, 7157.

² Bergonzini, G.; Gramigna, L.; Mazzanti, A.; Fochi, M.; Bernardi, L.; Ricci, A. *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 327. Masson, G.; Lalli, C.; Benhoud, M.; Dagousset, G. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 902.

³ He L.; Bekkaye M.; Retailleau P.; Masson G. *Org. Lett.* **2012**, 12, 3158.

Journées de l'Ecole Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013
Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

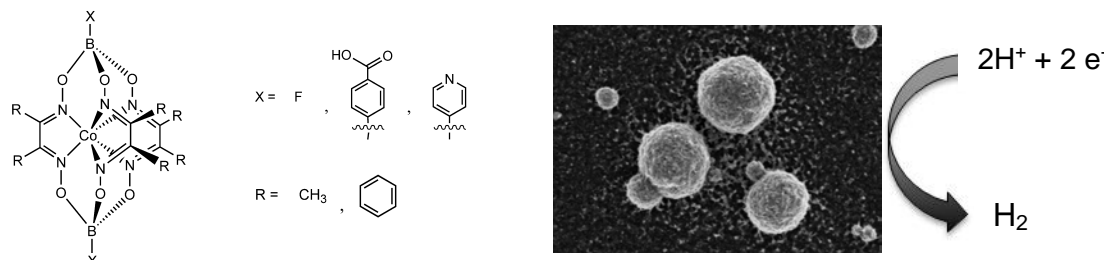
Nom, prénom : Cherdo, Stéphanie E-mail : stephanie.cherdo@u-psud.fr
Adresse du laboratoire : ICMMO-UMR 8182, Bât. 420-Université Paris-Sud, 15 rue Georges Clemenceau, 91405-Orsay Cedex
Directeur de Thèse : Ally AUKAULOO
Année universitaire de première inscription en thèse : octobre 2010
Type de communication souhaitée : affiche

From cobalt caged complexes to nanoparticles, New catalysts for H₂ evolution Stéphanie Cherdo

Developing clean and sustainable forms of energy is an imperative to mitigate both the energetic and environmental constraints. In this perspective, hydrogen is called to play a crucial role as an energetic carrier. However, to set up a hydrogen-based economy, its production stands as the grand challenge.

The water electrolysis is a convenient way to split water into H₂ and O₂. Currently, the most efficient catalysts to perform both the oxidation and reduction of water are based on noble metals. In order to develop such a process at a large scale, it is urgent to find more cost effective catalysts to implement in water cell electrolyzers. Chemists are devoting a great effort to develop molecular based catalysts based on first row transition elements. Recently, a large number of molecular systems have been reported as efficient catalysts for the Hydrogen Evolving Reaction (HER). We initially reported cobalt clathrochelates complexes as molecular catalysts for the HER.^{[1],[2]} An in depth electrochemical study using cyclic voltammetry and preparative electrolysis highlighted the electrodeposition of nanoparticles on the electrode surface acting as the real catalytic species.^[3]

We will discuss here the influence of the substitution patterns of the periphery of the strapped glyoximate ligands and the capping boron atoms on the generation of these particulates. We found that some of these nanoparticles are remarkably active catalysts for proton reduction in aqueous solution at pH = 7. Interestingly, SEM/EDX characterizations show that they mainly contain cobalt and oxygen.^[4]



[1] O. Pantani, S. Naskar, R. Guillot, P. Millet, E. Anxolabéhère-Mallart, A. Aukaaloo, *Angew.Chem.Int.Ed.* **2008**, *47*, 9948-9950.

[2] Y. Z. Voloshin, A. V. Dolganov, O. A. Varzatskii, Y. N. Bubnov, *ChemComm* **2011**, *47*, 7737.

[3] E. Anxolabéhère-Mallart, C. Costentin, M. Fournier, S. Nowak, M. Robert, J-M. Savéant, *J.Am.Chem.Soc.* **2012**, *134*, 6104-6107.

[4] S. Cherdo, S. El Ghachtouli, M. Sircoglou, L. Catala, A. Aukaaloo, *manuscript submitted*.

Journées de l'Ecole Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013

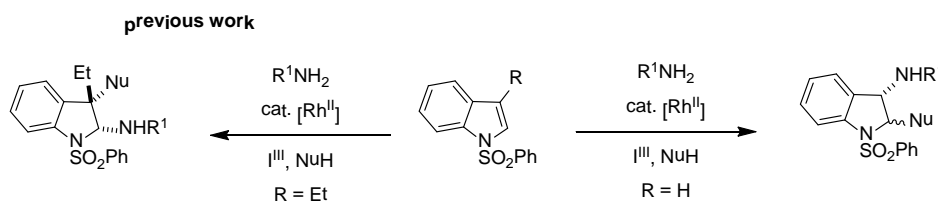
Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

Nom, prénom : Dequirez, Geoffroy E-mail : geoffroy.dequirez@cnr.fr
 Adresse du laboratoire : avenue de la terrasse, 91198 Gif sur Yvette Cedex
 Directeur de Thèse : Dr Philippe Dauban
 Année universitaire de première inscription en thèse : 2010-2011

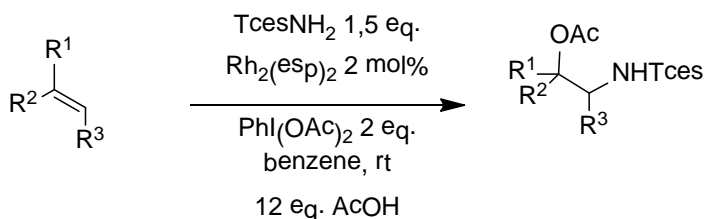
Type de communication souhaitée : affiche

Oxyamination catalytique à l'aide de nitrene

Nitrenes (R-N:), the nitrogen analogs of carbenes, are neutral monovalent species with the central nitrogen atom surrounded by only 6 valence electrons. Their reactivity is therefore directed towards the recovery of the two missing bonds and electrons, a property that confers to nitrenes the strong capacity to insert into either a C=C or a C-H bond, thereby affording aziridine or C-H aminated products, respectively.¹ These highly reactive species offer new opportunities for the development of novel C-N bond forming methodologies. Recently, our group has work on oxyamidation process of cyclic enamides or indole derivatives.



The application of these conditions to a relatively simple olefin (styrene) could lead to the oxyaminated product with a total control of regioselectivity.



These interesting observations prompted us to study, after optimization of the experimental conditions, the scope of these reactions. The result of our investigations³ as well as preliminary mechanistic studies will be reported in this communication.

References

- 1 a) Dauban, P.; Dodd, R. H.; *Synlett*. **2003**, 1571-1586. b) Collet, F.; Dodd, R. H.; Dauban, P. *Chem. Commun.* **2009**, 5061-5074. c) Dequirez, G.; Pons, V.; Dauban, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7384-7395.
 2 a) Fiori, K. W.; Du Bois, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 562-568. b) Liang, C.; Collet, F.; Robert-Peillard, F.; Müller, P.; Dodd, R. H.; Dauban, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 343-350.
 3 a) Beaumont, S.; Pons, V.; Retailleau, P.; Dodd, R. H.; Dauban, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1634-1637. b) Gigant, N.; Dequirez, G.; Retailleau, P.; Gillaizeau, I.; Dauban, P. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 90-94.

Journée de l'Ecole Doctorale de Chimie de PARIS SUD

18 et 19 Septembre 2013

Bâtiment 338, Université de Paris-Sud, Campus d'Orsay

Nom, prénom : Ségaud, Nathalie E-mail : nathalie.segaud@u-psud.fr
 Adresse du laboratoire : ICMMO - UMR 8182 - Bât. 420, Université Paris-Sud 11, 15 rue Georges
 Clemenceau, 91405 Orsay Cedex
 Directeur de Thèse : Frédéric Banse
 Année universitaire de première inscription en thèse : 2010/2011
 Type de communication souhaitée : affiche

CHIMIE BIO-INORGANIQUE : S'INSPIRER DE LA NATURE POUR DEVELOPPER DES SYSTEMES A FER EFFICACES POUR LA CATALYSE D'OXYDATION

Katell Sénéchal-David, Elodie Anxolabéhère-Mallart, Jean-Noël REBILLY, Olivia REINAUD, Marc Robert

Les enjeux économiques et écologiques actuels requièrent le développement de réactions et procédés respectueux de l'environnement. Dans ce cadre, nous étudions l'oxydation des hydrocarbures dans des conditions douces, un problème que la Nature a résolu en mettant en œuvre des enzymes dont le site actif contient un ou deux ions du fer, pour obtenir des produits avec efficacité et sélectivité. Parmi ces systèmes, les MonoOxygénases (MO) catalysent l'insertion d'un atome d'oxygène dans une liaison chimique d'un substrat organique inerte (S). Cela passe par l'activation réductrice du dioxygène ce qui mène à des intermédiaires très oxydants de type $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-(hydro)peroxo}$ et Fe-Oxo (i.e. $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ ou $\text{Fe}^{\text{V}}=\text{O}$).

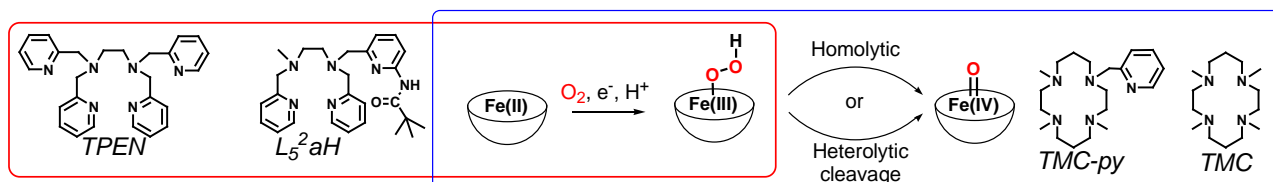


Figure. Formation des espèces réactives $\text{Fe}^{\text{III}}\text{OOH}$ et $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}$ par activation réductrice du dioxygène, à partir de complexes de Fe^{II} à base de ligands aminopyridines ramifiés (rouge) ou macrocycliques (bleu).

En utilisant des complexes très simples, nous avons préparé et identifié des intermédiaires réactionnels $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-peroxo}$ et $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{-oxo}$, à l'aide d'oxydants chimiques (H_2O_2 , peroxydes, peracides...) ou de O_2 et d'un réducteur, selon une réaction analogue aux MO à un atome de fer^{1,2}. Ces intermédiaires se sont montrés efficaces, respectivement pour l'hydroxylation catalytique des aromatiques et pour l'oxydation des oléfines et des alcanes, mais souffrent souvent d'un manque de sélectivité. Cette présentation vise à expliquer les stratégies adoptées afin de mimer au mieux l'activité des enzymes et reproduire l'efficacité et la sélectivité des réactions catalysées.

Références Bibliographiques :

- 1 A. Thibon, J. England, M. Martinho, V. G. Young, J. R. Frisch, R. Guillot, J.-J. Girerd, E. Muenck, L. Jr. Que, F. Banse, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, 47, issue 37, 7064-7067.
2. Martinho, M.; Blain, G.; Banse, F. *Dalton trans.*, 2010, 39, 1630

Journées de l'Ecole Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013

Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

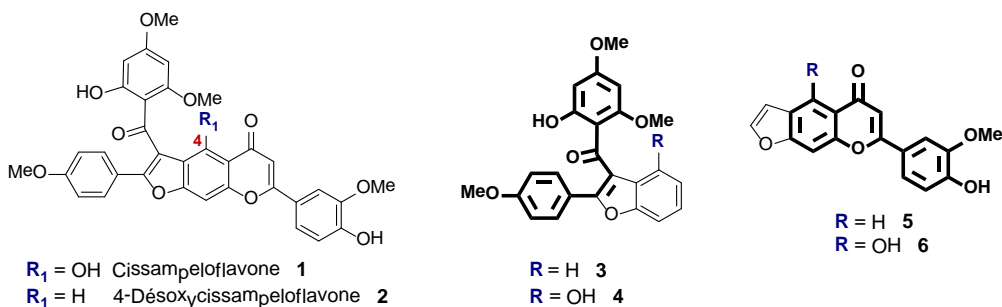
Nom, prénom : THEVENIN Marion E-mail : marion.thevenin@cnr.fr
 Adresse du laboratoire : Bâtiment 27 - 1, avenue de la terrasse 91198 Gif-sur-Yvette Cedex
 Directeur de Thèse : Joëlle Dubois
 Année universitaire de première inscription en thèse : 2010

Type de communication souhaitée : affiche

Vers la synthèse totale de la cissampeloflavone et dérivés comme agents antiparasitaires THORET Sylviane, GRELLIER Philippe

La maladie du sommeil est une maladie parasitaire provoquée par un trypanosome (protozoaire flagellé), *Trypanosoma brucei*, qui est transmis par la piqûre de la mouche tsé-tsé. Actuellement, le peu de médicaments qui existent pour traiter cette maladie sont souvent très toxiques comme le mélarsoprol qui est un dérivé de l'arsenic.

La cissampeloflavone **1** est un dimère chalcone-flavone isolé en 2003 d'une plante vénézuélienne, *Cissampelos pareira*. Celle-ci présente une bonne activité sur *Trypanosoma brucei* ($CI_{50} = 1 \mu M$).¹ Par ailleurs, des études de modélisation moléculaire de produits naturels sur la farnésyle diphosphate synthase (FDPS), enzyme essentielle pour la survie du parasite, ont montré que l'analogue 4-désoxycissampeloflavone **2**, devait avoir une bonne affinité pour la FDPS.² Nous avons donc entrepris la synthèse totale de ces deux molécules jamais réalisée à ce jour.



Des analogues simplifiés **3** à **6** ont d'abord été synthétisés afin de mettre au point le schéma réactionnel de la cissampeloflavone **1** et de son dérivé 4-désoxycissampeloflavone **2**. Ces composés ont pour base commune le noyau benzofurane qui porte soit la partie chalcone (en gras sur les composés **3** et **4**) soit la partie flavone (en gras sur les composés **5** et **6**).

Différentes voies de synthèse permettant d'obtenir ces molécules ainsi que leur évaluation biologique sur parasite seront présentées et discutées.

[1] Ramirez, I.; Carabot, A.; Meléndez, P.; Carmona, J.; Jimenez, M.; Patel, A. V.; Crabb, T. A.; Blunden, G.; Cary, P. D.; Croft, S. L.; Costa, M. *Phytochemistry* **2003**, *64*, 645.

[2] Ogunbe, I.; Setzer, W. *Molecules* **2009**, *14*, 1513.

Journées de l'Ecole Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013

Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

Nom, prénom : BETOLNGAR, Dahdjim-Benoît E-mail : dahdjim-benoit.betolngar@u-psud.fr

Adresse du laboratoire :

Laboratoire de Chimie Physique d'Orsay, Bâtiment349, 15 avenue Jean PERRIN

Directeur de Thèse : Fabienne MEROLA

Année universitaire de première inscription en thèse : 2011-2012

Type de communication souhaitée : affiche

A new couple of fluorescent proteins for the A-Kinase Activity Reporter

Dahdjim-Benoît BETOLNGAR*, Marie ERARD*, Hélène PASQUIER*, Asma FREDJ*, Yasmina BOUSMAH*, Pierre VINCENT**, Fabienne MEROLA*

Since the discovery of AvGFP, many variants of Fluorescent Proteins (FPs) were engineered, giving access to the direct visualization of structures and processes in living cells and organisms, with numerous applications in the fields of biology, pharmacology and medicine. One of the most common uses of these proteins relies on the Förster Resonant Energy Transfer (FRET) between two compatible FPs like the Cyan Fluorescent Protein (CFP) and the Yellow Fluorescent Protein (YFP). In combination with protein sensor modules, these FPs are used to build FRET biosensors that monitor various biochemical activities inside living cells. FRET-based biosensors present many advantages as they are genetically encoded, biocompatible and can be addressed to subcellular compartments for fine spatio-temporal analyses of cell signaling. However biosensors also exhibit some flaws, including maturation, photoconversion and pH sensitivity problems linked to the FPs used in these sensors. Taking advantage of some of the latest developments in FP variants, the objective of my thesis is to improve existing FRET biosensors.

Recently, our team engineered Aquamarine, a CFP variant that differs from the widely used FRET donor ECFP by only two mutations (1). These mutations T65S and H148G confer to Aquamarine characteristics equivalent to the best recently published CFP variants mTurquoise and mCerulean3. In particular, Aquamarine displays a single exponential fluorescence decay and an outstanding pH stability (2-3).

During this presentation, I will show how by taking advantages of Aquamarine, I improved the biosensor AKAR (A-Kinase Activity Reporter) (4). I will show some results obtained after matching Aquamarine with a fluorescent protein acceptor presenting a similar great pH stability. I will show that this new variant of AKAR can be used in both ratiometric and FLIM (Fluorescence Lifetime Imaging Microscopy) analyses.

Key words: Fluorescent Proteins; Förster Resonant Energy Transfer (FRET); AKAR.

(1) Erard et al (2013) *Mol.BioSyst.* 9:258-267

(2) Markwardt et al (2011) *PLoS ONE* 6(3): e17896

(3) Fredj et al (2012) *PLoS ONE* 7(11): e49149

(4) Zhang et al (2001) *PNAS*, 98:14997-15002

Journées de l'Ecole Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013

Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

Nom, prénom : Mesbah Kiarach E-mail : kiarach.mesbah@u-psud.fr
 Adresse du laboratoire : *Laboratoire des Protéines et Nanotechnologies en Sciences Séparatives [UMR 8612 CNRS, Institut Galien de Paris-Sud, Université Paris-Sud], 92296 Chatenay-Malabry, France*
 Directeur de Thèse : Myriam Taverna
 Année universitaire de première inscription en thèse : 2010

Type de communication souhaitée : affiche

Vers un diagnostic précoce de la maladie d'Alzheimer : analyse électrophorétique de biomarqueurs potentiels sur puce en verre modifiée.

K. Mesbah, R. Verpillot, A. Pallandre, M. Taverna

A l'heure actuelle, la maladie d'Alzheimer [MA] affecte plus de 35 millions de personnes à travers le monde et selon de récentes estimations ce chiffre devrait tripler d'ici 2050 [1].

Le diagnostic est actuellement établi grâce à l'association de tests cognitifs et biologiques et avec l'appui de l'imagerie cérébrale [2]. Cependant, le diagnostic n'est souvent posé qu'à un stade avancé et potentiellement irréversible de la maladie. Le dosage du peptide β -amyloïde (1-42), de la protéine tau total et de la forme phosphorylée de tau-181 dans le liquide céphalo-rachidien (LCR) font partie des tests moléculaires effectués en complément mais qui ne sont pas suffisamment performants pour permettre à eux seuls de poser un diagnostic définitif [3]. En effet, la pathologie débute vingtaine d'années avant les premiers symptômes cliniques avec la diminution de la concentration en peptide β -amyloïde (1-42) dans le LCR suivi quelques années plus tard par une augmentation de la concentration en tau [4]. Pour conforter le diagnostic et gagner en sensibilité et en spécificité du test, de nouveaux outils de diagnostic sont développés et de nouveaux biomarqueurs recherchés. Certaines publications récentes montrent que l'analyse de plusieurs peptides amyloïdes appartenant à la même famille, dont des formes tronquées et des formes pyroglutamate de peptides amyloïdes pourraient contribuer à améliorer le diagnostic de cette pathologie [5] [6][7]. La séparation des peptides amyloïdes, leur détection et leur quantification dans le LCR, en vue de développer un outil de diagnostic précoce, est donc au cœur de l'activité de notre laboratoire [7] [8]. Le travail présenté ici repose sur la miniaturisation de l'analyse électrophorétique des peptides amyloïdes sur des microsystemes. La miniaturisation permet des analyses plus rapides, nécessitant de faibles quantités d'échantillon et surtout une plus grande flexibilité grâce à l'intégration de modules en-ligne de préconcentration et de dérivation.

Une étude a été menée afin de comparer finement les performances de deux revêtements polymériques, le PEO et l'EpDMA, adaptés au revêtement de puces en verre afin d'aboutir à la séparation électrophorétique hautement résolutive de peptides amyloïdes. Ces peptides ont été dérivés par un fluorophore, au préalable de l'analyse. Les protocoles de revêtement ont été optimisés en vue d'obtenir la meilleure stabilité du revêtement et la meilleure reproductibilité des analyses. Nous avons évalué l'apport de chaque polymère en fonction de multiples critères de performance tels que l'intensité de la mobilité électro-osmotique, la stabilité du revêtement vis à vis du pH du tampon de séparation, la résolution obtenue entre les différents peptides de mobilités très proches ainsi que les coefficients de variation des temps de migration et des aires après des analyses successives de peptides amyloïdes. La méthode dite du « Recovery » a permis de mesurer l'adsorption éventuelle des peptides sur les parois du canal revêtu tout au long de l'analyse. Finalement, le polymère présentant les meilleures performances nous a permis de réaliser une séparation simultanée de différentes formes de peptides amyloïdes, dont le 1-42 biomarqueur reconnu, ainsi que des biomarqueurs potentiels tels que les formes tronquées et pyroglutamates de ce peptide.

[1] M. Strittmatter, Prion, 7:1, 1-5, (2013).

[2] U.S. department of health and human services, <http://www.nia.nih.gov>

[3] J. Marksteiner et al, Drugs Today, 43:423-431 (2007).

[4] R. Bateman et al, N Engl J Med, 367:795-804 (2012).

[5] K. Blennow et al, Experimental Neurology, V223 2 :334-346 1:213-225 (2010).

[6] J. Wiltfang et al, J Neural Transm 119:805-813 (2012).

[7] R. Verpillot et al, Anal. Chem., , 83:1696-1703 (2011).

[8] R. Verpillot et al, Journal of Chromatography A, 1214:157-164 (2008).

Journées de l'Ecole Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013

Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

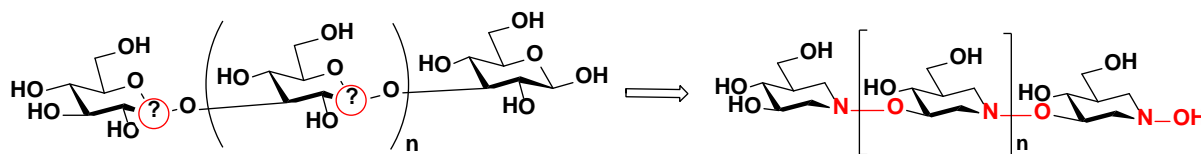
Nom, prénom : FERRY Angélique E-mail : angelique.ferry@cnr.fr
 Adresse du laboratoire : 1 avenue de la Terrasse 91198 Gif-sur-Yvette
 Directeur de Thèse : Bernard DELPECH et David CRICH
 Année universitaire de première inscription en thèse : 2010-2011

Type de communication souhaitée : affiche

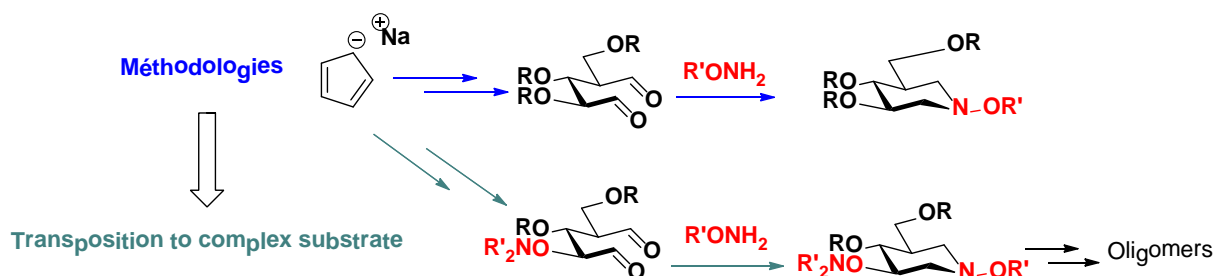
Novel surrogates for the anomeric center: Synthesis of hydroxylaminosugars

Gaëlle MALIK, Xavier GUINCHARD

In this project, we aim at developing diastereoselective syntheses to new glycomimetics by changing the chemical nature of the anomeric center but remaining as close as possible to the native glycosidic linkage. We envisaged a hydroxylamine linkage which would remove any chirality on the anomeric position, due to the low barrier of inversion of the nitrogen atom in this function. Hydroxylamine linkage has not been previously employed as an oligosaccharide mimetic to our knowledge.



We have envisaged to create the hydroxylamino linkage via a double reductive amination between a dialdehyde and O-alkylhydroxylamines. At first, the asymmetric synthesis of a model dialdehyde from sodium cyclopentadienylide and the conditions for the double reductive amination have been developed.¹ And in a second part, these methodologies were adapted to complex substrates possessing a hydroxylamine function on the skeleton so as to reach di- and trisaccharides oligomimetics.



¹ (a) Malik, G.; Ferry, A.; Guinchard, X.; Crich, D. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 2168. (b) Malik, G.; Guinchard, X.; Crich, D. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 596. (c) Malik, G.; Ferry, A.; Guinchard, X.; Crich, D. *Synthesis* **2013**, *45*, 65-74

Journées de l'Ecole Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013

Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

Nom, prénom : LIETARD Aude E-mail : aude.lietard@cea.fr
 Adresse du laboratoire : Laboratoire Francis PERRIN - Bât 522
 CEA/DSM/IRAMIS/SPAM - CNRS URA 2453
 91191 Gif-sur-Yvette CEDEX - FRANCE

Directeur de Thèse : Lionel POISSON
 Année universitaire de première inscription en thèse : 2011

Type de communication souhaitée : affiche

Dynamique ultrarapide de molécules photochrome

A. Lietard, G. Piani, B. Soep, J.-M. Mestdagh, S. Aloïse, A. Perrier, D. Jacquemin, M. Takeshita

Les molécules de diaryléthènes sont des molécules photochromes très performantes (faible photodégradation, rapide, fort rendement quantique...). Ces molécules peuvent passer d'une forme ouverte à une forme fermée (et inversement) par une réaction d'électrocyclisation photoinduite (Figure 1). La faiblesse de ces molécules réside cependant dans l'existence d'un isomère non réactif.

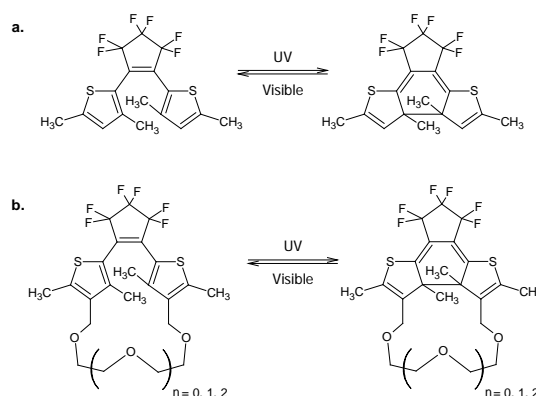


Figure 1 : Réaction photochromique de DTE (a.) et DTE-O_x (b.)

Nous avons étudié la dynamique de relaxation d'une série de molécules photochromes structurellement bridées afin de nous permettre d'explorer la dynamique de ce type de molécules depuis diverses régions de la surface d'énergie potentiel. La molécule de base est le DTE, les autres DTE-O_x (x=2, 3, 4) sont pontées à l'aide d'une chaîne polyether. Ces différentes molécules ont été imaginées et synthétisées par le Pr. Takeshita[1].

Une étude résolue en temps en phase gazeuse a été faite à l'aide d'un système pompe-sonde utilisant des lasers femtoseconde. La première étape consiste à isoler la molécule dans un jet moléculaire, puis de l'exciter avec une première impulsion laser, nommée « pompe », à 266 nm et finalement de l'ioniser avec une deuxième impulsion laser, nommée « sonde » à 800 nm. Les particules chargées ainsi créées (électrons ou ions) sont ensuite collectées soit par un spectromètre de masse à temps de vol (TOF-MS), soit par un imageur (VMI). Ce dernier nous permet d'accéder au spectre de photoélectron.

Nous verrons lors de cette présentation qu'une dynamique complexe est observée mettant en jeu des paquets d'onde oscillants ainsi que deux mécanismes de relaxation.

[1] M. Takeshita, C. Tanaka, T. Miyazaki, *New J Chem* **33**, 1433–1438 (2009).

Journées de l'Ecole Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013
Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

Nom, prénom : LARFAILLOU Séverin E-mail : larfaillou.s@gmail.com
Adresse du laboratoire : ICMMO, bâtiment 410, Université Paris-Sud, 91405 Orsay Cedex
Directeur de Thèse : FRANGER Sylvain
Année universitaire de première inscription en thèse : 2011-2012
Type de communication souhaitée : affiche

Caractérisation de microbatteries au lithium par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (EIS)

Séverin LARFAILLOU, Delphine GUY-BOUYSSOU, Frédéric LE CRAS

La gestion de l'énergie principale ou de secours dans les applications nomades (téléphones mobiles, capteurs autonomes, smartcards...) est cruciale. Beaucoup de ces applications n'ont pas de gros besoins en termes de puissance ou de capacité. Aujourd'hui des piles boutons sont insérées dans les circuits imprimés afin d'assurer le fonctionnement des appareils mais elles sont consommatrices de place et contiennent un électrolyte liquide inflammable.

Les microbatteries présentent l'avantage d'être petites, fines, sans solvant et répondent aux besoins des applications. Elles sont constituées d'un empilement multicouche complexe de matériaux actifs (collecteurs, électrodes, électrolyte solide) de quelque dizaines de microns d'épaisseur. Leur petite taille rend ainsi la caractérisation physique et électrique difficile, pour cela l'utilisation de l'EIS paraît judicieuse. En effet, cette technique non destructive donne des informations sur les phénomènes électrochimiques présents dans une batterie.

Une partie des études en cours s'attache à observer l'influence du vieillissement des interfaces chimiques sur les spectres EIS. Les résultats (Figure 1) montrent que l'interface électrolyte solide/lithium métal est particulièrement sensible lorsque la microbatterie est stockée à l'état chargé (4.2V). En effet la contribution EIS correspondante augmente de manière significative sur une durée de 4 mois laissant penser à une évolution chimique de l'interface LiPON/Lithium. Ainsi, la réalisation d'un cycle de décharge/charge permet de régénérer en partie l'interface en renouvelant le lithium faisant contact avec le LiPON.

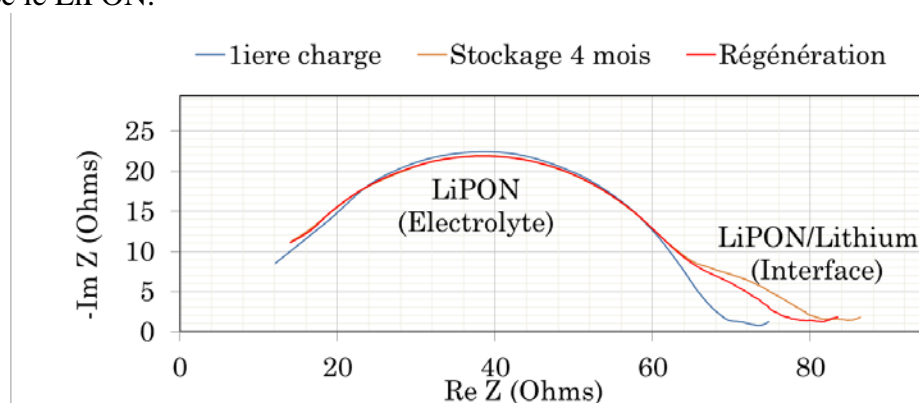


Figure 1 : Evolution du spectre EIS en stockage

Les premiers résultats de l'analyse de microbatteries par EIS démontrent l'intérêt de la technique pour l'étude des évolutions électrochimique de ces composants. A terme, la spectroscopie d'impédance électrochimique pourra être utilisée pour supporter les tests de contrôle qualité des batteries après production afin de déterminer l'origine d'un défaut et ainsi corriger les dérives de process.

Journées de l'Ecole Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013

Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

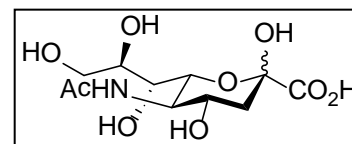
Nom, prénom : Pezzotta Justine E-mail : justine.pezzotta@u-psud.fr
 Adresse du laboratoire : LSB - ICMMO - UMR 8182 - Bât. 430 Université Paris-Sud 11 15 rue Georges
 Clemenceau 91405 Orsay Cedex
 Directeur de Thèse : Doisneau Gilles
 Année universitaire de première inscription en thèse : 2010

Type de communication souhaitée : affiche

C-Sialosides Synthesis by Intermolecular and Intramolecular Coupling Reactions

Justine Pezzotta, Gilles Doisneau, Jean-Marie Beau

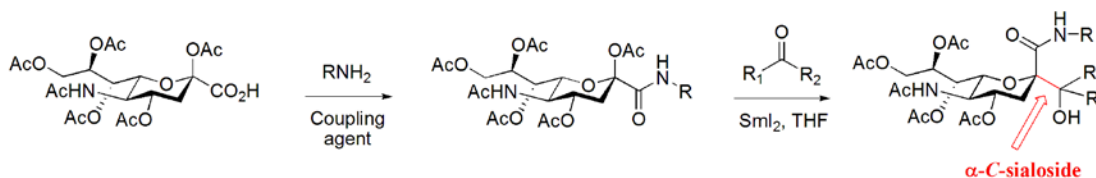
N-Acetylneuraminic acid (usually named sialic acid or Neu5Ac)^[1] which belongs to a complex sugar family occurs in a wide range of biologically important glyconjugates, mostly as the terminal unit of oligosaccharides attached to proteins or lipids.



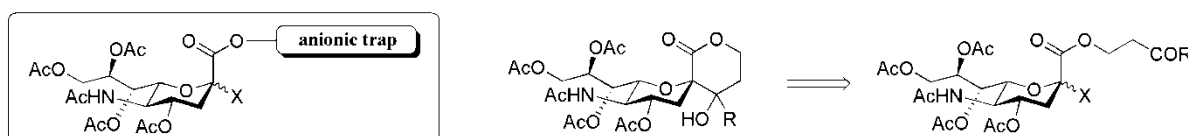
As a result, Neu5Ac is involved in many biological phenomena including pathological interactions of human cells with *Influenza* viruses^[2]. Due to their stability to enzymatic hydrolysis, *C*-glycosides analogues of Neu5Ac are interesting targets.

During last years, access to α -*C*-sialosides using samarium diiodide (SmI_2) as reductive agent was developed by the LSB group^[3]. These first studies were successfully conducted with sialyl derivatives equipped with an ester group at the anomeric position.

We have recently demonstrated that this reaction is also possible with an amide precursor. This provided in excellent yields the *C*-sialosides derivatives with the same α -stereoselectivity of the new *C*-C bond.



We are now working on coupling reactions involving an intramolecular process. In this field we will report our last results concerning the reductive samarium of sialyl derivatives with an anionic trap linked to the structure *via* the anomeric ester group. Best results were obtained with methylketones inducing the formation of 6-membered ring spirolactones.



X = Functional group sensitive to reductive samarium

[1] *Sialic Acids: Chemistry, Metabolism and Function*, Ed. R. Schauer, Springer, Vienna, **1982**, Cell Biology, monograph series, Vol. 10

[2] A. Beby-Defaux, G. Giraudeau, S. Bouguermouth, G. Agius, *Médecine et maladies infectieuses*, **2003**, 33, 134-142

[3] a) A. Malapelle, Z. Abdallah, G. Doisneau, J-M. Beau, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **2006**, 45(36), 6016-6020; b) A. Malapelle, A. Coslovi, G. Doisneau, J-M. Beau, *Eur. J. Org. Chem.*, **2007**, 3145-3157; c) C. Papin, G. Doisneau, J-M. Beau, *Chem. Eur. J.*, **2009**, 53-57

Journées de l'Ecole Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013

Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

Nom, prénom : SHETH Sujitraj

E-mail : sujitraj.sheth@cea.fr
sujitraj.sheth@u-psud.fr

Adresse du laboratoire : SB2SM, iBiTec-S, CEA Saclay, 91191, Gif sur yvette

Directeur de Thèse : Winfried LEIBL

Année universitaire de première inscription en thèse : 2010-2011

Type de communication souhaitée : affiche

Synthesis and characterization of catalysts for photo-oxidation of water

In this growing world there is an increasing demand of energy. Actually the energy supply relies largely on fossil fuels, which are environmentally problematic and limited. In the near future, to fulfill the energy demand alternative, renewable energy resources have to be developed. Artificial photosynthesis could be a solution for this problem.

My thesis project involves development of ruthenium complexes which are artificial mimics of photosystem II. With the complexes which I had synthesized and functionally characterized we are trying to establish the mechanism of electron and proton transfer in the imidazole-phenol electron relay system. This process is generally termed as proton coupled electron transfer (PCET). Mechanistic studies comprise the investigation of the effect of proton acceptors and donors. In particular the effect of water and a base (pyridine) on light-induced intramolecular electron transfer has been studied. We used techniques like laser flash photolysis, UV-Visible spectroscopy, and electrochemistry. A manuscript of these results on the Ruthenium-imidazole-phenol system is in preparation.

I have successfully synthesized another electron relay system involving a tryptophan ligand, a redox-active amino acid which has a crucial role in many enzymes. In this system a ruthenium chromophore is covalently linked to the amino acid residue via a triazole ring, resulting from an azide-alkyne cycloaddition reaction ("click reaction"). We have performed all experiments to show fast light-induced formation of tryptophan radical by intramolecular electron transfer followed by deprotonation of the radical at pH above the pKa of Tryptophan. Deprotonation could be kinetically resolved. An article on this complex is published (Sheth S. et al., *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2013**, *12*, 1074-1078).

I have contributed to the characterization of a Ruthenium-Nickel salen photocatalyst. This complex shows fast intramolecular charge transfer from the chromophore to generate Ni(III)-salen species (Herrero C. et al., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**, *4*, 494-499).

One part of our project concerns anchoring of complexes to semiconductor electrode surfaces. We have synthesized Ruthenium chromophores with phosphonate anchoring groups which have been reported to give more stable sensitization of TiO₂. Tests of stability of such photoanodes is in progress.

I am actually working on the synthesis of the final complex for my work, a chromophore electron relay, as already obtained, coupled to a Salen-Mn oxidation catalyst by the click chemistry approach as before (Fig.1).

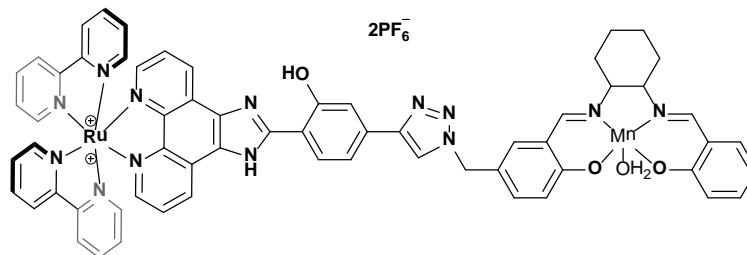


Figure 1: Model photocatalytic complex showing chromophore electron relay and a covalently linked Mn salen catalyst.

Journées de l'Ecole Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013

Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

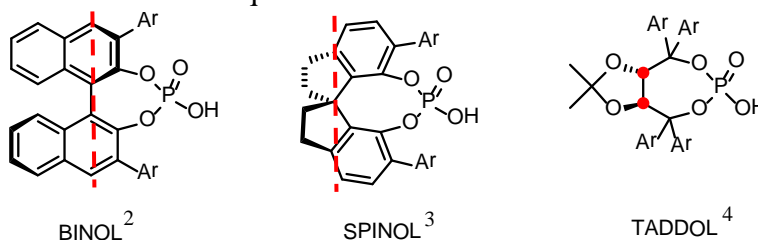
Nom, prénom : Stemper, Jérémie E-mail : jeremie.stemper@cnsr.fr
 Adresse du laboratoire : 1 Avenue de la terrasse 91198 Gif-sur-Yvette
 Directeur de Thèse : Jean-François Betzer
 Année universitaire de première inscription en thèse : 2010

Type de communication souhaitée : affiche

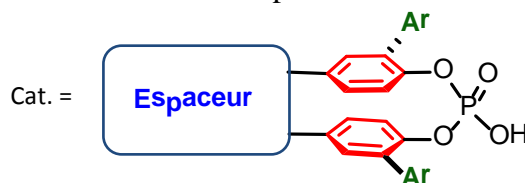
Acides phosphoriques à chiralité planaire basée sur un motif [3,3]paracyclophane

Kévin Isaac, Véronique Duret, Arnaud Voituriez, Angela Marinetti

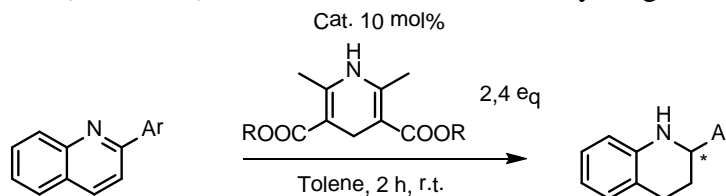
Les acides phosphoriques chiraux constituent une grande famille d'organocatalyseurs de la littérature¹. On peut la diviser en plusieurs familles selon leurs éléments de chiralité : soit une chiralité axiale, soit une chiralité centrale (Figure 1). Ils permettent d'effectuer un grand nombre de réactions avec de bons rendements et de bons excès énantiomériques.



Afin d'étendre un peu plus le potentiel de ces catalyseurs nous avons envisagé une structure d'acide phosphorique possédant une chiralité planaire basée sur un motif de type paracyclophane (Figure 2). Cette nouvelle structure permettrait une organisation dans l'espace des substituants (Ar) différente. Nous espérons que cela en fera une famille complémentaire des acides phosphoriques déjà existant.



Pour nous assurer du potentiel de ces nouveaux acides nous les avons testés dans une réaction classique de réductions de quinoléine (Schéma 1). Les résultats seront en catalyse également présentés⁵.



Journées de l'Ecole Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013

Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

Nom, prénom : Duigou, Olivier E-mail : olivier.duigou@cea.fr
 Adresse du laboratoire : Laboratoire Francis Perrin, Cea Saclay Bât 522, 91191 Gif-sur-Yvette
 Directeur de Thèse : Martine Mayne-L'Hermite
 Année universitaire de première inscription en thèse : 2011

Type de communication souhaitée : affiche

STUDY OF GRAPHENE GROWTH ON COBALT FOIL BY CHEMICAL VAPOR DEPOSITION

Among all the existing techniques to obtain graphene, the Chemical Vapour Deposition (CVD) process on catalytic metal substrate has a great potential for large-scale graphene production [1]. CVD process is reproducible and enables graphene growth on many experimental conditions from low pressure process on metal thin film (Cu [2], Ir [3]) to atmospheric pressure process on metal foils (Cu [4] ; Ni [5]). These last conditions are very interesting for a future large scale production of graphene, but the CVD process has to be improved to have a better control on graphene homogeneity, number of layer and crystalline quality.

The objective of this work is to develop the synthesis of graphene on Co foil by CVD and to further perform a complete characterisation of the different graphene samples using complementary techniques. The growth of graphene by a CVD process is investigated on commercial cobalt foil at atmospheric pressure. We study the effect of different experimental parameters on graphene growth, such as gas flow composition, growth temperature and cooling rate. The samples have been characterized by SEM, EBSD and Raman spectroscopy.

Graphene was successfully synthesized on Co foil at 1000°C (see fig.1) and lower temperatures at atmospheric pressure. Results regarding characterisation show that sample's covering and graphene number of layers can be improved by adjusting finely the experimental parameters.

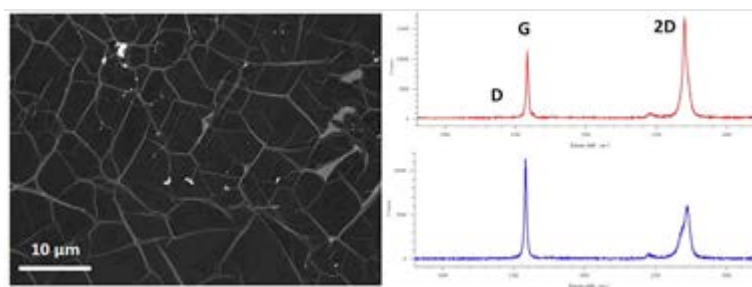


Fig.1: SEM image and Raman spectra of single-(red) and few-(blue) layer graphene. Sample synthesized by a CVD process at 1000°C on cobalt foil substrate.

- [1] X. Li et al, Science, 324 (2009) 1312
- [2] Y-H. Lee et al., Applied Physics Letters, 96 (2010) 083101
- [3] J. Coraux et al., New Journal of Physics, 11 (2009) 023006
- [4] L. Gao et al, Applied Physics Letters, 97 (2010) 183109
- [5] Y. Yao et al, J. Phys. Chem. C, 115 (2011) 5232

Journées de l'Ecole Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013

Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

Nom, prénom : **Raoul VYUMVUHORE**

E-mail : raoul.vyumvuhore@u-psud.fr

Adresse du laboratoire : **Laboratory of analytical chemistry, Analytical Chemistry Group of Paris-Sud (GCAPS-EA4041), Faculty of pharmacy, University of Paris-Sud , Chatenay-Malabry, France**

Directeur de Thèse : **Arlette Baillet-Guffroy**

Année universitaire de première inscription en thèse : **2010-2011**

Type de communication souhaitée : affiche

Skin dryness modifies the lipid barrier state and protein structure

Ali Tfayli

Dry skin is characterized with a dry, rough, or scaly appearance with the possible presence of reddening, cracking, or itching. The skin is less flexible than normal, contributing to the irregular feel to the touch. This phenomenon affects particularly the outermost layer of skin, the Stratum Corneum (SC). It is well known that water loss causes development of SC drying stresses. Nevertheless, no direct relation between water content and SC molecular structure modifications has been established. The objective of the present study was to determine the drying stress mechanism by investigating the behavior of the SC components during water desorption kinetics. The kinetics of water desorption from human stratum corneum were measured on initially fully hydrated samples. The Raman spectra indicated that water was essentially lost from the tissue in the first two hours. With water loss, intercellular lipids became more compact with lower chain freedom, while protein structure showed an increase in amount of α -helices, a decline in β -sheets, and an increase in folding in the tertiary structure of keratin. The drying process of SC thus involves a complex interplay of water binding, molecular modifications.

Key words: Stratum Corneum, skin hydration, Raman spectroscopy, lipid barrier function

Journées de l'École Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013

Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

Nom, prénom : Minard, Corinne E-mail : corinne.minard@cnr.fr
 Adresse du laboratoire : Avenue de la Terrasse, 91190 Gif-Sur-Yvette
 Directeur de Thèse : Dodd Robert H.
 Année universitaire de première inscription en thèse : 2010

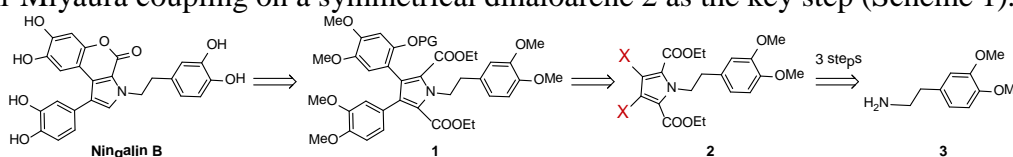
Type de communication souhaitée : affiche

SUZUKI-MIYAUURA MONOCOUPPLINGS ON SYMMETRICAL DIHALOARENES

Corinne MINARD, Carole Palacio, Kevin CARIOU

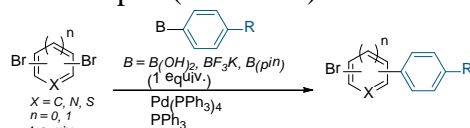
Marine natural products are important sources of inspiration in the design of new drugs. Ningalin B has been the subject of several studies as its permethoxy form is reported to act as a nontoxic inhibitor of multidrug resistance (MDR).^[1] Consequently, in the laboratory, efforts have been made to efficiently access this compound and its analogs.

Ningalin B may be obtained according to the following retrosynthetic approach involving a controlled mono-Suzuki-Miyaura coupling on a symmetrical dihaloarene 2 as the key step (Scheme 1).



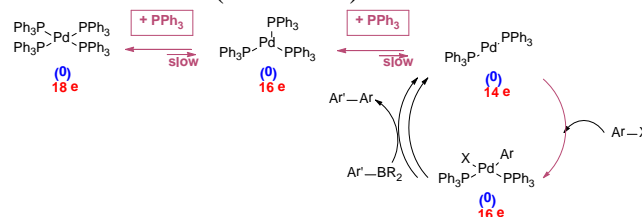
Scheme 1: Retrosynthetic Approach to Ningalin B

With this objective and in continuation of our studies on coupling reactions of symmetrical dihalocompounds,^[3] a general methodology which allows efficient mono-Suzuki-Miyaura coupling reactions of the latter has now been developed (Scheme 2).



Scheme 2: Optimized Monocoupling Procedure

The principle of this method relies on the slightly higher reactivity of the starting dihaloarene compared to the resulting coupled monohaloarene with respect to the oxidative addition. Therefore it is crucial to assure a “slow release” of the 14-electron Pd(0) species. This was achieved by adding triphenylphosphine to the reaction mixture (Scheme 3).^[2]



Scheme 3: Oxidative Addition: Modified Pathway

Optimization studies, the scope of the reaction and future plans will be presented in this communication.

^[1] Y. Wong, I. L. K. Yan, C. S. W. Zhang, X. Y. Jiang, T. Chow, L. M. C. Wan *J. Med. Chem.* **2010**, *53*, 5108–5120.

^[2] C.-G. Dong, T.-P. Liu, Q.-S. Hu *Synlett* **2009**, *7*, 1081–1086.

^[3] F. Beaumard, P. Dauban, R. H. Dodd *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1801–1804.

Journées de l'Ecole Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013
Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

Nom, prénom : XIAO Ji

E-mail : ji.xiao@u-psud.fr

Adresse du laboratoire : Bât 410 LEMHE

Directeur de Thèse : Vincent Ji

Année universitaire de première inscription en thèse : 2011

Type de communication souhaitée : affiche

Influence de l'humidité sur la cinétique et les contraintes résiduelles lors de l'oxydation à haute température de l'Inconel 600

L'Inconel 600 est un alliage à base de nickel largement utilisé dans les différents secteurs d'activités tels que l'industrie chimique, alimentaire, pétrolière et nucléaire, par exemple les tubes de générateurs de vapeur de centrales nucléaires sont fabriqués en Inconel 600.

Les études d'oxydation ont été réalisées, dans la plus part des cas, sous air sec afin d'identifier la cinétique de croissance des couches d'oxyde et le mécanisme associé. Cependant, peu d'études ont été publiées, à ce jour, concernant l'oxydation des alliages à base de nickel sous air humide. Mais l'humidité existe en réalité dans toute circonstance et à tout stade d'oxydation pour quasi totalité des applications industrielles, comme pour les moteurs d'avion, les générateurs de central électrique (nucléaire et thermique), les incinérateurs industriel, les systèmes de chauffage urbain et d'eaux chaudes, etc...

L'oxydation de l'alliage Inconel 600 sous air humide sera étudiée afin de déterminer la cinétique d'oxydation et d'identifier le mécanisme de diffusion atomique associée en utilisant des approches multi-échelles (à haute température entre 600°C et 900°C , avec u taux humidité absolue variant de 0% à 19%) et multi-techniques:

- L'analyse thermalgravimétrique (TGA) sera utilise comme outil expérimental pour enregistrer la cinétique d'oxydation sous air humide;
- La structure cristalline des couches d'oxyde sera identifiée par la diffraction des X-ray en incidence rasante (GIXRD);
- L'observation microstructurale sera réalise par MEB-FEG et la composition chimique des couches d'oxydes sera étudiées par l'analyse EDX;

Les contraintes résiduelles et des contraintes de croissance seront analysées par expérimentation (DRX et/ou déflexion in-situ) et des contraintes thermiques seront étudiées par analyse numérique.

Journées de l'Ecole Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013

Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

Nom, prénom : Nguyen Trung-Hieu E-mail : trung-hieu.nguyen@cea.fr
 Adresse du laboratoire : Laboratoire Francis Perrin URA 2453, Bâtiment 522, CEA-Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex
 Directeur de Thèse : Tran-Thi Thu-Hoa
 Année universitaire de première inscription en thèse : 2010

Type de communication souhaitée : affiche

INNOVATIVE METHOD FOR FAST DETECTION OF GASEOUS CHLORAMINES IN INDOOR SWIMMING POOLS

T-H. Nguyen, J. Garcia, T-D. Nguyen, C. Rivron,, E. Chevallier, P. Karpe, C. Beaubestre and T-H. Tran-Thi

Le chlore est largement utilisé pour ses propriétés bactéricides dans les piscines. Dans les eaux de piscine, le chlore réagit avec les matières azotées générées par l'activité humaine (sueur, salive, urine) générant divers composés toxiques telles que la monochloramine (NH_2Cl), la dichloramine (NHCl_2) et la trichloramine (NCl_3) qui se retrouvent dans l'atmosphère. NCl_3 irrite les yeux et les voies respiratoires [1]. Ce polluant a fait l'objet de nombreuses études toxicologiques et épidémiologiques sur une large population de maîtres-nageurs répartis dans différents centres nautiques. Ces études ont montré que NCl_3 est à l'origine des problèmes de bronchites chroniques des maîtres-nageurs mais est aussi un facteur déclenchant de l'asthme [2] chez l'enfant. Ainsi, pour la détection des composés chlorés, on retrouve une large gamme d'appareils commercialisés. Cependant, ils sont soit peu coûteux mais aussi peu sensibles ($\geq \text{ppm}$), soit sensibles ($\geq 10 \text{ppb}$) mais onéreux.

L'objectif de ce travail de thèse est d'élaborer des capteurs chimiques colorimétriques, sensibles et peu coûteux, capables de détecter les gaz cibles dans un large domaine de concentration. Dans ce but, nous avons mis au point des capteurs chimiques réalisés à partir d'une matrice poreuse hybride organique-inorganique, dopée d'un réactif. Nous montrerons les résultats obtenus pour la détection de NCl_3 et de NH_2Cl à des teneurs ppb (partie par milliard). Le capteur de NCl_3 fonctionne dans une faible teneur de NCl_3 (5 ppb à 180 ppb) dans les atmosphères humides (50-80 %RH) des piscines. Grâce au changement rapide de couleur, de transparente à rose-violet, visible à l'œil nu, le capteur de NCl_3 permet de surveiller la quantité de l'air dans les piscines.

Références Bibliographiques:

- [1] M. Héry, G. Hecht, J. M. Gerber, J. C. Gendre, G. Hubert, J. Rebuffaud, " Exposure to chloramines in the atmosphere of indoor swimming pools", *Annals of Occupational Hygiene*, vol. 39, pp. 427-439, 1995.
- [2] A. Bernard, S. Carbonnelle, X. Dumont, M. Nickmilder, "Infant swimming practice, pulmonary epithelium integrity, and the risk of allergic and respiratory diseases later in childhood", *Pediatrics*, vol. 119, pp. 1095-1103, 2007.

Journées de l'Ecole Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013
Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

Nom, prénom : FANG Weizhen E-mail : weizhen.fang1@u-psud.fr
Adresse du laboratoire : ICMMO - UMR 8182 - Bât. 420
Directeur de Thèse : Sophie Bezzenine-Lafollée, Vincent Gandon
Année universitaire de première inscription en thèse : 2011

Type de communication souhaitée : affiche

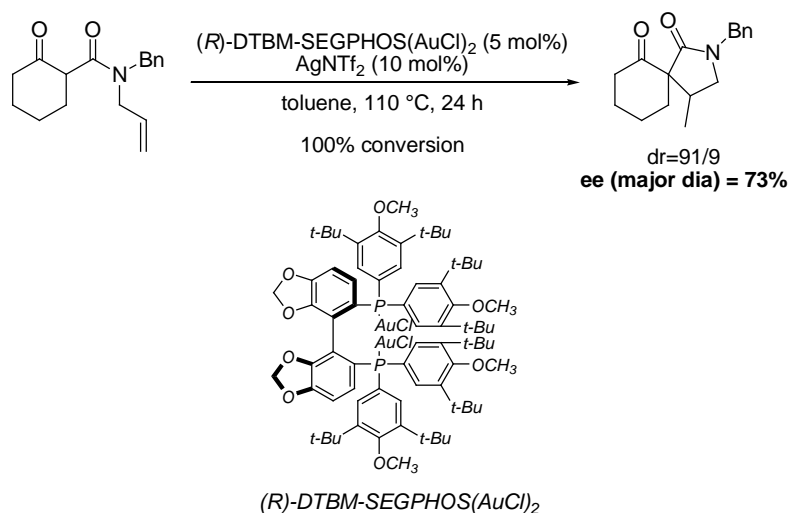
Asymmetric Hydroalkylation of Unactivated Olefins

Remplacer cette ligne et la suivante par la liste des coauteurs éventuels (hors directeur de thèse)

(4 lignes au maximum dans cette cellule)

Direct addition of carbon nucleophiles to an olefin is one the most efficient method for carbon-carbon bond formation. Whereas catalytic asymmetric Michael additions are possible in a variety of ways, the corresponding reaction on unactivated olefins remains a difficult task.^[1] In order to develop an asymmetric version of this reaction, gold complexes were chosen as catalyst to activate alkenes towards nucleophilic attack.^[2]

Initial studies on the racemic hydroalkylation of unactivated olefins revealed the crucial influence of the catalytic system. Notably, the nature of the additive (metal, counterion) that is used to generate the active cationic gold species plays a critical role on the selectivity.^[3] Additionally, we were able to develop the first examples of asymmetric hydroalkylation of unactivated olefins. For instance, the use of the chiral biarylphosphine digold complex (*R*)-DTBM-SEGPHOS(AuCl)₂ together with AgNTf₂ provided the desired spiro-compound in 73% ee (Scheme 1).



Scheme 1. Enantioselective hydroalkylation of an unactivated olefin

References:

- [1] C.-Y. Zhou, C.-M. Che *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5828-5829.
[2] *Modern Gold-Catalyzed Synthesis* (Eds: A. S. K. Hashmi, F. D. Toste), Wiley-VCH, Weinheim, **2012**.
[3] A. Guérinot, W. Fang, M. Sircoglou, C. Bour, S. Bezzenine-Lafollée, V. Gandon *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5848-5852.

Journées de l'Ecole Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013

Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

Nom, prénom : HERVE Alexandre E-mail : alexandre.herve@cea.fr
 Adresse du laboratoire : CEA, IRAMIS, SIS2M, CNRS UMR 3299, CEA/Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette, France
 Directeur de Thèse : BERTHET Jean-Claude
 Année universitaire de première inscription en thèse : novembre 2011
 Type de communication souhaitée : affiche

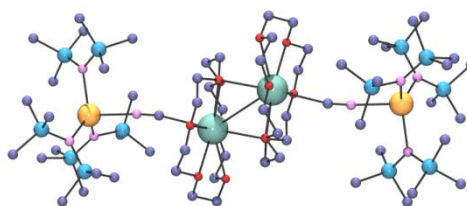
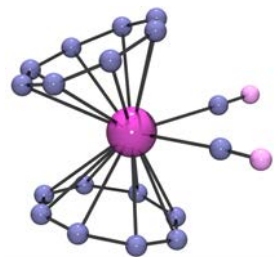
COMPLEXES CYANURES DES ELEMENTS-f

Alexandre Hervé, Pierre Thuéry

Remplacer cette ligne et la suivante par la liste des coauteurs éventuels (hors directeur de thèse)

Le ligand cyanure est l'un des ligands est plus utilisé en chimie de coordination avec les métaux de transition¹. De nombreuses études ont montré l'importance des complexes cyanures dans divers domaines allant de la biologie aux nanomatériaux². Cette position prédominante du ligand cyanure dans la chimie organométallique est principalement dû à sa capacité à lier le centre métallique de façon forte que ce soit aux bas ou aux haut degrés d'oxydation conférant ainsi à ces complexes des propriétés physico-chimiques remarquables telles que du magnétisme moléculaire, de la luminescence ou de la conductivité³. Le faible nombre de complexes cyanure des métaux f (lanthanides et actinides) et l'intérêt fondamental présenté par ces derniers, tant sur le plan réactionnel que théorique, incite à de futurs développements.

Ainsi, c'est grâce à la découverte du premier actinocène coudé⁴ $[(C_8H_8)_2U(CN)]^-$, par réaction entre le complexe sandwich linéaire "Uranocène" $(C_8H_8)_2U$ et d'un ligand cyanure, que la chimie des complexes sandwichs des métaux f a été reconsidérée. Afin de mieux comprendre l'influence des orbitales 5f et du nombre d'électrons f sur la stabilité et la réactivité des espèces, la réaction de l'analogue $(C_8H_8)_2Th$ avec l'ion cyanure a été étudiée. Celui-ci se comporte de façon très différente de l'uranocène selon les sels utilisés (MCN, M=Na, K, NR₄) et différents complexes ont été isolés et caractérisés par leurs structures cristallines⁵.



Structures cristallines de $[Cot_2Th(CN)_2]^{2-}$ (à gauche) et de $[U(N^*)_3(CN)][K(18C6)]$ (à droite)

Les complexes amidures sont relativement courants en chimie des métaux f, car ils offrent une diversité de précurseurs stables aux bas et aux hauts degrés d'oxydation, et sont également très réactifs. C'est le cas des complexes comportant le fragment $Mf(N^*)_3$ ($Mf = U, Ce$; $N^* = N\{SiMe_3\}_2$). La réaction entre le précurseur trivalent $[Mf(N^*)_3]$ avec CN^- permet la formation d'une série de complexes cyanures d'U(III) et de Ce(III) qui seront présentées. Ces divers composés ont été isolés, caractérisés et constituent des briques moléculaires intéressantes pour l'élaboration de systèmes homo et hétéro-polymétalliques aux propriétés physiques potentiellement intéressantes.

1- L.M. Baraldo *et al.* *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 881. 2- M. Okubo *et al.* *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 8364. 3- S. Tanase, J. Reedijk *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, 2501, C. A. Bayse *et al.* *Inorganica Chimica Acta* **2011**, 375, 47, D. Asakura *et al.* *Physical Review B*, **2011**, 84, 045117. 4- J. C. Berthet, P. Thuéry, M. Ephritikhine *Organometallics* **2008**, 27, 1664. 5- A. Hervé, N. Garin, P. Thuéry, M. Ephritikhine, J. C. Berthet *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 6304.

Journées de l'Ecole Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013

Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

Nom, prénom : BOL Ludivine E-mail : ludivine.bol@u-psud.fr
 Adresse du laboratoire : CNRS-UMR8612, 5 rue Jean-Baptiste Clément, 92290 Châtenay-Malabry
 Directeurs de Thèse : Myriam TAVERNA, Isabelle LE POTIER
 Année universitaire de première inscription en thèse : 2010-2011

Type de communication souhaitée : affiche

A MICRODEVICE FOR PARALLELIZED PULMONARY PERMEABILITY STUDIES

L.Bol¹, J.C.Galas², H.Hillaireau¹, I.Le Potier¹, A.M.Haghiri-Gosnet², E.Fattal¹, M.Taverna¹

¹ CNRS UMR 8612, Institut Galien Paris-Sud, Université Paris-Sud, Faculté de pharmacie, 92290 Châtenay-Malabry, France

² CNRS UPR20, Laboratoire de Photonique et de Nanostructures, 91460 Marcoussis, France

Most of biomedicines are proteins or peptides, for which the only route of administration is the injectable one. Inhalation of these fragile molecules to the lung for the systemic delivery is one of the most promising alternatives. At the same time, micro-scale cell culture systems have emerged in the field of drug delivery and testing, from rapid assays and high-throughput screening of potential drug candidates at a reduced cost on cell monolayer, to more complex experiments on “organs on chip”.

Here we present a miniaturized device designed to perform parallelized permeability studies of active biomolecules across a model of bronchial epithelial barrier. The miniaturization and parallelization intend to increase the screening of drug candidates, facilitate the determination of the best formulations promoting their passage and ultimately enable their administration *via* the pulmonary route.

One of the first physical barrier encountered by inhaled drugs is the airway epithelium, a thin polarized layer with tight junctions. To perform drug transport evaluation, it is thus essential to work on tight layers exhibiting an effective adhesion between neighboring cells in order to limit paracellular transport. This layer integrity depends on the presence of the lateral intercellular tight junctions.

The epithelial cell barrier is reproduced in a first compartment which consists in a perforated glass slide with embedded porous membrane, giving a multiwell cell culture plate. During the 7 days of cell growing phase, multiwell glass plate is maintained in a Petri dish using a custom made annular holder. Basolateral reservoir is thus common to all wells, and large volume to cell culture surface ratio eliminate the need to renew the growth medium. To perform drug permeability studies, the cell culture slide is aligned and jointed to a polymethyl methacrylate (PMMA) collection platform. It consists in 35 μ L collection reservoirs connected at top and bottom with microchannels. Bottom channel is dedicated to sample loading and collecting. Top channel acts as air leak channel and allows multiple basolateral samples loading and collecting without overpressure or bubble generation during permeability assays.

Epithelial barrier integrity and restrictiveness was first investigated by measuring the trans-epithelial electrical resistance (TEER). Cell layers grown on standard Transwell[®] systems were used as controls. Similar kinetics evolution were observed in both systems, demonstrating that the design of microwells does not disturb cells development, and allows well defined confluent cell layers. Confocal laser microscopy images on cell monolayers also revealed the presence of numerous tight junctions. Permeability of ¹⁴C-sucrose, a radiolabelled paracellular marker, was next evaluated by radioactivity counting. The permeability values across the membrane alone confirmed that microfabrication steps did not modify membrane properties. Permeability across cell layers was low and linear ($r^2 > 0.95$), which confirmed the presence of functional tight junctions contributing to an efficient epithelial cell barrier. However, higher values were obtained in microwells. We demonstrated that the suction force applied to remove basolateral samples from microchambers contributes to this difference.

Journées de l'Ecole Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013

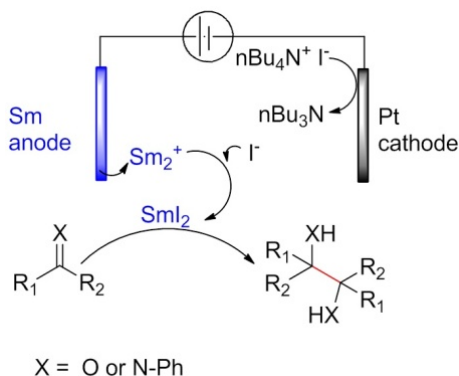
Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

Nom, prénom : SUN Linhao E-mail : linhao.sun@u-psud.fr
 Adresse du laboratoire : Equipe LCM, ICMMO, Bât420, Université Paris-Sud 11, 91405 Orsay
 Directeur de Thèse : Mohamed MELLAH
 Année universitaire de première inscription en thèse : 2010

Type de communication souhaitée: affiche

Original Use of Electrochemistry to Generate Divalent Samarium Reagent for Electrosynthetic Applications

The application of divalent samarium compounds as reducing agents in organic synthesis found remarkable developments since the pioneering works by Kagan in the chemistry of samarium diiodide (SmI_2)^[1a]. This reagent is synthesized in THF at room temperature under inert atmosphere by organic oxidation. Thus, 1,2-diiodoethane, molecular iodine or diiodomethane could be used efficiently as oxidants^[1b,c]. It's also possible to use sonication or microwaves for rapid preparations of SmI_2 . However, the major limitations, which prevent industrial developments for synthetic applications, remain the large amounts of solvents and the drastic inert atmosphere required. In this context, we have developed new electrochemical *in situ* preparation of SmI_2 by direct oxidation of "sacrificial" samarium anode.



The established procedure offers the possibility to synthesize various other Sm(II) based complexes. The electrogenerated divalent samarium complexes were characterized by electrochemical measurements and UV-vis analysis. This alternative route for the *in situ* synthesis of Sm(II) species is particularly efficient and can be carried out with routine methods under simple galvanostatic mode. The beneficial effects of this new methodology in terms of reactivity and solvent economy have been highlighted in various C-C bond forming reactions mediated by SmI_2 as reducing reagent^[2].

Its efficient application encouraged us to pursue our investigations for the development of a catalytic version based on the use of an inert electrode in order to avoid the use of metals additives required for the regeneration of the samarium divalent active reagent^[3].

References:

- [1] a) J-L. Namy, P. Girard, H.B. Kagan. *New J. Chem.* **1977**, 1, 5. b) T. Imamoto, M. Ono. *Chem. Lett.* **1987**, 501. c) G. A. Molander, C. Kenny. *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 1439.
 [2] K. Sahloul, L. Sun, A. Requet, Y. Chahine, M. Mellah, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 11205
 [3] a) R. Nomura, T. Matsuno, T. Endo, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 11666. b) H. C. Aspinall, N. Greeves, C. Vallas, *Org. Lett.*, **2005**, 7, 1919. c) E. J. Corey, G. Z. Zang, *Tetrahedron. Lett.* **1997**, 38, 2045. c) F. Hélicon, J. L. Namy, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 2944

Journées de l'Ecole Doctorale de Chimie de Paris Sud

18 - 19 Septembre 2013

Bâtiment 338

Université de Paris-Sud

POSTERS

Journées de l'Ecole Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013

Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

Nom, prénom : BEKKAYE Mathieu E-mail : bekkaye.m@gmail.com
 Adresse du laboratoire : ICSN, 1 avenue de la terrasse, 91198 Gif-sur-Yvette
 Directeur de Thèse : Géraldine MASSON
 Année universitaire de première inscription en thèse : 2011

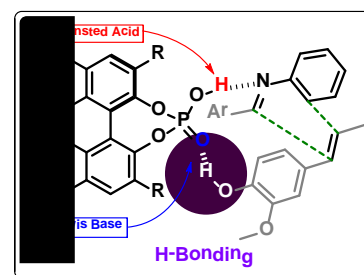
Type de communication souhaitée *: ~~Orale avec affiche~~ – ~~Orale sans affiche~~ – ~~Affiche~~

Chiral Phosphoric acid catalysed Aza-Diels-Alder reaction of isoeugenol derivatives.

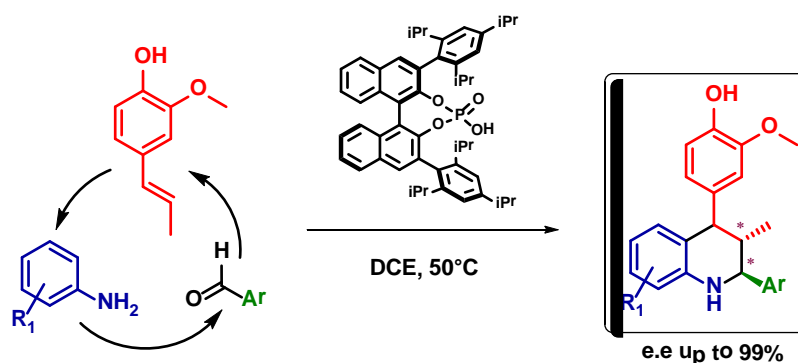
Mathieu Bekkaye

Over the past decade, heterocycles have attracted considerable attention from organic chemists. Among them, tetrahydroquinolines exhibit promising activity, especially toward multi-drug resistant organisms.⁴ The stereoselective inverse-electron-demand aza-Diels-Alder reaction (IEDDA) is one of the most convergent strategy for the synthesis of chiral tetrahydroquinoline derivatives. Therefore, a wide variety of dienophiles such as enol ethers, encarbamates, and cyclopentadienes have been successfully engaged in enantioselective IEDDA reaction. In spite of the recent developments, no enantioselective IEDDA reaction using unsymmetrically β -substituted alkenes has been reported yet.⁵

Based on our previous work, we hypothesized that hydrogen donor alkenes such as readily accessible isoeugenols would be a suitable dienophilic partner for enantioselective IEDDA reaction catalyzed by chiral phosphoric acids. Indeed, these bifunctional catalysts can cooperatively activate both the electrophilic azadiene and the dienophile via noncovalent interactions to ensure high enantioselectivities.



Here we disclose the successful use of this strategy in the enantioselective synthesis of trisubstituted 4-aryl tetrahydroquinolines.⁶ We have achieved an IEDDA multicomponent reaction involving various N-aryl imines and isoeugenols derivatives, catalyzed by chiral phosphoric acids. This reaction leads to the highly enantio- and diastereoselective formation of desired cycloadducts.



⁴ (a) Niccolai, D.; Tarsi, L.; Thomas, R.J. *Chem. Commun.* **1997**, 2333. (b) Sridharan, V.; Suryavanshi, P. A.; Carlos Menéndez, J. *Chem. Rev.* **2011**, 111, 7157.

² Bergonzini, G.; Gramigna, L.; Mazzanti, A.; Fochi, M.; Bernardi, L.; Ricci, A. *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 327. Masson, G.; Lalli, C.; Benohoud, M.; Dagousset, G. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 902.

³ He L.; Bekkaye M.; Retailleau P.; Masson G. *Org. Lett.* **2012**, 12, 3158.

Journées de l'Ecole Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013

Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

Nom, prénom : Berthelot, Vivien E-mail : vivien.berthelot@laposte.net
Adresse du laboratoire : Bat. 349 15 avenue Jean Perrin 91405 Orsay
Directeur de Thèse : Dr Filippo Rusconi
Année universitaire de première inscription en thèse : 2011

Type de communication souhaitée *: Orale avec affiche

Présentation d'un système analytique pour l'étude de la formation de complexes de réparation des cassures double-brin de l'ADN.

G. Mouta-Cardoso, D. Praseuth

La thérapie anti-cancéreuse implique souvent l'utilisation de radiations ionisantes contre des cellules tumorales afin d'induire d'important dommages à leur ADN. Parmi les lésions causées dans les cellules traitées, les cassures double-brin (CDB) sont les plus dangereuses et demandent de la part des cellules une réparation rapide afin de préserver l'intégrité de leur génôme. La structure des extrémités d'ADN libérées par ces cassures peut être d'une nature chimique incompatible avec les systèmes de réparation de l'ADN (c'est à dire différentes des extrémités 5'P et 3'OH canoniques). Dans ce cas, les cellules tumorales doivent recruter au niveau de ces dommages particuliers des enzymes dont la tâche est de retirer les extrémités dites de "chimie complexe".

Le nombre de ces enzymes connues aujourd'hui est très faible en raison du manque de stratégies analytiques appropriées permettant de les isoler et de les identifier. Nous élaborons une nouvelle stratégie basée sur un système de chromatographie d'affinité qui utilise des résines que nous préparons nous-même. Le but final de cette stratégie est de purifier des complexes de réparation de l'ADN qui sont spécifiques des extrémités de chimie complexe dans les cassures double brin de l'ADN. Dans cette présentation je décrirai la méthode analytique qui nous permet de visualiser pour la première fois des complexes de réparation natifs assemblés sur ces supports chromatographiques originaux. Ces complexes sont ensuite résolus en conditions non-dénaturantes sur des gels polyacrylamide "Blue-Native PAGE" et leurs composants sont identifiés dans des bandes résolues par analyse LC-MS/MS après une trypsinolyse dans le gel.

L'identification des composants des complexes ainsi purifiés a mis à jour des protéines connues pour intervenir dans deux voies majeures de la réparation des CDB, démontrant que des phénomènes de réparation de l'ADN peuvent bien être initiés sur nos phases chromatographiques. Nous pensons qu'en utilisant des phases chromatographiques présentant des extrémités de chimie complexe de l'ADN nous pourrions en comparant les profils de complexes purifiés et résolus sur BN PAGE caractériser de nouvelles protéines impliquées dans la réparation des cassures double brin radio-induite de l'ADN.

Références:

- N. Hégarat, G.M. Cardoso, F. Rusconi, J.-C. François and D. Praseuth. Analytical biochemistry of DNA-protein assemblies from crude cell extracts. *Nucleic Acids Res.*, 35(13):e92, 2007.
I. Wittig, H.-P. Braun and H. Schaeffer. Blue Native PAGE. *Nat Protoc*, 1(1):418-428, 2006.

pour une revue complète, voir:

- L.H. Thompson. Recognition, signaling, and repair of DNA double-strand breaks produced by ionizing radiation in mammalian cells: The molecular choreography. *Mutat Res.*, 751(2):158-246, 2012.

Journées de l'Ecole Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013

Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

Nom, prénom : Boutonnet, Baptiste
 Adresse du laboratoire : LCI-ICMMO
 Directeur de Thèse : Vincent Huc
 Année universitaire de première inscription en thèse : 2011

E-mail : baptiste.boutonnet@u-psud.fr

Type de communication souhaitée *: Orale avec affiche

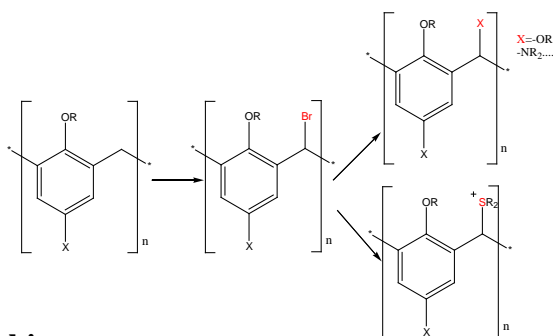
SYNTHESE CONTRÔLES DE NANOTUBES DE CARBONE DE TYPE « ZIG-ZAG »

B. Boutonnet, E. Andre, and V. Huc

Les nanotubes de carbone (NTC) ont été redécouverts en 1991 par Sumio Iijima¹, et sont formés par un assemblage d'un ou plusieurs feuillets de graphènes enroulés sur eux-mêmes. Leurs propriétés électroniques, optiques et mécaniques en font un matériau de choix pour de nombreuses applications. Néanmoins, un certain nombre de verrous limitent encore le transfert des composants à NTC vers le domaine industriel. Le plus important d'entre eux est la difficulté à trier les NTC mono-feuillet en fonction de leurs propriétés électroniques. En particulier, la présence de NTC métalliques au sein de « tapis » de NTC semi-conducteurs dégrade considérablement les performances des composants qui en sont dérivés, en particulier les transistors.

La chimie des calixarènes propose, une solution simple pour résoudre cette problématique en utilisant la chimie organique pour former le NTC de façon séquentielle. Le but est d'obtenir avec une structure de type « zig-zag » dont les propriétés dépendent du diamètre avec un diamètre strictement contrôlé par la taille du calixarène de départ.

On peut envisager d'utiliser une réaction de bromation radicalaire (Schéma ci-dessous) des ponts méthylènes de calixarènes, déjà décrite dans la littérature². Les liaisons C-Br ainsi introduites sont très réactives, et peuvent (par un mécanisme de solvolyse SN₁) conduire à une très large variété de dérivés de calixarènes fonctionnalisés au niveau des ponts méthylènes.



Références Bibliographiques :

¹ Iijima, S. *Nature* **1991**, 354, 56-58.

² I. Columbus and S. E. Biali, *J. Org. Chem.*, 2008, **73**, 2598-2606.

Journées de l'Ecole Doctorale Chimie de Paris Sud
18 et 19 Septembre 2013
Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

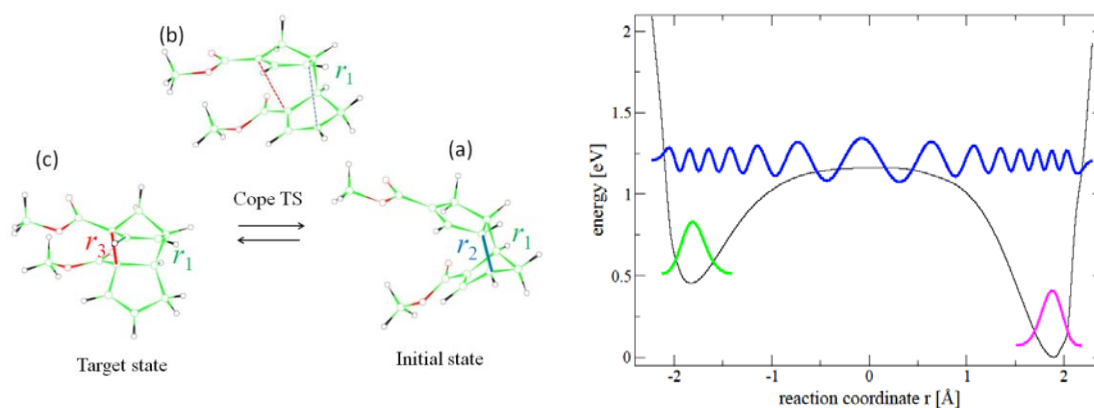
Nom, prénom : Chenel, Aurélie E-mail : aurelie.chenel@u-psud.fr
 Adresse du laboratoire : Laboratoire de Chimie Physique d'Orsay, Université de Paris-Sud
 Bâtiment 349 - Campus d'Orsay 15, avenue Jean PERRIN 91405 Orsay Cedex
 Directeur de Thèse : Michèle Desouter-Lecomte
 Année universitaire de première inscription en thèse : 2011

Type de communication souhaitée : Orale avec affiche

Dynamics and control of open quantum systems: The example of a Cope rearrangement
 A. Chenel, G. Dive, C. Meier

The study of quantum coherences and their exploitation for control by laser pulse is still a numerical challenge in big systems. Several strategies coexist and complement one another. The method we present here focuses on a quantum subspace that is coupled to a dissipative thermal bath described by a spectral density. We adopt a non-markovian master equation for the evolution of the density matrix of the quantum system. This approach, proposed by Meier and Tannor [1,2], is perturbative in the system-bath coupling but not in the interaction with a laser field. It has the advantage of being valid for any timescales that occur in the system dynamics or in the bath relaxation. It leads to a coupled equation system between the system density matrix and auxiliary matrices that depend on the setting of the correlation function of the bath of oscillators. Our goal is to confront this methodology to systems calibrated by *ab initio* calculations.

One of our applications is the control of a Cope rearrangement, in the context of Diels-Alder reactions. The dimerization of methyl-cyclopentadienylcarboxylate predominantly leads to Thiele's ester, and we try to optimize a field leading to a stable isomer via the Cope transition state.



We combine the quantum dynamical approach described above with the optimal control theory (OCT) method [3]. We construct optimal fields in the presence of dissipation. We show that including the dissipation at the design stage of the field enables the control algorithm to react on the environment-induced decoherence and to find a way different from the one found without bath, with a better yield, through the delocalized quantum states placed above the potential barrier [4,5].

[1] C. Meier, D.J. Tannor, *J. Chem. Phys.* **111**, 3365 (1999)

[2] A. Pomyalov, C. Meier, D.J. Tannor, *Chem. Phys.* **370**, 98 (2010)

[3] R. Xu, Y. Yan, Y. Ohtsuki, Y. Fujimura, H. Rabitz, *J. Chem. Phys.* **120**, 6600 (2004)

[4] A. Chenel, G. Dive, C. Meier, M. Desouter-Lecomte, *J. Phys. Chem. A* **116**, 11273 (2012)

[5] G. Dive, R. Robiette, A. Chenel, M. Ndong, C. Meier, M. Desouter-Lecomte, *Theor. Chem. Acc.* **131**, 1236 (2012)

Journées de l'Ecole Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013
Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

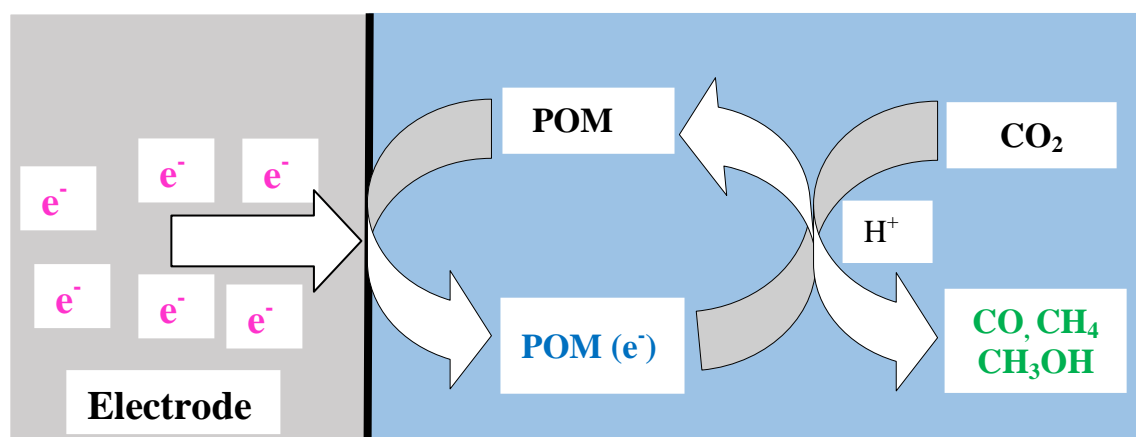
Nom, prénom : DOUNGMENE Florian
E-mail : florian.doungmene@u-psud.fr
Adresse du laboratoire : Laboratoire de Chimie-Physique, UMR 8000 CNRS 91405 Orsay Cedex
Directeur de Thèse : DE OLIVEIRA Pedro
Année universitaire de première inscription en thèse : 2011-2012

Type de communication souhaitée *: Orale avec affiche

Réduction électrocatalytique du dioxyde de carbone par les Polyoxométallates

Le dioxyde de carbone est aujourd'hui considéré comme le principal responsable des changements climatiques, de par l'augmentation de sa concentration dans l'atmosphère. En effet, il est le principal composé carboné rejeté par l'industrie chimique et par les gaz d'échappement.

Actuellement, de nombreuses recherches sont consacrées au captage et au stockage du CO₂ et d'autres concernent le recyclage et la valorisation de cette nouvelle source de carbone, à priori abondante. Une des voies envisageable pourrait être la conversion du CO₂ en carburants (hydrocarbures à n atomes de carbone) ou en composés facilement valorisables (alcools, méthane, formaldéhyde...). Le CO₂ étant une molécule très stable comme le témoigne son enthalpie libre de formation ($\Delta G^0 = -394.359$ kJ/mol) [1], il est important de trouver des catalyseurs multiélectroniques pouvant faciliter des processus de transfert de deux à huit électrons. Les Polyoxométallates (POMs) pourraient s'avérer être d'excellents candidats pour réaliser ces opérations car ils sont capables d'accumuler et de restituer un grand nombre d'électrons tout en gardant leur structure intacte [2, 3]. La particularité de ce travail est de pouvoir utiliser les POMs pour la réduction électrocatalytique du CO₂.



[1] Aulice Scibioh M., Viswanathan B., *Proc. Indian Natn. Sci. Acad.*, **2004**, 70 A, 65.

[2] Yamase T., Sugeta M., *Inorg. Chim. Acta*, **1990**, 172, 131.

[3] Ettetdgui J., Diskin-Posner Y., Weiner L., Neumann R., *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 188.

Journées de l'Ecole Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013

Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

Nom, prénom : EL-DEMERDASH, AMR

E-mail : ahmed.el-demerdash@cnrs.fr

Adresse du laboratoire : ICSN-CNRS, GIF-SUR-YVETTE

Directeur de Thèse : AL-MOURABIT, ALI

Année universitaire de première inscription en thèse : 2011/2012

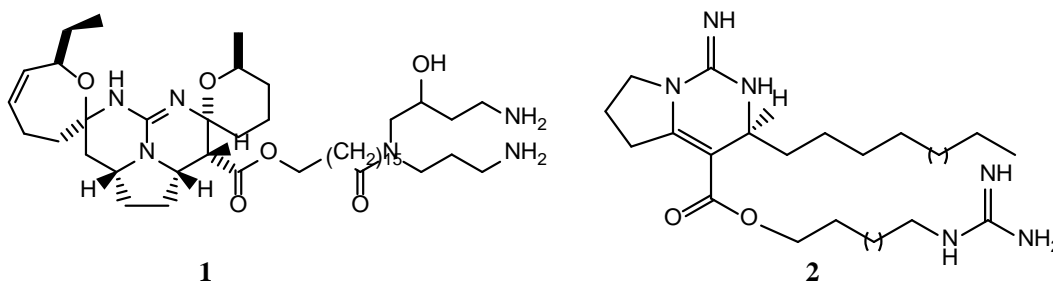
Type de communication souhaitée *: Orale avec affiche

Nano molar cytotoxic guanidine alkaloids from the marine sponge *Monanchora sp*

Amr El-Demerdash,^{1,2}Céline Moriou¹, Alice de Souza Rodrigues-Stien¹,

Sylvain Petek, Cécile Debitus³and Ali Al-Mourabit¹

As a part of our continuing search for biologically active metabolites from marine sponges, the study of the n-butanol extract of the Pacific sponge *Monanchora sp.* we discovered three new pentacyclic guanidine metabolites from the crambescidin family (**1**), in addition to eight new bicyclic guanidine alkaloids from the crambescidin family (**2**). Several new derivatives display micro and nano molar IC₅₀ cytotoxicity against KB tumor cells.



In this communication the structures and biological activities of those new natural products, which might be useful as biological tools and biomedical agents, will be described. The structures of the new compounds were determined using their spectroscopic data.

Journées de l'École Doctorale Chimie de Paris Sud

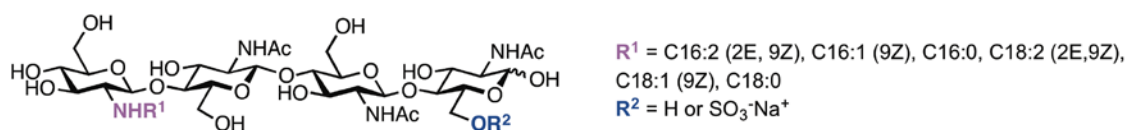
18 et 19 Septembre 2013
Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

Nom, prénom : Gillard Laura E-mail : laura.gillard@cnrs.fr
Adresse du laboratoire : ICSN-CNRS UPR 2301, 1 avenue de la Terrasse 91198 Gif-sur-Yvette
Directeur de Thèse : Dr. François-Didier BOYER
Année universitaire de première inscription en thèse : 2011-2012

Type de communication souhaitée : Orale avec affiche

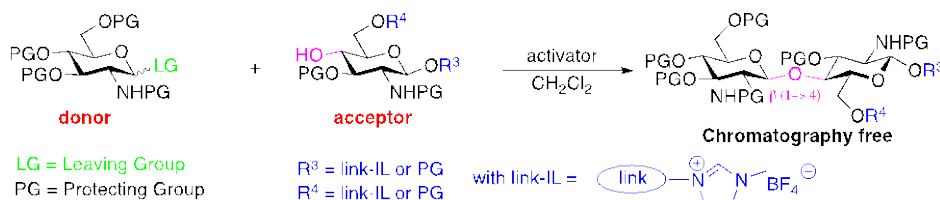
N-ACETYLGLUCOSAMINE OLIGOMERS SYNTHESIS ON IONIC LIQUID SUPPORT Laura GILLARD

The synthesis of oligosaccharides remains a major challenge despite considerable advances the past few years.^[1] The reaction of glycosylation is certainly the most important transformation in glycochemistry. In order to obtain high yields and selectivities, it is essential to perfectly control various parameters. In the plant world, oligomers of *N*-acetylglucosamine were found in many natural products with high biological activities. Among them Nod factors and Myc factors (lipochitooligosaccharides (LCOs)), very recently isolated,^[2] contain a sequence of 4 to 5 units of *N*-acetyl-*D*-glucosamine joined by β -(1 \rightarrow 4) linkages (chitin structure). They also comprise a lipid chain (fatty acid) that intervenes in the stimulation of plant growth at extremely low doses (10^{-9} to 10^{-12} M). They are therefore of major interest in low-input sustainable agriculture.



Myc-LCOs

The synthesis of these glycostructures requires the formation of β -(1 \rightarrow 4) glycosidic bonds which are the most difficult to create with straightforward precursors.^[3] Classical synthesis of oligosaccharides requires laborious purifications by chromatography after each glycosylation step. Those purifications can be avoided by using ionic liquid (IL) support.^[4] This grafting produces molecules with similar reactivity in the glycosylation step. They are soluble in polar organic solvents but insoluble in less-polar solvents (*e.g.* diethyl ether) and can be purified by a simple phase-separation without further column chromatography, making glycosylations easier.



References:

- [1] a) *Handbook of Chemical Glycosylation*; Demchenko, A. V., Ed., Wiley-VCH; 2008; b) Zhu, X.; Schmidt, R. R. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2009, 48, 1900-1934.
- [2] Maillet, F. ; Poinot, V. ; André O. ; Puech-Pages, V. ; Haouy, A. ; Gueunier, M. ; Cromer, L. ; Giraudet, D. ; Formey, D. ; Niebel, A. ; Martinez, E. A. ; Driguez, H. ; Becard, G. ; Denarie, J. *Nature* 2011, 469, 58-63.
- [3] a) Stévenin, A. ; Boyer, F.-D. ; Beau, J. M. *J. Org. Chem.* 2010, 75, 1783-1786. b) Stévenin, A. ; Boyer, F.-D. ; Beau, J. M. *Eur. J. Org. Chem.* 2012, 2012, 1699-1702.
- [4] Huo, C. D. ; Chan, T.H., *Chem. Soc. Rev.* 2010, 39, 2977-3006.

Journées de l'Ecole Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013

Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

Nom, prénom : Hentz, Alexandre E-mail : alexandre.hentz@cnrs.fr
 Adresse du laboratoire : 1 Av. de la Terrasse, bat. 27, 91198 Gif sur Yvette
 Directeur de Thèse : Robert H. Dodd
 Année universitaire de première inscription en thèse : 2011

Type de communication souhaitée *: Orales avec affiche

TAKING ADVANTAGE OF A SURPRISING YNAMIDE REACTIVITY: ACCESS TO A NEW CLASS OF INDOLIC COMPOUNDS, THE Z-INDOLOETHYLENAMIDES

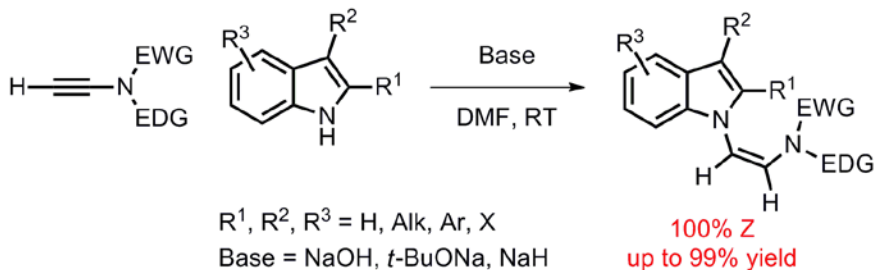
Alexandre Hentz, Kevin Cariou, Robert H. Dodd

Ynamides^[1] are powerful synthetic tools known to present both an electrophilic and a nucleophilic center. Indeed, due to the delocalization of the nitrogen atom doublet, the α -position is electrophilic while the β -position is nucleophilic.



Known reactivity of ynamides

However, during the course of our research, we observed that the treatment of an indole by a base in presence of an ynamide led to an unusual reactivity, giving birth exclusively to an *N*-substituted *Z*-indoloethylenamide. Quite surprisingly, the formation of this compound arises from the formal addition of the nucleophile on the ynamide β -position, suggesting an *umpolung* of the ynamide.



General scheme: formation of Z-indoloethylenamides

The extension of this reaction to other heteroaryls and monocyclic compounds such as pyrroles or imidazoles is currently underway as is its application to the synthesis of biologically relevant compounds. Mechanistic investigations such as deuteration experiments are also being carried out to understand how this *umpolung* reaction proceeds.

References:

[1] a) Evano, G., Coste, A., Jouvin, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2840-2859. b) DeKorver, K. A., Li, H., Lohse, A. G., Hayashi, R., Lu, Z., Zhang, Y., Hsung, R. P. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 5064-5106.

Journées de l'Ecole Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013
Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

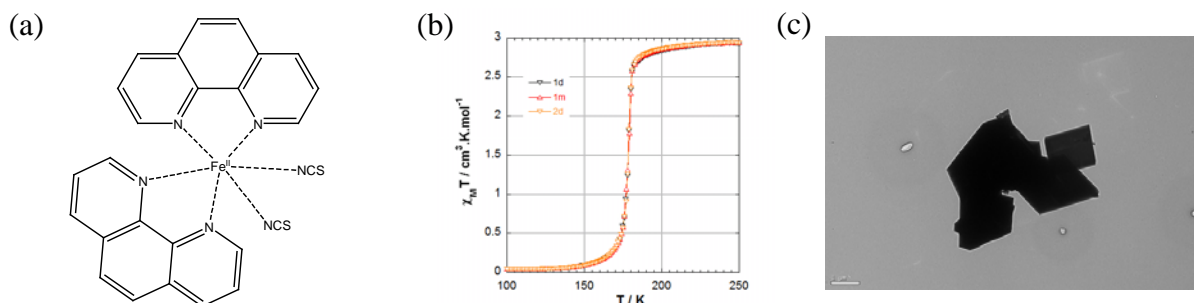
Nom, prénom : Laisney Jérôme E-mail : jerome.laisney@u-psud.fr
Adresse du laboratoire : LCI – ICMMO – Université Paris Sud
Directeur de Thèse : Marie-Laure Boillot
Année universitaire de première inscription en thèse : 2011-2012

Type de communication souhaitée : Orale avec affiche

ELABORATION ET ETUDE DE COMPOSES MOLECULAIRES A TRANSITION DE SPIN SOUS FORME DE NANOPARTICULES

Le phénomène de transition de spin est observé pour des complexes octaédriques d'ions ($3d^4-3d^7$) de métaux de transition dont l'état de spin est commuté par application d'un stimuli extérieur (température, pression, excitation lumineuse,...). La réorganisation structurale associée au changement de spin conduit à des effets élastiques dans le solide responsables de la coopérativité et de la bistabilité. Ces propriétés confèrent aux matériaux à transition de spin un grand intérêt tant en recherche fondamentale qu'appliquée et en font des candidats idéales pour le stockage de l'information à condition de parvenir à les mettre en forme au sein de dispositifs électroniques moléculaires^[1]. Avec l'apport des nanotechnologies, un effort important a été mis en œuvre pour réduire la taille et étudier son effet, puis très récemment celui du confinement, sur les propriétés de commutation de polymères de coordination à transition de spin^[2].

Ici, nous reportons l'élaboration de micro/nano particules d'un prototype moléculaire à transition de spin, $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ (phen=1,10-phénanthroline), suivant une méthode originale de précipitation rapide^[3]. Ce composé moléculaire présente une transition de spin coopérative avec hystérèse thermique centrée à 178 K. Nous montrerons que (i) la réduction en taille des objets a pour effet la perte de la coopérativité au profit d'un comportement graduel et (ii) l'interaction des particules avec la matrice dispersante conduit à de nouveaux comportements magnétiques.



Figures – (a) Schéma de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$, (b) comportement magnétique à l'état massif, (c) image TEM d'objets de taille $1.6 \mu\text{m}^2 \times 350 \text{ nm}$.

Références

- [1] J.F. Létard, *Topp.Curr.Chem.*, **2004**, 235, 221-249.
[2] Y.Raza et al., *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 11501–11503.
[3] A. Tissot et al., *J. Mater. Chem.*, **2012**, 22, 3411.

Journées de l'École Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013

Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

Nom, prénom : LAURENT Grégory E-mail : gregory.laurent@cnsr.fr
 Adresse du laboratoire : 1 avenue de la Terrasse, 91190, Gif sur Yvette
 Directeur de Thèse : Dr. Géraldine MASSON
 Année universitaire de première inscription en thèse : 2011

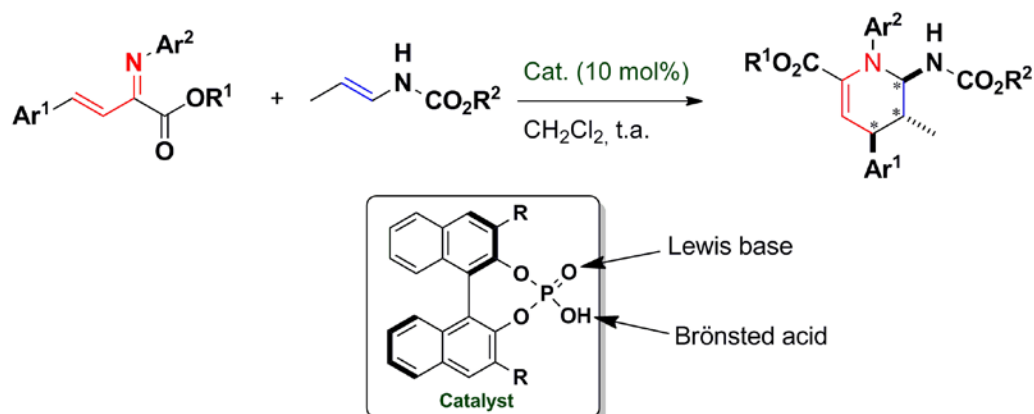
Type de communication souhaitée *: Orale avec affiche

CHIRAL PHOSPHORIC ACID-CATALYZED ENANTIOSELECTIVE INVERSE-ELECTRON-DEMAND AZA-DIELS–ALDER REACTION: HIGHLY DIASTEREO- AND ENANTIOSELECTIVE SYNTHESIS OF SUBSTITUTED TETRAHYDROPYRIDINES

Long HE, Grégory LAURENT

The tetrahydropyridine framework constitutes a privileged structural motif in organic and medicinal chemistry.[1] Owing to the presence of an olefinic moiety, tetrahydropyridines can undergo various chemical transformations and can easily be converted into biologically relevant piperidine derivatives. Therefore, tetrahydropyridines are important intermediates for the preparation of aza-iminosugars and related natural products.[1] The stereoselective aza-Diels-Alder reaction is one of the most convergent strategies for the synthesis of chiral polysubstituted tetrahydropyridine derivatives. Although the utility of these reactions has been explored fruitfully over the past two decades, quite limited progress has been made in catalytic asymmetric variants.[2,3]

On the basis of these facts, we describe herein the first examples of phosphoric acid-catalyzed enantioselective inverse-electron-demand aza-Diels-Alder reaction of N-aryl-1-aza-1,3-butadienes and enecarbamates (Scheme 1). Excellent enantioselectivities (up to 99% ee) were observed for a broad spectrum of substrates under mild conditions. Moreover, a variety of chiral piperidine and dihydropyridines derivatives and other useful compounds could be prepared readily from the amination adducts.



References:

- [1] Reviews of the chemistry and biological activity of tetrahydropyridines: (a) Mateeva, N. N.; Winfield, L. L.; Redda, K. K. *Curr. Med. Chem.* 2005, 12, 551. (b) Felpin, F.-X.; Lebreton, J. *Curr. Org. Synth.* 2004, 1, 83.
 [2] Masson, G.; Lalli, C.; Benohoud, M.; Dagousset, G. *Chem. Soc. Rev.* 2013, 42, 902.
 [3] Vicario, J.; Aparicio, D.; Palacios, F. *Tetrahedron Lett.* 2011, 52, 4109.

Journées de l'École Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013

Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

Nom, prénom : LIU, WENQING

E-mail : wenqing.liu@u-psud.fr

Adresse du laboratoire : Bâtiments 420, Université Paris-Sud 11, UMR 8182, 11, rue Georges Clemenceau, 91405 Orsay cedex - France

Directeur de Thèse : David BONNAFFE

Année universitaire de première inscription en thèse : 2011

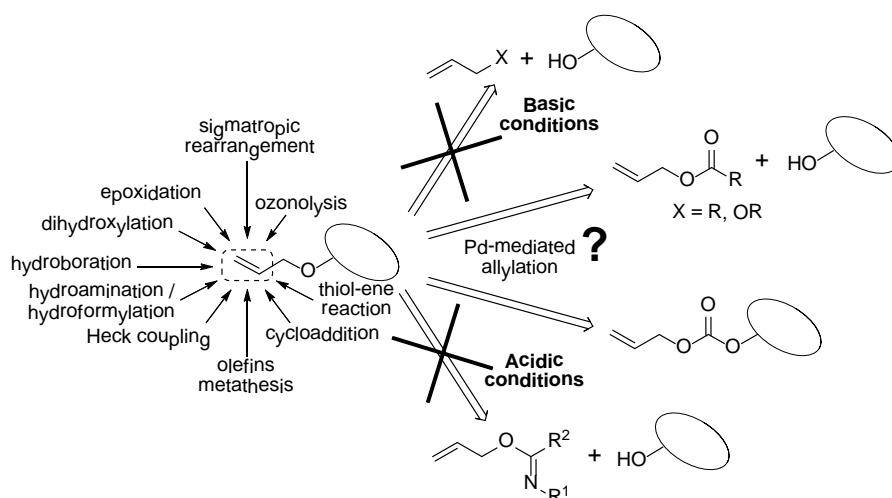
Type de communication souhaitée : Orale avec affiche

ALLYL TERT-BUTYL CARBONATE: AN EFFICIENT ALLYLATING REAGENT OF ACID/BASE SENSITIVE OLIGOSACCHARIDES

Wenqing LIU, Aurélien ALIX, and David BONNAFFE

Allyl group is probably one of the most versatile group due to the ability of the olefin moiety to participate in numerous synthetic useful transformations and also because allyl ether could be used as a temporary protecting group.^[1] Therefore, allyl etherification is an important step in total synthesis and/or conjugation strategies. Even if this transformation is often considered as trivial, presence of base and/or acid sensitive functional groups on high value-added products should conduce to a drastic limitation of available methods to form this ether bond.^[2]

To solve this problem, we sought for simple and robust conditions to perform this transformation in high yield whatever the functionalities presented in the molecule and the nucleophilicity of the alcohol group. Facing methodological and experimental dead ends using conventional methods, we focused our attention on palladium-catalyzed decarboxylative allylic etherification.^[3] Application of our conditions to simple aliphatic alcohols and highly functionalized compounds, i.e. oligosaccharides, will be presented as well as the scope and limitations of such strategy.



[1] For reviews of the use of allylic protecting groups, see: F. Guibe, *Tetrahedron* **1997**, 53, 13509-13556; F. Guibe, *Tetrahedron* **1998**, 54, 2967-3042.

[2] For a review of palladium-catalyzed formation of ether linkages, see: J. Muzart, *Tetrahedron* **2005**, 61, 5955-6008.

[3] A. R. Haight, E. J. Stoner, M. J. Peterson, V. K. Grover, *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 8092-8096.

Journées de l'Ecole Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013

Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

Nom, prénom : LANFANT Briac

E-mail : tujaterre@hotmail.fr

Adresse du laboratoire :

Directeur de Thèse : Nathalie Herlin

Année universitaire de première inscription en thèse : 2011

Type de communication souhaitée : Orale sans affiche

ÉLABORATION ET PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DE COMPOSITES NANO-SiC/NANOTUBES DE CARBONE FRITTÉS PAR SPS

B. Lanfant, Y. Leconte, M. Pinault, M. Mayne, G. Bonnefont, G. Fantozzi, S. Le Gallet, F. Bernard

Le carbure de silicium SiC constitue un candidat intéressant pour des applications comme l'aéronautique, l'aérospatiale ou le nucléaire du futur. Cependant, son comportement fragile est un inconvénient majeur qu'il convient de dépasser pour ces applications. La réduction de la taille des grains à une échelle nanométrique pourrait contribuer à améliorer son comportement mécanique pour être utilisé sous forme monolithique, en tant que revêtement ou bien encore en tant que matrice dans un composite.

Dans ce contexte, le projet ANR Silicarbitube s'intéresse à l'élaboration et à l'étude des propriétés thermomécaniques de composites à matrice SiC nanostructurée renforcée par des nanotubes de carbone. Ce projet a notamment pour objectif de déterminer l'apport de la nanostructuration aux propriétés mécaniques de SiC et d'observer l'effet de renfort mécanique potentiel des nanotubes ainsi que leur influence sur les propriétés thermiques et électriques du composite obtenu.

Afin d'élaborer les échantillons nécessaires à cette étude, des nanopoudres de SiC de taille et de composition chimique contrôlées ont été synthétisées par pyrolyse laser, et des nanotubes de carbone ont été synthétisés par CVD catalytique. Après différentes étapes de dispersion et de mélange, ces nanomatériaux sont mis en forme et densifiés par frittage SPS afin de contrôler la croissance des grains durant la densification.

Nous exposons ici dans un premier temps les travaux effectués sur la matrice SiC seule : l'influence de la température de frittage ainsi que de la composition initiale des poudres sur la densification et le grossissement des grains sont abordées. Les effets de ces paramètres sur les propriétés de dureté et de ténacité sont présentés.

Les premiers résultats sur les composites nano-SiC/NTC sont également exposés.

Journées de l'Ecole Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013

Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

Nom, prénom : DEBSKI Nicolas E-mail : nicolas.debski@cea.fr
Adresse du laboratoire : CEA Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex
Directeur de Thèse : Martine MAYNE-L'HERMITE
Année universitaire de première inscription en thèse : 2011-2012

Type de communication souhaitée *: Orale sans affiche

Dispersion of long vertically aligned carbon nanotubes for the preparation of fibres

Nicolas Debski, Mathieu Pinault, Wilfrid Neri, Cécile Zakri, Philippe Poulin

Carbon nanotubes (CNT) are very interesting materials due to their outstanding mechanical, electrical and thermal properties. In order to use them as materials or devices, processing of CNT is a crucial step. In particular, CNT fibres can be integrated in materials or devices for different application fields such as lightweight data cables or textile [1]. To elaborate such fibres, one method is to coagulate CNT suspensions in PolyVinylAlcohol (PVA) [2, 3]. In order to identify the effects of the intrinsic CNT characteristics on the final properties of fibres, a study of the effect of CNT length and structure as well as of the fiber elaboration process is necessary, with the objective to improve the mechanical and electrical properties.

In this context, the experimental approach is, first, to synthesize, by the aerosol-assisted Catalytic Chemical Vapor Deposition CCVD method [4, 5], vertically aligned CNT (VACNT) carpets with different characteristics such as length, mean outer diameter and purity. Secondly, CNT suspensions with CNT content up to 0,5 wt % and exhibiting controlled length of CNT (at least few μm and more) will be prepared and characterized. Thirdly, the elaboration process of fibres will be adjusted to the suspensions previously prepared and the electrical and mechanical properties will be measured.

This communication will be based on results regarding the synthesis of aligned CNT and the preparation and characterization of suspensions. We will demonstrate that it is possible to get stable CNT suspensions (several days) in which the CNT length can reach up to 6 μm . Moreover, the first fibres elaborated from these CNT and their electrical properties will be presented.

References:

- [1] Michael F. L. De Volder et al. Science, 2013, vol.339, 535.
- [2] Vigolo et al, Science, 2000, 297, 1331-1334.
- [3] Celia Mercader, Ph.D Thesis, 2010.
- [4] Mathieu Pinault et al, NanoLetters, 2005, vol. 5, No. 12, 1266-1269.
- [5] C.Castro et al. Carbon, 2010, 48, p3807-3816.

Journées de l'Ecole Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013
Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

Nom, prénom : Guibal Pierre E-mail : pierre.guibal@u-psud.fr
Adresse du laboratoire : GCA-LETIAM-IUT Orsay Plateau du Moulon 91400 Orsay
Directeur de Thèse : Fathi Moussa
Année universitaire de première inscription en thèse : 2011/2012

Type de communication souhaitée *: Orale sans affiche

Développement d'une méthode de dosage simultané des formes oxydées et réduites des ptérines présentes dans le liquide céphalorachidien

P. Guibal, N. Lévêque, D. Doummar, E. Roze, R. Couderc, D. Rodriguez, T. Billette de Villemeur

La tetrahydrobioptérine (BH4) est le cofacteur enzymatique des hydroxylases intervenant dans la synthèse des amines biogènes, de la glyceryl-ether mono-oxygenase et de trois oxyde nitrique synthétases. Le défaut de synthèse ou de régénération de la BH4 entraîne des carences en BH4 ayant pour conséquences des désordres neurologiques progressifs incluant retard mental et physique, hypotonie centrale et spasticité périphérique, convulsions et microcéphalies.

Ces carences ont pour origine une altération génétique innée responsable de la déficience d'une des 5 enzymes (GTPC-I, PTPS, SR, DHPR et la pterin-4 α -carbinolamine déshydrogénase) impliquées dans la synthèse ou la régénération de la BH4 [1].

Le diagnostic différentiel de ces maladies repose principalement sur le dosage des ptérines (néoptérine N, BH4 et sa forme oxydée BH2) dans le liquide céphalo-rachidien (LCR).

Les méthodes classiques de dosage des ptérines dans le LCR utilisent la CLHP couplée à une détection par fluorescence. Etant donné que la BH4 et la BH2 ne sont pas intrinsèquement fluorescentes, un prétraitement par oxydation chimique doit être appliqué pour transformer la BH4 et la BH2 en bioptérine (B), qui est fluorescente [2]. Ces méthodes qui ne permettent pas de doser simultanément la BH4 et la BH2 sont, de ce fait, longues et fastidieuses.

Nous décrivons ici une nouvelle méthode de dosage simultané de l'ensemble de ces ptérines par CLHP couplée à la détection fluorométrique après oxydation coulométrique post-colonne. Cette méthode, plus juste et plus précise que la méthode classique de dosage par oxydation chimique pré-colonne, a été appliquée au dosage des ptérines dans une série de plus de 100 LCR de patients dont certains présentaient un déficit en BH4.

[1]. N. Blau, B. Thöny, in Laboratory guide to the methods in biochemical genetics, Pterins and related enzymes, p.665, Springer Ed. (2008).

[2]. T. Fukushima and J.C. Nixon, Anal. Biochem., 102, 176 (1980)

18 et 19 Septembre 2013
Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

Nom, prénom : PEREZ VASQUEZ, Naira E-mail : naira.perez-vasquez@u-pud.fr
Adresse du laboratoire : IUT Orsay, Plateau Moulon
Directeur de Thèse : Fathi MOUSSA
Année universitaire de première inscription en thèse : 2011- 2012

Type de communication souhaitée *: Orale avec affiche – **Orale sans affiche** – Affiche

Apport de la GCxGC-MS dans l'analyse des acides organiques urinaires chez l'enfant

N.Pérez Vasquez, M. Bonose, N. Lévêque, R. Couderc, E. Thioulouse, D. Doummar, D. Rodriguez, T. Billette de Villemeur, S. Robin, C. Courderot-Masuyer.

Les acides organiques sont couramment utilisés pour le diagnostic de certaines maladies métaboliques héréditaires chez l'enfant. Dans la plupart des cas, il est nécessaire d'établir un diagnostic précoce afin de débiter le traitement et éviter une évolution dont les conséquences peuvent être très graves.

Dans les laboratoires hospitaliers, les analyses sont communément réalisées par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS). Mais, sur 1000 échantillons urinaires recueillis chez des enfants présentant des troubles neurologiques, moins de 0,5% des analyses sont positives avec cette méthode. Dans ce cadre, l'analyse d'un milieu aussi complexe qu'un échantillon urinaire avec une méthode de séparation plus performante pourrait être une solution plus efficace, notamment pour rechercher de nouveaux biomarqueurs, dans le cas de certains troubles neurologiques d'origine inconnue.

Une technologie plus avancée, telle que la chromatographie en phase gazeuse bidimensionnelle avec une détection par spectrométrie de masse (GCxGC-MS), est plus adaptée à la caractérisation de mélanges complexes de composés volatils et semi-volatils. L'analyse des échantillons d'urine par GCxGC-MS est de ce fait une solution plus efficace, notamment pour la détection de nouveaux biomarqueurs. Dès lors, nous avons décidé de développer une méthode par GCxGC-MS.

Dans un premier temps, nous avons étudié la précision du protocole de préparation des échantillons pour la chromatographie en phase gazeuse puis nous avons testé différentes conditions (polarité relative des colonnes, temps de modulation et injection) en chromatographie bidimensionnelle. Ceci nous a permis de développer, une méthode par GCxGC-MS nettement plus sensible avec une plus grande capacité de pics par rapport à la GC-MS. Cette méthode a été appliquée à l'étude de la stabilité des composés ainsi qu'à l'analyse de quelques échantillons urinaires recueillis chez des enfants sains.

Journées de l'Ecole Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013

Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

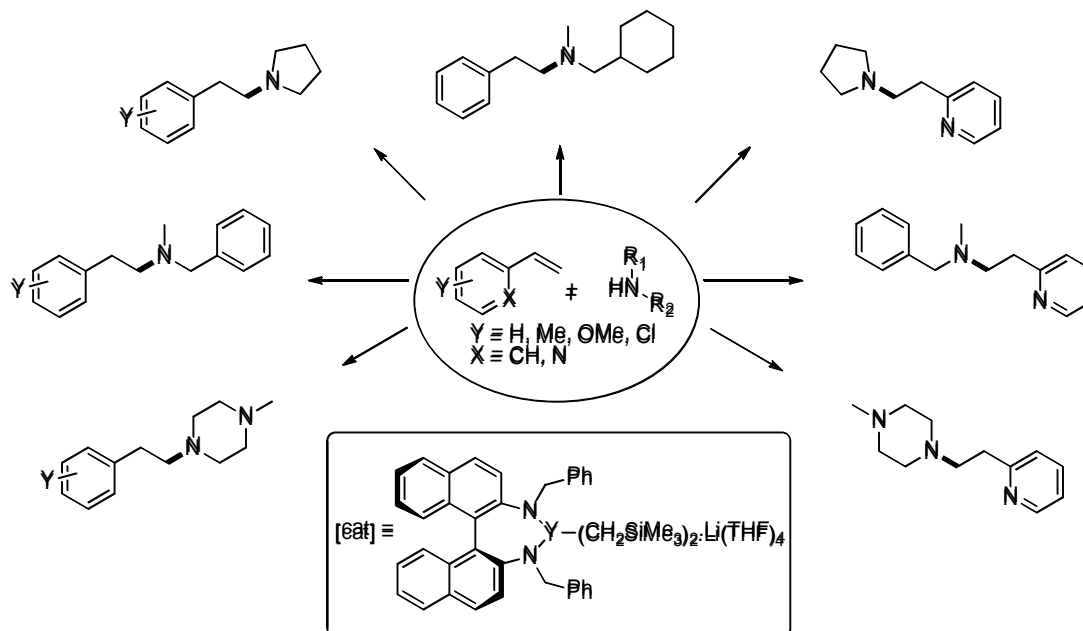
Nom, prénom : GERMAIN Stéphane E-mail : stephane.germain@u-psud.fr
 Adresse du laboratoire : UMR 8182 / ICMMO / LCM
 Directeur de Thèse : Jérôme HANNEDOUCHE
 Année universitaire de première inscription en thèse : 2011

Type de communication souhaitée : Orale sans affiche

YTTRIUM BASED CATALYST FOR INTERMOLECULAR HYDROAMINATION OF ALKENES

Catalytic hydroamination is an atom-economical process to access a wide range of interesting nitrogen compounds, broadly present in pharmacological moieties. Even if this reaction got a great concern over the last 20 years^[1] it still possess some substantial challenges. Many catalytic systems have been developed to promote the reaction in an inter- and intramolecular fashion. Among the panel of systems, those based on rare-earth elements show significant results in both activity and stereoselectivity in particular in intramolecular reaction. On the other side there are only few recent reports on rare-earth based catalyzed intermolecular reaction with alkenes^[2].

Previously, in our group, a new family of easily accessible chiral rare-earth complexes^[3] was developed and efficiently used as catalysts for the asymmetric intramolecular hydroamination of a variety of aminoalkenes. Here will be presented further investigations towards the catalytic behavior of these complexes in the intermolecular version of this reaction. We have been able to highlight the potential of our catalyst systems and very interesting results have been obtained with styrene derivatives.



References:

- [1] (a) T.E. Müller, K.C. Hultsch, M. Yus, F. Foubelo, M. Tade, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3795. (b) J. Hannedouche, E. Schulz, *Chem. Eur. J.*, **2013**, *19*, 4972-4985.
 [2] (a) J.-S. Ryu, G. Y. Li, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12597. (b) A.L. Reznichenko, H.N. Nguyen, K.C. Hultsch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8984.
 [3] (a) C. Queffelec, F. Boeda, A. Pouilhes, A. Meddour, C. Kouklovsky, J. Hannedouche, J. Collin, E. Schulz, *Chem. Cat. Chem.* **2011**, *3*, 122 ; (b) Y. Chapurina, J. Hannedouche, J. Collin, R. Guillot, E. Schulz, A. Trifonov, *Chem. Commun.* **2011**, 6918.

Journées de l'Ecole Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013
Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

Nom, prénom : Bedel, Sophie E-mail : sophie.bedel@u-psud.fr
Adresse du laboratoire : ICMMO, Bat.420
Directeur de Thèse : Roger, Philippe
Année universitaire de première inscription en thèse : 2011

Type de communication souhaitée *: Orale sans affiche

Fonctionnalisation de surfaces par des polymères antibactériens

Bénédicte Lepoittevin, Maryline Macé, Jean-Marie Herry, Marie-Noëlle Bellon-Fontaine

La formation de bio-films est due au contact entre des fluides biologiques et une surface. Ce phénomène pose un problème de santé majeur dans l'industrie agroalimentaire ou médicale. Afin de contrer le développement des bactéries, notre travail consiste à modifier des surfaces dans le but de leur conférer des propriétés antibactériennes.

Pour cela, trois biomolécules issues des huiles essentielles ou dérivées de sucre sont utilisées : le thymol, le gaiacol et le galactose. A partir de ces molécules, des monomères méthacryliques sont synthétisés, puis la polymérisation des monomères est étudiée en solution. La technique de polymérisation utilisée est la polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP), ce qui permet de contrôler la longueur de chaîne du polymère.

Les surfaces étudiées sont de types : polymérique, poly (téréphtalate d'éthylène) et métallique, inox 316. Tout d'abord des fonctions amines sont introduites à la surface, soit par traitement plasma ammoniaque, soit par greffage de la dopamine. Un amorceur de polymérisation est ensuite incorporé, puis les différents monomères sont polymérisés par ATRP.

Les modifications de surface sont caractérisées par mesure de l'angle de contact à l'eau, dosage UV, spectrométrie photoélectronique X (XPS), chromatographie d'exclusion stérique (SEC).

Des tests d'adhésion bactérienne sont effectués vis-à-vis de *P.aeruginosa* (gram -), *S.aureus* (gram +) et *L.monocytogenes* (gram +).

Journées de l'Ecole Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013

Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

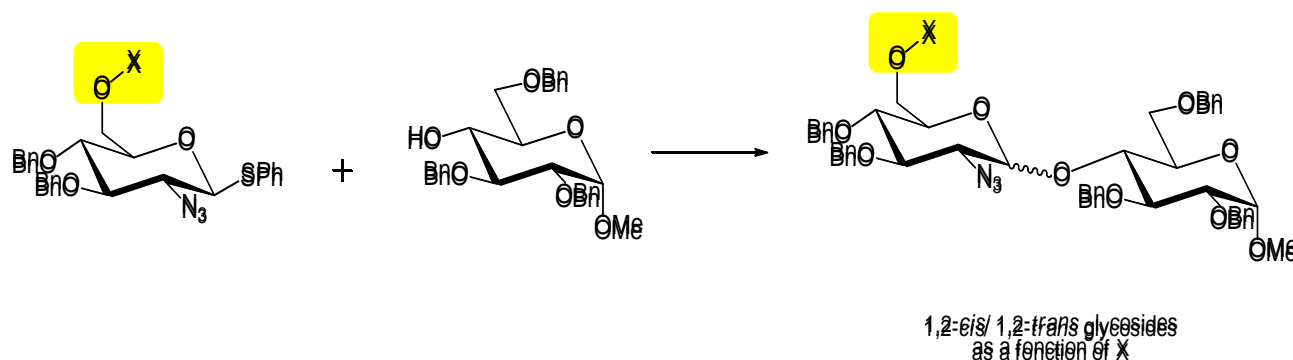
Nom, prénom : Ivashchenko Vladimir E-mail : vladimir.ivashchenko@u-psud.fr
 Adresse du laboratoire : ICMMO, Bât. 420, 11, rue Georges Clemenceau, 91405 Orsay cedex Directeur
 de Thèse : Bonnaffé David
 Année universitaire de première inscription en thèse : 2011

Type de communication souhaitée *: Orale sans affiche

1,2-CIS GLYCOSYLATION IN 2-DEOXY-2-AZIDO-D-GLUCOSE SERIE : PROTECTING GROUP EFFECTS

Barroca-Aubry Nadine

Heparan sulfate (HS) is a linear polysaccharide, expressed on the cell surface, that interacts and regulates the activity of numerous proteins.^[1] This biopolymer is one of the most heterogeneous due to epimerization and variable sulfatation patterns.^[2] Therefore, the synthesis of structurally defined fragments of this polysaccharide is one of the current challenges in the field of glycochemistry. Our laboratory develops several methodological approaches to access to the molecular diversity of HS.^[3] In this domain the control of the stereoselectivities of the glycosylation is crucial.^[4] Herein we report our advances in the research of new protecting groups able to orient the stereoselectivity of the glycosylation reaction towards the 1,2-cis stereoisomer.



¹ Baleux, F.; Loureiro-Morais, L.; Hersant, Y.; Clayette, P.; Arenzana-Seisdedos, F.; Bonnaffé, D.; Lortat-Jacob, H. *Nat. Chem. Biol.*, **2009**, 5 (10), 743-748;

² Bonnaffé, D. *C. R. Chimie* **2011**, 14, 59-73 ;

³ Dilhas, A.; Lucas, R.; Loureiro-Morais, L.; Hersant, Y.; Bonnaffé, D. *J. Comb. Chem.* **2008**, 10, 166-169;

⁴ Hamza, D.; Lucas, R.; Feizi, T.; Chai, W.; Bonnaffé, D.; Lubineau, A. *ChemBioChem*, **2006**, 7 (12), 1856-1858.

Journées de l'Ecole Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013
Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

Nom, prénom : Pitoux Daisy E-mail : daisy.pitoux@u-psud.fr
Adresse du laboratoire : LRMN - ICMMO, bat. 410 - 15 rue G.Clémenceau - 91405 Orsay cedex
Directeur de Thèse : Pr. Denis Merlet
Année universitaire de première inscription en thèse : 2011 / 2012

Type de communication souhaitée : Orale sans affiche

Développement d'expériences RMN mettant en œuvre un encodage spatial en fréquence

Nicolas Giraud, Jean-Michel Ouvrard et Jonathan Farjon

La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est une technique d'analyse incontournable pour l'étude structurale et dynamique des molécules. Très utilisée par les chimistes, elle est devenue un outil spectroscopique de routine dans les laboratoires de synthèse et d'analyse. La RMN permet notamment de remonter à la structure tridimensionnelle des molécules grâce aux informations apportées par les couplages scalaires et/ou dipolaires. Cependant, ceux-ci deviennent difficiles à extraire des spectres au fur et à mesure que le système de spins étudié se complexifie. Notre but est de parvenir à extraire simplement et rapidement ces données, dans des cas plus ou moins complexes.

Pour répondre à ce défi, différentes générations d'expériences ont été développées au sein de notre équipe. D'une part, l'expérience SERFph (homonuclear SElective ReFocusing experiment) [1,2] qui extrait le couplage entre deux protons sélectionnés grâce à une refocalisation sélective des couplages passifs. Elle permet d'obtenir l'ensemble des couplages d'une molécule à n protons en $n(n-1)$ expériences lorsque ceux-ci sont tous couplés entre eux. D'autre part, la séquence GSERFph (Gradient SElective ReFocusing experiment) [3,4], combinaison de la SERFph et d'un encodage spatial en fréquence, extrait séparément l'ensemble des couplages impliquant un proton donné. Elle permet d'obtenir l'ensemble des couplages d'une molécule à $n-1$ protons en seulement n expériences. Enfin, la PCR-COSY (Passive Coupling Refocusing COrrrelation SpectroscopY) [5] qui encode l'information spectrale selon deux directions de l'espace, permet d'obtenir l'ensemble des couplages résolus d'une molécule en une seule et unique expérience.

La présentation illustrera le principe de ces séquences d'impulsions à travers leur application à des systèmes moléculaires d'intérêt.

Références:

- [1] Fäcke T. & Berger S., J. Magn. Reson. 1995, 113, 114-116.
- [2] Beguin L., Giraud N., Ouvrard J.M., Courtieu J. & Merlet D., J. Magn. Reson., 2009, 199, 41-47
- [3] Giraud N., Beguin L., Courtieu J. & Merlet D. Angew. Chem. Int. Ed. 2010, 49, 3481-3484
- [4] Merlet D., Beguin L., Courtieu J. & Giraud N., Chem. Eur. J., 2013, in press

Journées de l'Ecole Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013

Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

Nom, prénom : VALLET, Anne-Laure E-mail : anne-laure.vallet@cnrs.fr
 Adresse du laboratoire : ICSN-CNRS, 1 avenue de la Terrasse, 91198 Gif-sur-Yvette Cedex
 Directeur de Thèse : Emmanuel LACÔTE
 Année universitaire de première inscription en thèse : 2011

Type de communication souhaitée : Orale sans affiche

Réactions de substitution homolytique entre des radicaux carbènes-boryles *N*-hétérocycliques et des disulfures d'aryle.

Xiangcheng Pan, Stéphane Schweizer, Karim Dahbi, Bernard Delpech, Nicolas Blanchard, Bernadette Graff, Steven J. Geib, Dennis P. Curran, Jacques Lalevée

La chimie des carbène-boranes *N*-hétérocycliques (NHC-boranes) a connu un développement très rapide dernièrement.¹ Les NHC-boranes sont des solides stables et que l'on peut préparer facilement. Ils sont utilisables aussi bien pour la chimie des petites molécules que pour celle des macromolécules. C'est pourquoi il est nécessaire de parfaitement comprendre leur réactivité afin d'accéder à de nouvelles structures aux propriétés améliorées ou originales.

Les NHC-boranes réagissent avec des acides forts ou des électrophiles mais n'avaient jamais été engagés dans des réactions de substitution homolytique sur des atomes divalents. Nous sommes parvenus à combler cette lacune et à préparer sélectivement des NHC-boryles bissulfures *via* une substitution homolytique avec irradiation à la lumière et des NHC-boryles monosulfures en l'absence de lumière.

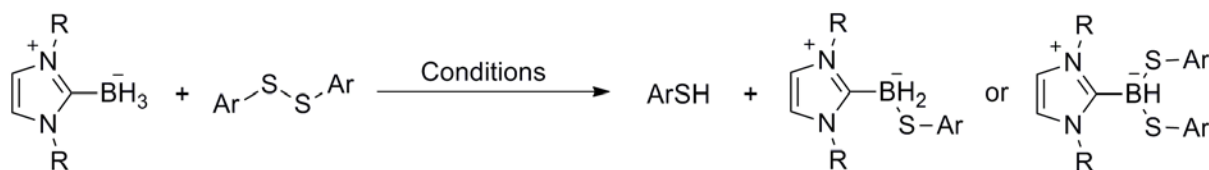


Schéma : Substitution homolytique entre des NHC-boranes et des disulfures d'aryle – 24 exemples

Globalement, il apparaît que cette réaction est très générale et tolère des modifications aussi bien sur la partie NHC que sur la partie aryle du disulfure de départ.² Si le groupement aryle du disulfure contient un atome d'azote, un réarrangement au sein du produit NHC-boryle sulfure est observé, avec migration du bore du soufre vers l'azote, donnant ainsi accès à de nouveaux composés possédant une structure thioamide. Les détails complets seront donnés lors de la communication.

¹ D. P. Curran, A. Solovyev, M. Makhoulf Brahmî, L. Fensterbank, M. Malacria, E. Lacôte, *Ang. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10294-10317.

² X. Pan, A.-L. Vallet, S. Schweizer, K. Dahbi, B. Delpech, N. Blanchard, B. Graff, S. J. Geib, D. P. Curran, J. Lalevée, E. Lacôte, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, dx.doi.org/10.1021/ja403627k.

Journées de l'Ecole Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013

Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

Nom, prénom : ZHANG yan E-mail : yan.zhang@u-psud.fr
 Adresse du laboratoire : UMR 8182-Bât.410 Université Paris-Sud
 Directeur de Thèse : Pro. Vincent JI
 Année universitaire de première inscription en thèse : 2011

Type de communication souhaitée *: Orales avec affiche – Orales sans affiche - Affiche

First-principles study of bulk and layered $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$

Functional materials are generally characterized as those materials which possess particular native properties and specific functions. These materials are found in all classes of compounds - ceramics, metals, polymers and organic molecules.

An oxide is a chemical compound that contains at least one oxygen ion and one other ions in its chemical formula [1]. In 1961, ferrimagnetic behavior above room temperature in double perovskite oxides ($\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$) was reported by Longo and Ward [2]. The Curie temperatures T_c of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ and are found to be as fairly high as 415K and 401K respectively, making them potential candidates for industrial applications in magnetoresistive and spintronics devices at room temperature.

The main theoretical problem in solid state physics for those materials is the solution of the many body Schrödinger equation. In this respect, first principles methods, based on density functional theory (DFT) within all its approximations, proved to be reliable and computationally tractable tools. *Ab-initio* calculations have been very successful to predict quantitatively electronic and crystalline structures, physical and chemical properties, in double perovskites $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, the corners of each perovskite unit are in turn occupied by TM atoms Fe and Mo with oxygen atoms located in between, forming alternate FeO_6 and MoO_6 octahedra. According to crystal field theory, the octahedral crystal field of the surrounding six O anions (ligands) splits the five-fold degenerate d states of a free TM ion into three low-lying t_{2g} and two high-lying e_g subsets. Furthermore, because of the two axial TM–O distances are 0.014Å larger than the four equatorial TM–O distances, further splitting within these and states may be possible due to the Jahn-Teller structural distortions. So it is necessary to study in detail the orbital-decomposed electronic structures of the double perovskites $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$.

- [1] Hein M and Arena S. 2010, Foundations of College Chemistry, John Wiley & Sons Ltd. 13th Revised Edition
 [2] Longo J and Ward R. J. Am. Chem. Soc. **83**(1961)2816-2818

Journées de l'Ecole Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013

Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

Nom, prénom : SELLAMI Neila E-mail : neila.sellami@u-psud.fr
 Adresse du laboratoire : Rue Georges Poitou, LEMHE/ICMMO, Bâtiment 410, 3^{ème} étage
 Directeur de Thèse : Gaël SATTONNAY
 Année universitaire de première inscription en thèse : 2011/2012

Type de communication souhaitée :Orale sans affiche

EFFETS D'IRRADIATION DANS LES OXYDES DE STRUCTURE PYROCHLORE

C. Legros^(a), L. Thomé^(b), I. Monnet^(c), C. Grygiel^(c), C. Decorse^(a)

^(a) Université Paris Sud, ICMMO, UMR 8182, Bât. 410, F-91405 Orsay, France

^(b) CSNSM, CNRS-IN2P3-Université Paris Sud, UMR 8609, Bât. 108, F-91405 Orsay, France

^(c) CIMAP-GANIL, CEA-CNRS-ENSICAEN, BP 5133, F-14070 Caen Cedex 5, France

Les composés de structure pyrochlore $A_2B_2O_7$ constituent des matériaux aux propriétés fascinantes, à la fois pour la recherche fondamentale et appliquée. En effet, la grande variété de la chimie de ces oxydes (plus de 450 compositions) entraîne une remarquable étendue de leurs propriétés physico-chimiques, particulièrement intéressantes lorsque l'élément B est un métal de transition et l'élément A une terre rare, ce qui conduit à des applications dans de nombreux domaines, tels que les détecteurs, les conducteurs ioniques, les barrières thermiques. Par ailleurs, en raison de la résistance élevée à l'irradiation de certaines compositions, les pyrochlores sont considérés comme des matrices potentielles d'immobilisation des actinides produits en réacteur nucléaire. De plus, des études récentes ont montrées la présence de nanoprecipités d'oxydes $Y_2Ti_2O_7$ de structure pyrochlore dans des aciers ODS (Oxide Dispersion Strengthened) envisagés comme matériaux de gainage du combustible dans les réacteurs RNR-Na.

Dans ce contexte, la connaissance de la stabilité structurale sous irradiation de ces oxydes est donc particulièrement importante. Afin d'étudier l'influence de la composition sur la résistance à l'irradiation, des échantillons monocristallins et/ou polycristallins de $Gd_2Ti_2O_7$, $Gd_2Zr_2O_7$, $Nd_2Zr_2O_7$ et $Y_2Ti_2O_7$ ont été irradiés avec des ions lourds de haute énergie (endommagement par excitation électronique) délivrés par la ligne IRRSUD du GANIL à Caen (exemple figure 1).

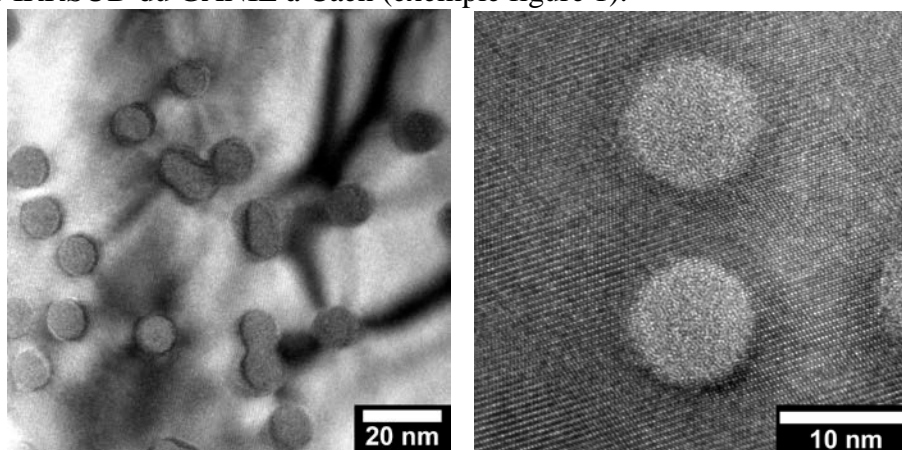


Figure 1 : Images de microscopie électronique haute résolution de $Gd_2Ti_2O_7$ irradié avec des ions U de 120 MeV à une fluence de 2×10^{11} ions.cm⁻² : traces amorphes de 10 nm dans une matrice pyrochlore.

(G. Sattonnay et coll, Acta Mater. 60 (2012) p22)

Les transformations induites par irradiation ont été caractérisées par Diffraction des Rayons X (parfois *in situ* avec le dispositif ALIX du GANIL), Spectrométrie de Rétrodiffusion Rutherford en Canalisation (RBS/C), Microscopie Electronique à Balayage et en Transmission (MEB, MET) et Spectroscopie Raman. Des irradiations supplémentaires dans le domaine du ralentissement nucléaire (irradiation avec des ions lourds de faibles énergies) ont également été réalisées. L'ensemble des résultats obtenus sera présenté et l'effet de la composition sur la tenue à l'irradiation des oxydes pyrochlore sera commenté.

Journées de l'Ecole Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013

Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

Nom, prénom : ARAYA-FARIAS MONICA E-mail : monica.araya-farias@u-psud.fr
 Adresse du laboratoire : 5 Rue JB Clément, 92290 Châtenay-Malabry, France
 Directeur de Thèse : Dr.Thuy Tran
 Année universitaire de première inscription en thèse : 2012

Type de communication souhaitée *: *Orale avec affiche – Orale sans affiche - Affiche

SYNTHESE DE MONOLITHE A BASE DE METHYLACRYLATE EN MICROCANAU EN PDMS POUR L'ENRICHISSEMENT DE PHOSHOPEPTIDES

Magdalena Couty, Elisabeth Dufour-Gergam, Cao Hong Ha, Ichraf Ayed, Myriam Taverna

Les microsystèmes d'analyse totale offrent plusieurs avantages vis-à-vis des techniques macroscopiques traditionnelles dont la rapidité de l'analyse, la faible consommation d'échantillon et la possibilité d'intégrer plusieurs étapes (préconcentration, séparation, détection...) sur une même puce. La préconcentration est une étape essentielle dans la conception d'un tel dispositif miniaturisé pour améliorer la sensibilité de l'analyse. A cet effet, les phases stationnaires monolithiques présentent des propriétés intéressantes dont une surface spécifique élevée, une porosité contrôlée et une polymérisation *in situ* [1]. Récemment, notre laboratoire a mis en évidence la photopolymérisation localisée d'un monolithe éthylène glycol méthacrylate phosphate (EGMP) dans des puces en verre et sa capacité à enrichir des phosphopeptides [2]. Ce monolithe a été auparavant synthétisé par le groupe de Dong et al. [3]. Le poly (diméthyl) siloxane (PDMS) est un matériau couramment utilisé pour la fabrication de des microsystèmes en raison de son faible coût, sa biocompatibilité, et sa transparence optique. Cependant, la polymérisation de monolithe dans les microcanaux en PDMS reste un défi majeur en raison de sa forte absorption des monomères et solvants présents dans la solution de polymérisation. De plus, le PDMS est très perméable à l'oxygène (inhibiteur de la polymérisation). Aussi, la polymérisation de monolithe en PDMS a été, à ce jour, très rarement décrite dans la littérature [4,5]. Dans ce contexte, ce travail a consisté à évaluer les paramètres expérimentaux les plus critiques pour réussir à photopolymériser un monolithe (à base de méthylacrylate) homogène, perméable et parfaitement ancré sur les parois d'une puce en PDMS.

Différents paramètres affectant la synthèse du monolithe tels que la fonctionnalisation de surface, le photoinitiateur, le temps et l'intensité d'irradiation, ont été optimisés. La fonctionnalisation de la surface du PDMS via le benzoin méthyl éther (BME) comme photoinitiateur a diminué le caractère hydrophobe du matériau (angle de contact < 90°) et a permis l'ancrage du monolithe EGMP sur les parois du canal. Nous avons démontré que la nature et la concentration du photoinitiateur influençaient fortement le déclenchement de la polymérisation elle-même et sa cinétique. Le BME s'est avéré être le photoinitiateur le plus efficace pour générer une structure monolithique dans un délai court (moins de 10 min), indépendamment de la concentration utilisée. En effet, une polymérisation rapide diminue le risque d'absorption des monomères par le PDMS. La microscopie électronique à balayage a permis de révéler des différences significatives au niveau de la taille des pores et des nodules en fonction du temps et de l'intensité d'irradiation. Cette étude approfondie a permis, pour la première fois, la synthèse efficace du monolithe EGMP dans des microcanaux en PDMS avec une bonne reproductibilité. Ces travaux contribueront à l'élaboration d'un microsystème d'analyse totale de faible coût intégrant un module de pré-concentration de phosphopeptides et de biomarqueurs phosphorylés via leurs groupements phosphate.

[1] A.Namera, A. Nakamoto, T., Saito, S. Miyazaki, J. Sep. Sci. 34 (2011) 901-924.

[2] I.Ayed et al. (2012), Oral presentation at MSB International Symposium. Switzerland.

[3] J.Dong, H. Zhou, R. Wu, M. Ye, H. Zou, J. Sep. Sci. 30 (2007) 2917-2923.

[4] M. Bedair, R. Oleschuk, Anal.Chem. 78 (2006) 1130-1138.

[5] K. Faure, M. Blas, O. Yassine et al., Electrophoresis 28 (2007) 1668-1673.

Journées de l'Ecole Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013

Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

Nom, prénom : Blondiaux, Enguerrand E-mail : enguerrand.blondiaux@cea.fr
 Adresse du laboratoire : CEA, IRAMIS, SIS2M, CNRS UMR 3299 91191 Gif-sur-Yvette, France

Directeur de Thèse : Thibault Cantat
 Année universitaire de première inscription en thèse : 2012

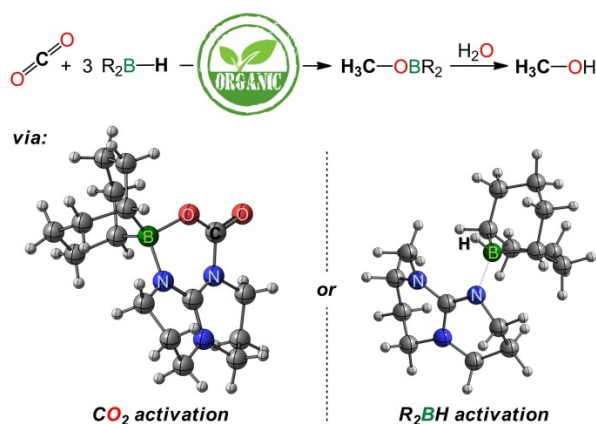
Type de communication souhaitée *: Orale avec affiche

METAL-FREE REDUCTION OF CO₂ USING HYDROBORANES

Enguerrand Blondiaux, Christophe Das Neves Gomes, Pierre Thuéry and Thibault Cantat

Le CO₂ est une ressource attractive pour la synthèse de produits chimiques et de carburants, à cause des aspects économiques, renouvelables et non-toxiques de cette ressource carbonée. Cependant, la grande stabilité thermodynamique du CO₂ limite le spectre de molécules directement accessibles à partir de celui-ci. Il est donc nécessaire de mettre au point des catalyseurs efficaces capables de promouvoir ces réactions, en les combinant à des réducteurs (hydrogène, hydrosilanes, hydroboranes) qui possèdent le potentiel réducteur indispensable pour transformer le CO₂ en consommables chimiques, par exemple en méthanol et en acide formique. De nombreux efforts ont déjà été portés sur des catalyseurs à base de métaux ; cependant, le manque de disponibilité de ces métaux sur le long terme, leur coût et leur toxicité se doivent d'être pris en compte. C'est pourquoi le développement de catalyseurs sans métaux permettant de favoriser ces réactions est une nécessité.

Nous proposons ici les premiers organocatalyseurs capables de promouvoir l'hydroboration du CO₂ en méthanol. Deux chemins réactionnels ont été mis en évidence dans cette réduction à six électrons, basés sur l'isolement d'espèces catalytiques intermédiaires et de calculs DFT, dépendant de la nature du catalyseur.



Journées de l'Ecole Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013
Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

Nom, prénom : Perveaux aurelie

E-mail : aurelie.perveaux@u-psud.fr

Adresse du laboratoire : Laboratoire de Chimie Physique d'Orsay, Université de Paris-Sud, Bâtiment 349 - Campus

d'Orsay, 15, avenue Jean PERRIN, 91405 Orsay Cedex

Directeur de Thèse : David Lauvergnat, Fabien Gatti

Année universitaire de première inscription en thèse : 2012-2013

Type de communication souhaitée *: Orale avec affiche

Simulation of laser-induced quantum dynamics of the electronic and nuclear motion in the ozone molecule on the attosecond time scale^[1]

G. J. Halász, B. Lasorne, M. A. Robb, and Á. Vibók

The nonadiabatically coupled dynamics of electrons and nuclei is investigated for the ozone molecule on the attosecond time scale^[2,3]. A coherent superposition of nuclear wave packets located on different electronic states in the Chappuis and in the Hartley bands is created by pump pulses^[2,3]. The multiconfiguration time-dependent Hartree method is used to solve the coupled nuclear quantum dynamics in the framework of the adiabatic separation of the time-dependent Schrödinger equation including nonadiabatic couplings. Our nuclear wave-packet calculations demonstrate that the coherence between Hartley state B and one of the Chappuis states (Chappuis 1) is significantly large, while it is almost negligible for the other two cases (between Hartley B and Chappuis 2 or between Chappuis 1 and Chappuis 2) (FIG. 2.). At present we limited our description of the electronic motion to the Franck-Condon region only due to the localization of the nuclear wave packets around this point during the first 5-6fs (FIG. 1.).

It is now an important challenge to extend attosecond spectroscopy techniques to molecules. We are collaborating with the group of Prof. F. Krausz where such experiments are being carried out on ozone.

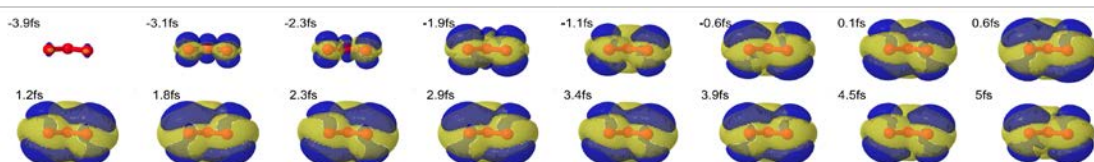


FIG. 1. Time evolution of the excited differential electronic charge density^[4], at the FC geometry (side view). Dark gray: electron, light gray: hole.

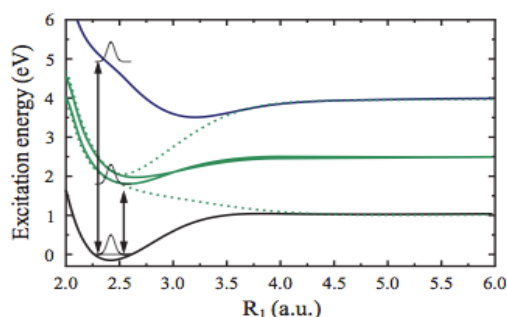


FIG. 2. The diabatic (solid line) and adiabatic (dashed line) potential energy surfaces of ozone as functions of the dissociation coordinate: Ground state G (bottom line), both Chappuis states (C1 and C2; middle line), and Hartley state B (top line). The arrows denote the coherent excitation of the superposition of the C1, C2, and B states.

1. G. J. Halász, A. Perveaux, B. Lasorne, M. A. Robb, F. Gatti, and Á. Vibók, *Phys. Rev. A* 86, 043426 (2012)
2. P. B. Corkum and F. Krausz, *Nature Phys.* 3, 381 (2007)
3. Z.-W. Qu, H. Zhu, S. Yu, Grebenshchikov, and R. Schinke, *J. Chem. Phys.* 123, 074305 (2005)
4. Per-Olov-Löwdin, *Phys. Rev.* 97, 6 (1955)

Journées de l'Ecole Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013

Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

Nom, prénom : Perveaux aurelie

E-mail : aurelie.perveaux@u-psud.fr

Adresse du laboratoire : Laboratoire de Chimie Physique d'Orsay, Université de Paris-Sud, Bâtiment 349 - Campus d'Orsay, 15, avenue Jean PERRIN, 91405 Orsay Cedex

Directeur de Thèse : David Lauvergnat, Fabien Gatti

Année universitaire de première inscription en thèse : 2012-2013

Type de communication souhaitée *: Orale avec affiche

Full dimensional quantum description (48D) of the ring-opening dynamics of benzopyran through a conical intersection with ML-MCTD

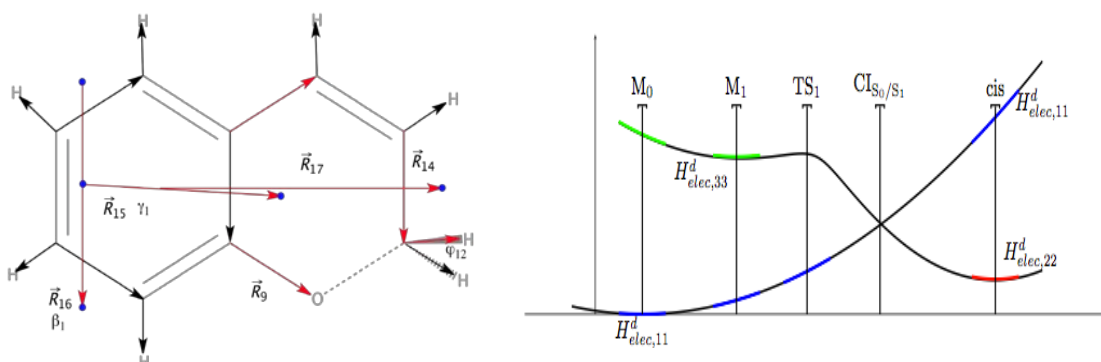
L. Joubert-Doriol, H.-D. Meyer,³ B. Lasorne

A.

Modern challenges in theoretical chemistry concern the extension of studies of dynamics and control to larger molecules in a complex environment such as protein, a solvent, a matrix, etc.^[1]. We focus on photochemical mechanisms in organic compounds where conical intersections (CI) play a major role, more specifically on the ring-opening reaction for spiropyran molecules and their chromophore, benzopyran (see Figure) molecules. This formidable task, so far little studied, requires the development of innovative approaches combining sophisticated models of quantum chemistry and the use of very recent programs for quantum dynamics. A major difficulty comes from the fact that there is a large number of rovibrational states near conical intersections. The population transfer is expected to occur between groups of states, thus creating energy transfer in the form of a wavepacket.

The two main challenges in treating large molecular systems with a full quantum-mechanical approach are

- (i) Generating the potential energy surfaces as fitted analytical functions of the nuclear coordinates (see Figure)^[2]
For this task, the main idea is the following. We assume that the set of 9 active coordinates is sufficient to describe the reaction leading from the Franck-Condon geometry to the conical intersection, and we add the effect of other coordinates using a harmonic approximation.^[2,3]
- (ii) Solving the Time Dependent Schrödinger equation for the nuclei for 48 degrees of freedom. This is achieved with the Multi-Layer Multi-configuration Time depend Hartree method (ML-MCTDH)^[4,5].



1. G. A. Worth and L. S. Cederbaum. *Chem. Phys. Lett.* 338, 219-223 (2001)
2. L. Joubert-Doriol, B. Lasorne, C. Raynaud, D. Lauvergnat, H.-D. Meyer, and F. Gatti., *in preparation*
3. E. Gindensperger, I. Burghardt, and L. S. Cederbaum. *J. Chem. Phys.* 124, 144104 (2006)
4. O. Vendrell and H.-D. Meyer. *J. Chem. Phys.* 134, 044135 (2011)
5. M. Ndong, L. Joubert Doriol, H.-D. Meyer, A. Nauts, F. Gatti, and D. Lauvergnat. *J. Chem. Phys.* 136, 034107 (2012)

Journées de l'Ecole Doctorale Chimie de Paris Sud

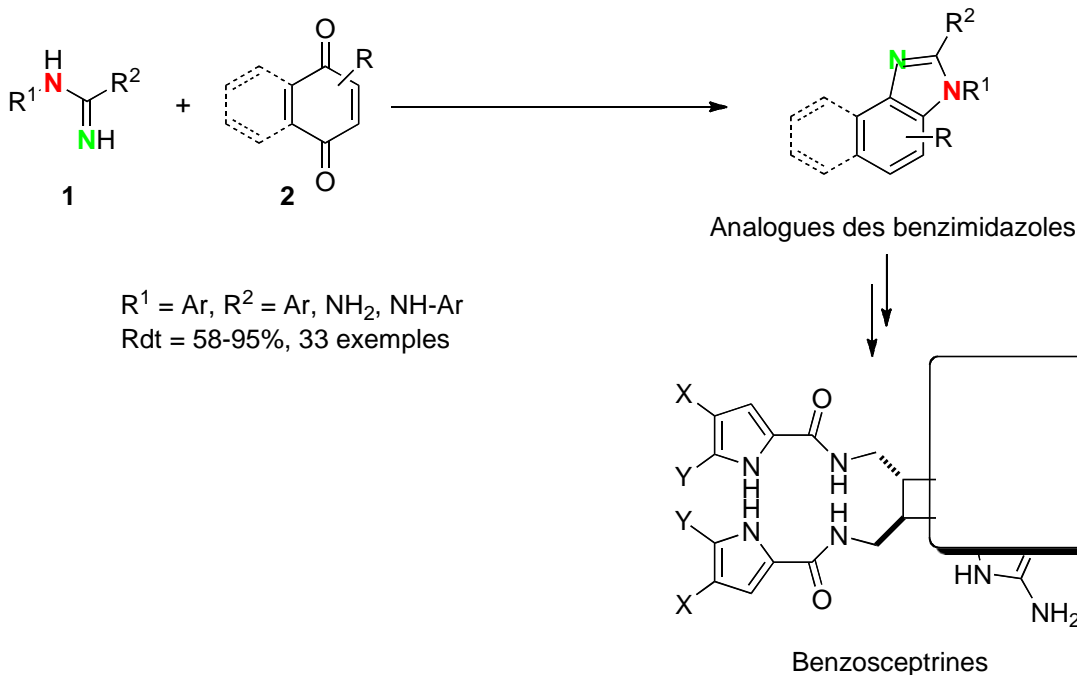
18 et 19 Septembre 2013
Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

Nom, prénom : TRAN Minh Quan E-mail : tranminhquanptnk@yahoo.com
Adresse du laboratoire : 1 avenue de la Terrasse, 91198 Gif sur Yvette
Directeur de Thèse : Ali ALMOURABIT
Année universitaire de première inscription en thèse : 2012-2013

Type de communication souhaitée *: Orale avec affiche

NOUVELLES REACTIONS ENTRE LES QUINONES ET LES DERIVES DE GUANIDINES ET D'AMIDINES – APPLICATION A LA SYNTHESE D'ANALOGUES DES BENZOSCEPTRINES

NGUYEN Thanh-Binh, TRAN Minh-Quan



Une nouvelle synthèse de benzimidazoles et de ses analogues sont rapportée. La réaction est réalisée avec la 1,4-benzoquinone (**2**) et des bis-nucléophiles azotés comme les amidines, les mono- et di-arylguanidines (**1**) via une réaction en cascade d'addition nucléophile – cyclisation - déshydratation. La première approche par cette stratégie à un analogue des benzosceptrines a été également décrite.

Journées de l'Ecole Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013
Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

Nom, prénom : FEGHALI Elias E-mail : elias.feghali@cea.fr
Adresse du laboratoire : Laboratoire de Chimie de Coordination des Eléments f, CEA Saclay, DSM, IRAMIS, UMR 3299 CEA/CNRS SIS2M, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex (FRANCE)
Directeur de Thèse : Thibault Cantat
Année universitaire de première inscription en thèse : 2012-2013

Type de communication souhaitée : Orale sans affiche

ORGANOCATALYTIC REDUCTION OF LIGNIN MODELS TO PHENOLS AND ALCOHOLS Elias FEGHALI

Producing chemicals from renewable carbon sources is urging to circumvent the use of fossil resources and achieve sustainability in the chemical industry. In this context, the utilization of biomass waste, as an alternative source of chemicals, is one of the most promising approaches, from both an economic and environmental standpoint. In particular, lignin can be considered as a potential source of phenolic derivatives.^[1] Nevertheless, lignin has an amorphous and branched polymer structure that is maintained by highly stable ether functions. As such, the selective and efficient cleavage of the C-O bonds in lignin remains a challenge.^[2] Several methods of depolymerisation, essentially based on heterogeneous catalysis, oxidation and pyrolysis, were proposed and explored.^[3] Catalytic reductive depolymerisation of lignin would have the advantage to yield products with greater energy content; yet, very few examples are known to date.^[4-5] To circumvent this limitation, we have investigated the reactivity of chemical models of the lignin β -O-4 linkage under hydrosilylation conditions. We have demonstrated, for the first time, that metal-free catalysts, such as $B(C_6F_5)_3$, were able to promote the hydrosilylation of lignin models, in high yields and under ambient conditions. This methodology is compatible with the presence of water and allows the re-use of TMDS and PMHS, two silicone wastes from the silicone industry. Importantly, a new range of products were obtained by catalytic hydrosilylation of the β -O-4 linkage. Isotopic labeling studies were conducted for a better understanding of the mechanistic trends. These studies were associated with theoretical DFT calculations that reveal the presence of an unexpected semipinacol rearrangement.

References:

- [1] J. R. Regalbuto, *Science*, **2009**, 325, 822.
- [2] A. Ragauskas, C. Williams, B. Davison, G. Britovsek, J. Cairney, C. Eckert, W. Frederick, J. Hallett, D. Leak, C. Liotta, J. Mielenz, R. Murphy, R. Templer, T. Tschaplinski, *Science*, **2006**, 311, 484.
- [3] M. P. Pandey, C. S. Kim, *Chem. Eng. Technol.* **2011**, 34, 29.
- [4] M. Tobisu, K. Yamakawa, T. Shimasakia and N. Chatani, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 2946–2948.
- [5] A. G. Sergeev and J. F. Hartwig, *Science*, **2011**, 332, 439.

Journées de l'Ecole Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013

Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

Nom, prénom : Frogneux Xavier E-mail : xavier.frogneux@cea.fr
 Adresse du laboratoire : CEA Saclay DSM/IRAMIS/SIS2M/LCCEf - UMR 3299 CEA/CNRS – 91191
 Gif-sur-Yvette CEDEX
 Directeur de Thèse : Dr. Thibault Cantat
 Année universitaire de première inscription en thèse : 2012-2013

Type de communication souhaitée : Orale sans affiche

NEW ACCES TO METHYLATED AMINES: CO₂ AS A C₁-BUILDING-BLOCK

While greenhouse gases emissions are reaching alarming levels, fossil fuels still represent 80% of the world energy portfolio and 95% of our chemical commodities rely on non-renewable resources, namely hydrocarbons. In this context, utilizing CO₂ as a C₁ building block to produce platform chemicals, as an alternative to petrochemistry, has a double advantage of reusing CO₂ while sparing fossil resources and avoiding CO₂ emissions from their use.

An alternative strategy, developed in our group, will be presented to perform the reductive functionalization of CO₂. The so-called *diagonal approach* will be exemplified with novel catalytic processes to convert CO₂ to nitrogen compounds and N-heterocycles, using organosilanes and amines.¹⁻³

In this lecture, a novel catalytic reaction for the chemical recycling of carbon dioxide to methylamine derivatives will be discussed. Using a combination of an amine and a hydrosilane as a reductant, N-methylamines were successfully accessed, directly from CO₂, under mild reaction conditions (below 100 °C and 1 bar CO₂). Importantly, this new transformation for CO₂ utilization is promoted by simple zinc catalysts based on commercially available zinc salts and ligands, without the use of costly and toxic metals or additives (Figure 1).⁴

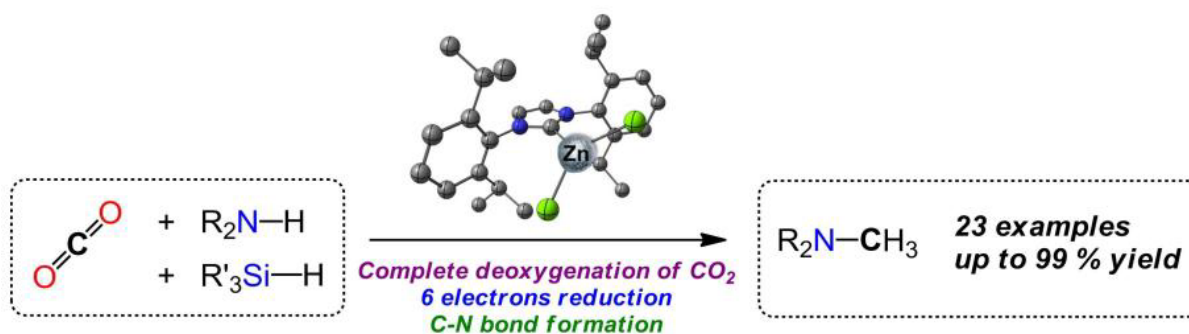


Figure 1: Zinc-Catalyzed Methylation of Amines Using CO₂

References:

- ¹Das Neves Gomes, C., Jacquet, O., Villiers, C., Thuéry, P., Ephritikhine, M., Cantat, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 187.
²Jacquet, O., Das Neves Gomes, C., Ephritikhine, M., Cantat, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2934.
³Jacquet, O., Das Neves Gomes, C., Ephritikhine, M., Cantat, T. *ChemCatChem.* **2013**, *44*, 117.
⁴Jacquet, O., Frogneux, X., Das Neves Gomes, C., Cantat, T. *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 2127

Journées de l'Ecole Doctorale Chimie de Paris Sud**18 et 19 Septembre 2013****Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay**

Nom, prénom : Gilles, Manon

E-mail : manon.gilles@u-psud.fr

Adresse du laboratoire : Laboratoire de Chimie Physique d'Orsay, Université de Paris-Sud. Bâtiment 349 - Campus d'Orsay 15, avenue Jean PERRIN 91405 Orsay Cedex.

Directeur de Thèse : Cécile Sicard.

Année universitaire de première inscription en thèse : 2012-2013.

Type de communication souhaitée : Orale sans affiche

Advances in gold nanoparticle radiosensitization mechanism**Manon Gilles, Emilie Brun, Cécile Sicard-Roselli**

Since the 50s, the interest of gold nanoparticles in biology has grown and the study of James Hainfeld [1] in 2004, created the advent of work on their radiosensitization effect. The strategy is to increase the effect of radiation therapy with gold nanoparticles targeted preferentially to the tumor resulting in a higher efficiency.

Gold nanoparticles radiosensitizing mechanism in water is based on interactions between gold nanoparticles and X-rays. From these interactions many reactive species are produced, namely electrons, hydroxyl radical and hydrogen peroxide. The radiosensitizing effect was well-confirmed on DNA, cells and in vivo without any indication of the role of each of these species. Moreover, many parameters affect the efficiency of this effect (nanoparticles size and coating, type and beam energy, cell type) which need to be optimized before gold nanoparticles enter routine clinical use. A quantification of reactive oxygen species coupled with a study of the radiosensitization effect on a biological target should help us in understanding radiosensitization mechanism at a molecular scale.

In this work, we quantified radicals produced in water in the presence of gold nanoparticles submitted to X-ray irradiation. Notably, we will present the optimization of a protocol to assay hydroxyl radical overproduction. And we will compare this with a study of the radiosensitizing effect on DNA. These investigations should allow a more profitable understanding of radiosensitization mechanism, a first step to gold nanoparticle biological and therapeutic applications.

REFERENCE

[1] J. F. Hainfeld, D. N. Slatkin & H. M. Smilowitz. *The use of gold nanoparticles to enhance radiotherapy in mice*. Phys. Med. Biol. **2004** ; 49:N309-N315.

Journées de l'Ecole Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013

Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

Nom, prénom : Ribeiro Passos, Aline

E-mail : alinerpassos@gmail.com

Adresse du laboratoire : Synchrotron SOLEIL - L'Orme des Merisiers Saint-Aubin - BP 48 91192 GIF-sur-YVETTE

Directeurs de Thèse : Valérie Briois (Paris Sud) – Celso Santilli (UNESP) thèse en cotutelle

Année universitaire de première inscription en thèse : 2013

Type de communication souhaitée *: Orale sans affiche

Ethanol steam reforming for production of hydrogen on Co-based catalysts : Investigation of cobalt species under reaction conditions

Passos, A. R., Martins, L, Pulcinelli, S. H.,

Significant interest has been directed toward the production of hydrogen from bio-ethanol. Hydrogen is considered to have a bright future as a source of clean energy, mainly through its use as fuel in fuel-cell systems. A highly attractive route for hydrogen production is steam reforming of bio-ethanol. Cobalt based catalysts have been reported to have a superior ethanol steam reforming performance due to their high activity for the cleavage of C-H and C-C bonds. Cobalt catalysts supported on hierarchical porous alumina were prepared by incipient wetness impregnation to get 10 % w/w of cobalt. It is known that catalyst calcination can influence several parameters such cobalt dispersion, crystallites size and interaction with the support. To study the effects of catalyst calcination temperature the catalysts were calcined at 450 and 600 °C. The catalysts were characterized under realistic activation (reduction) and reaction conditions by the combination of Quick-XAS (X-ray Absorption Spectroscopy) for monitoring the change of the local order around Co with time resolved Raman and Mass spectroscopy for monitoring reaction products. At the end of activation we evidenced the formation of the same fraction of metallic Co (63 %) for the catalysts calcined at different temperatures. The Co species interact strongly with the support in the catalyst calcined at higher temperature and results in the formation of more cobalt aluminate species and less amount of Co^{2+} . The catalytic performance of catalyst is affected by the ratio $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^0$. The catalyst calcined at 450 °C is more stable and exhibited higher hydrogen selectivity. Deactivation of catalysts occurs mainly by carbon deposition, the $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^0$ ratio equilibrate the steps of ethanol activation and carbon oxidation, resulting in stable catalysts. The control of cobalt species through catalyst calcination seems to be one of the key issues in the design of efficient cobalt alumina-supported ethanol steam reforming catalysts.

Journées de l'Ecole Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013

Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

Nom, prénom : HERVE Alexandre E-mail : alexandre.herve@cea.fr
 Adresse du laboratoire : CEA, IRAMIS, SIS2M, CNRS UMR 3299, CEA/Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette, France
 Directeur de Thèse : BERTHET Jean-Claude
 Année universitaire de première inscription en thèse : novembre 2011

Type de communication souhaitée *: Orale avec affiche

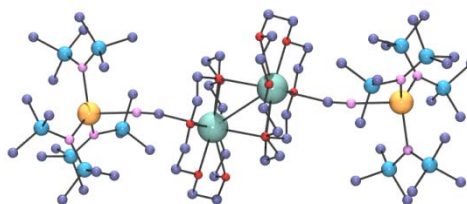
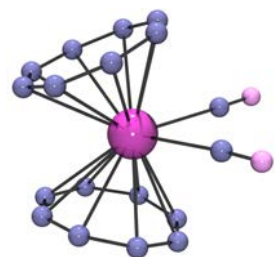
COMPLEXES CYANURES DES ELEMENTS-f

Alexandre Hervé, Pierre Thuéry

Remplacer cette ligne et la suivante par la liste des coauteurs éventuels (hors directeur de thèse)

Le ligand cyanure est l'un des ligands est plus utilisé en chimie de coordination avec les métaux de transition¹. De nombreuses études ont montré l'importance des complexes cyanures dans divers domaines allant de la biologie aux nanomatériaux². Cette position prédominante du ligand cyanure dans la chimie organométallique est principalement dû à sa capacité à lier le centre métallique de façon forte que ce soit aux bas ou aux haut degrés d'oxydation conférant ainsi à ces complexes des propriétés physico-chimiques remarquables telles que du magnétisme moléculaire, de la luminescence ou de la conductivité³. Le faible nombre de complexes cyanure des métaux f (lanthanides et actinides) et l'intérêt fondamental présenté par ces derniers, tant sur le plan réactionnel que théorique, incite à de futurs développements.

Ainsi, c'est grâce à la découverte du premier actinocène coude⁴ $[(C_8H_8)_2U(CN)]^-$, par réaction entre le complexe sandwich linéaire "Uranocène" $(C_8H_8)_2U$ et d'un ligand cyanure, que la chimie des complexes sandwichs des métaux f a été reconsidérée. Afin de mieux comprendre l'influence des orbitales 5f et du nombre d'électrons f sur la stabilité et la réactivité des espèces, la réaction de l'analogue $(C_8H_8)_2Th$ avec l'ion cyanure a été étudiée. Celui-ci se comporte de façon très différente de l'uranocène selon les sels utilisés (MCN , $M=Na, K, NR_4$) et différents complexes ont été isolés et caractérisés par leurs structures cristallines⁵.



Structures cristallines de $[Cot_2Th(CN)_2]^{2-}$ (à gauche) et de $[U(N^*)_3(CN)][K(18C6)]$ (à droite)

Les complexes amidures sont relativement courants en chimie des métaux f, car ils offrent une diversité de précurseurs stables aux bas et aux hauts degrés d'oxydation, et sont également très réactifs. C'est le cas des complexes comportant le fragment $Mf(N^*)_3$ ($Mf = U, Ce$; $N^* = N\{SiMe_3\}_2$). La réaction entre le précurseur trivalent $[Mf(N^*)_3]$ avec CN^- permet la formation d'une série de complexes cyanures d'U(III) et de Ce(III) qui seront présentées. Ces divers composés ont été isolés, caractérisés et constituent des briques moléculaires intéressantes pour l'élaboration de systèmes homo et hétéro-polymétalliques aux propriétés physiques potentiellement intéressantes.

1- L.M. Baraldo et al. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 881. 2- M. Okubo et al. *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 8364. 3- S. Tanase, J. Reedijk *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, 2501, C. A. Bayse et al. *Inorganica Chimica Acta* **2011**, 375, 47, D. Asakura et al. *Physical Review B*, **2011**, 84, 045117. 4- J. C. Berthet, P. Thuéry, M. Ephritikhine *Organometallics* **2008**, 27, 1664. 5- A. Hervé, N. Garin, P. Thuéry, M. Ephritikhine, J. C. Berthet *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 6304.

Journées de l'École Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013

Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

Nom, prénom : Cannillo Alexandre

E-mail : alexandre.cannillo@cnrs.fr

Adresse du laboratoire : ICSN-CNRS, Gif-sur-Yvette

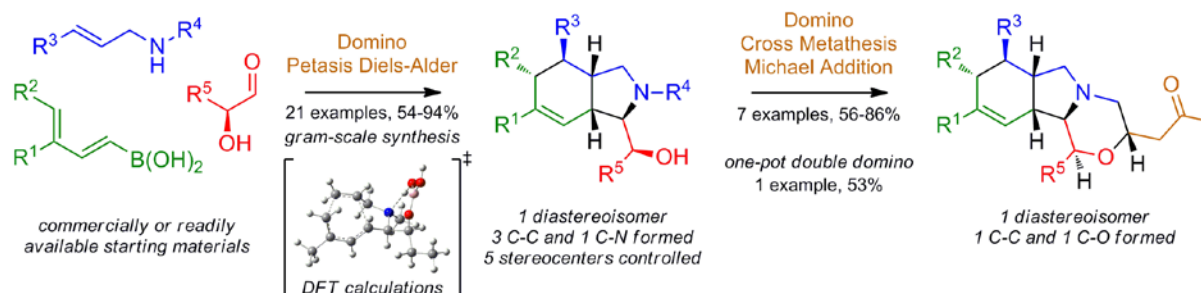
Directeur de Thèse : Stéphanie Norsikian

Année universitaire de première inscription en thèse : 2010-2011

Type de communication souhaitée : Affiche

Domino Petasis Diels-Alder Reaction: Short Synthesis of Enantiopure Polycyclic Compounds

The search for new drug candidates requires the fast and selective synthesis of a large number of molecules. In this context, we developed a methodology¹ using a domino process that combines the Petasis reaction^{2,3} and the Diels-Alder cycloaddition.⁴ This strategy provides, in very few steps, functionalized polycyclic skeleton. The complete stereoselectivity of the reaction was studied by DFT calculations. From this molecular scaffold, a second domino process using a cross metathesis reaction followed by a Michael addition⁵ can be achieved thus adding a morpholine ring to the structure. Some diastereoselective functionalizations were also applied to increase the molecular diversity of the synthesized compounds. The combination of these two domino reactions allows quick access to a wide range of enantiopure polycyclic compounds.



¹ Cannillo, A.; Norsikian, S.; Retailleau, P.; Tran Huu Dau, M.-E.; Bogdan, I.; Beau, J.-M. *Chem. Eur. J.* **2013**, ASAP.

² Petasis, N. A.; Zavialov, I. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 445.

³ Candeias, N. R.; Montalbano, F.; Cal, P. M. S. D.; Gois, P. M. P. *Chem. Rev.* **2010**, 110, 6169.

⁴ Takao, K.-I.; Munakata, R.; Tadano, K.-I. *Chem. Rev.* **2005**, 105, 4779.

⁵ Fuwa, H.; Noto, K.; Sasaki, M. *Org. Lett.* **2010**, 12, 1636.

Journées de l'École Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013

Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

Nom, prénom : SUN Linhao

E-mail : linhao.sun@u-psud.fr

Adresse du laboratoire : Equipe LCM, ICMMO, Bât420, Université Paris-Sud 11, 91405 Orsay

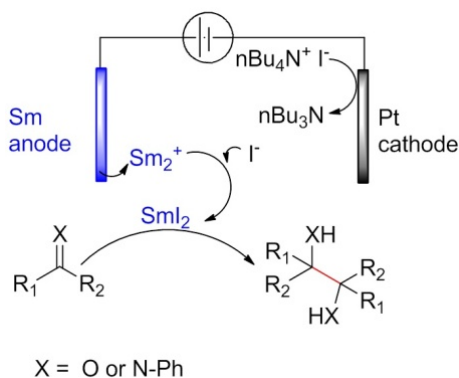
Directeur de Thèse : Mohamed MELLAH

Année universitaire de première inscription en thèse : 2010

Type de communication souhaitée: Orale avec affiche

Original Use of Electrochemistry to Generate Divalent Samarium Reagent for Electrosynthetic Applications

The application of divalent samarium compounds as reducing agents in organic synthesis found remarkable developments since the pioneering works by Kagan in the chemistry of samarium diiodide (SmI_2)^[1a]. This reagent is synthesized in THF at room temperature under inert atmosphere by organic oxidation. Thus, 1,2-diiodoethane, molecular iodine or diiodomethane could be used efficiently as oxidants^[1b,c]. It's also possible to use sonication or microwaves for rapid preparations of SmI_2 . However, the major limitations, which prevent industrial developments for synthetic applications, remain the large amounts of solvents and the drastic inert atmosphere required. In this context, we have developed new electrochemical *in situ* preparation of SmI_2 by direct oxidation of "sacrificial" samarium anode.



The established procedure offers the possibility to synthesize various other Sm(II) based complexes. The electrogenerated divalent samarium complexes were characterized by electrochemical measurements and UV-vis analysis. This alternative route for the *in situ* synthesis of Sm(II) species is particularly efficient and can be carried out with routine methods under simple galvanostatic mode. The beneficial effects of this new methodology in terms of reactivity and solvent economy have been highlighted in various C-C bond forming reactions mediated by SmI_2 as reducing reagent^[2].

Its efficient application encouraged us to pursue our investigations for the development of a catalytic version based on the use of an inert electrode in order to avoid the use of metals additives required for the regeneration of the samarium divalent active reagent^[3].

References:

- [1] a) J-L. Namy, P. Girard, H.B. Kagan. *New J. Chem.* **1977**, 1, 5. b) T. Imamoto, M. Ono. *Chem. Lett.* **1987**, 501. c) G. A. Molander, C. Kenny. *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 1439.
 [2] K. Sahloul, L. Sun, A. Requet, Y. Chahine, M. Mellah, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 11205
 [3] a) R. Nomura, T. Matsuno, T. Endo, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 11666. b) H. C. Aspinall, N. Greeves, C. Vallas, *Org. Lett.*, **2005**, 7, 1919. c) E. J. Corey, G. Z. Zang, *Tetrahedron. Lett.* **1997**, 38, 2045. c) F. Hélicon, J. L. Namy, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 2944

Journées de l'Ecole Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013

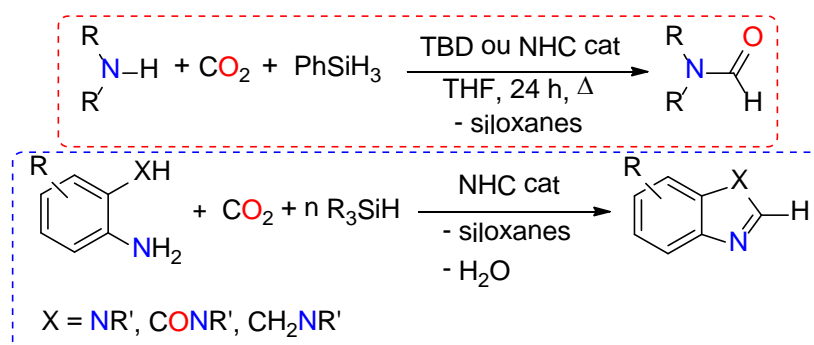
Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

Nom, prénom : GOMES Christophe E-mail : christophe.gomes@cea.fr
 Adresse du laboratoire : CEA Saclay DSM/IRAMIS/SIS2M/LCCEf Bat 125
 91191 Gif sur Yvette cedex
 Directeur de Thèse : Dr EPHRITIKHINE Michel et Dr CANTAT Thibault
 Année universitaire de première inscription en thèse : 2010

Type de communication souhaitée *: ~~Orale avec affiche~~ – ~~Orale sans affiche~~ - Affiche

L'approche diagonale de recyclage chimique du CO₂ : Fonctionnalisation réductrice du CO₂ et désoxygénation compétitive du CO₂

Résumé : Alors que les émissions de gaz à effets de serre atteignent des niveaux alarmant, les combustibles fossiles produisent toujours 80% de l'énergie mondiale et 95% des composés organiques. Dans ce contexte, substituer la pétrochimie par le CO₂ comme source de carbone C₁ permet à la fois de préserver les ressources fossiles et de réduire les émissions de CO₂. Les formamides sont typiquement des produits issus de la pétrochimie puisque synthétisés *via* un procédé en plusieurs étapes, soit par formylation d'amines avec du monoxyde de carbone soit par amidification d'acide formique ou de méthanoate de méthyle, produits eux-mêmes formés à partir du monoxyde de carbone comme source de carbone C₁. Nous avons développé une nouvelle stratégie complémentaire de la pétrochimie visant à combiner avec le CO₂, en une seule étape réactionnelle, un agent de fonctionnalisation et un agent de réduction, qui peuvent être ajustés indépendamment afin d'accéder à une grande variété de molécules. Cette nouvelle stratégie, appelée "approche diagonale" a été conceptualisée au travers d'une nouvelle réaction organocatalytique de conversion du CO₂ en formamides à partir d'amines et de silanes. Cette nouvelle réaction permet ainsi la formylation d'une large gamme de composés N-H (amines, imines, hydrazines, hétérocycles azotés) et le recyclage du CO₂ et du polyméthylhydridosiloxane (PMHS).^[1,2] Cette nouvelle stratégie a aussi permis la mise au point d'une nouvelle transformation de désoxygénation complète du CO₂ et la formation d'hétérocycles azotés et de dérivés formamidines.^[3]



[1] C. Das Neves Gomes, O. Jacquet, C. Villiers, P. Thuéry, M. Ephritikhine, T. Cantat, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 187–190.

[2] O. Jacquet, C. Das Neves Gomes, M. Ephritikhine, T. Cantat, *J Am Chem Soc* **2012**, *134*, 2934–2937.

[3] O. Jacquet, C. Das Neves Gomes, M. Ephritikhine, T. Cantat, *ChemCatChem* **2013**, *5*, 117–120.

Journées de l'Ecole Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013

Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

Nom, prénom : LE Xuan-Tien E-mail : xuan-tien.le@u-psud.fr
 Adresse du laboratoire : Laboratoire de Synthèse de Biomolécules
 ICMMO - UMR 8182 - Bât. 430, Université Paris-Sud,
 15 rue Georges Clemenceau, 91405 Orsay Cedex
 Directeur de Thèse : Gilles DOISNEAU
 Année universitaire de première inscription en thèse : 2010

Type de communication souhaitée *: ~~Orale avec affiche~~ — ~~Orale sans affiche~~ - Affiche

Samarium - promoted regio- and stereoselective coupling of allylic esters with carbonyl compounds: Application to the modification of glycal

Xuan-Tien LE, Gilles DOISNEAU and Jean-Marie BEAU

The samarium – promoted coupling of allylic esters with carbonyl compounds is a known and efficient method for carbon-carbon bond formation. Only a few examples of these reactions that do not need the requirement of palladium catalysts – “*umpolung* process” – are although known. Almost all the examples represent cases where the allylic esters are simple^[1].

Herein, we wish to report that samarium diiodide (SmI_2 -THF) effectively promotes the regio- and stereoselective coupling of allylic esters of glycal derivatives. The nature and configuration of substituent on the stereogenic center at C-4 position of D-glycal play important roles on the selectivity of reactions and yields of products. The reductive samariations, in the presence of carbonyl electrophiles, under Barbier-type conditions, lead to the C-3 modified products with a new 3,4-trans carbon-carbon bond.

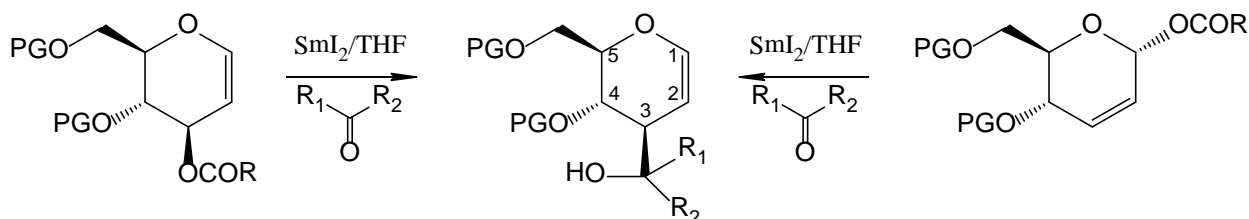


Figure 1: Samariation of glucal and pseudo-glucal derivatives

In addition to synthetic results, mechanistic considerations involving the formation of *in situ* π -allyl samarium species will be discussed.

[1] [a]Jacquet, O.; Bergholz, T.; Magnier-Bouvier, C.; Mellah, M.; Guillot, R.; Fiaud, J.-C., *Tetrahedron*, **2010**, *66* (1), 222-226; [b]Médégan, S.; Hélon, F.; Namy, J.-L., *Eur. J. Org. Chem.*, **2005**, *2005* (21), 4715-4722; [c]Tabuchi, T.; Inanaga, J.; Yamaguchi, M., *Tetrahedron Lett.*, **1986**, *27* (10), 1195-1196; [d]Tabuchi, T.; Inanaga, J.; Yamaguchi, M., *Tetrahedron Lett.*, **1986**, *27* (5), 601-602; [e]Ujikawa, O.; Inanaga, J.; Yamaguchi, M., *Tetrahedron Lett.*, **1989**, *30* (21), 2837-2840.

Journées de l'École Doctorale Chimie de Paris Sud
18 et 19 Septembre 2013
Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

Nom, prénom : MIODEK, Anna E-mail : anna.miodek@u-psud.fr
 Adresse du laboratoire : LCBB, ICMMO
 Directeur de Thèse : Hafsa Korri-Youssoufi, Hélène Dorizon
 Année universitaire de première inscription en thèse : 2010

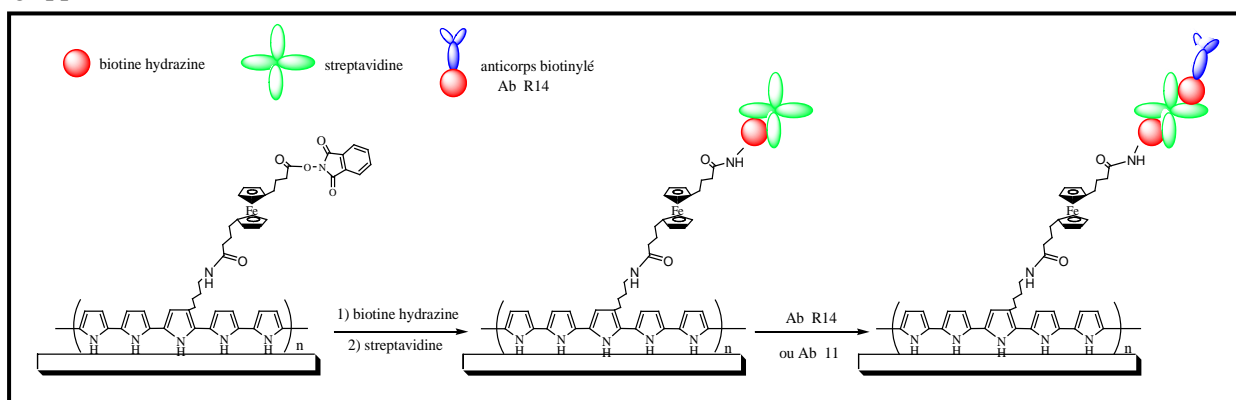
Type de communication souhaitée *: ~~Orale avec affiche~~ – ~~Orale sans affiche~~ - Affiche

Biocapteurs pour la détection et le dosage de la protéine PB1-F2 présente dans le cycle viral de la grippe aviaire à caractère virulente

Résumé :

Les virus *Influenza A* sont des agents étiologiques de la grippe. Chaque année ils provoquent de 3 à 5 millions de cas sévères où la mortalité touche environ 500 milles personnes. Au XXème siècle, on dénombre trois pandémies où la plus connue est la grippe espagnole de 1918. La grippe représente donc un problème majeur en termes de santé public et de santé animale.

Récemment, une nouvelle protéine, nommée PB1-F2, produite par le génome du virus de la grippe a été découverte. On a démontré que les virus qui expriment cette protéine sont beaucoup plus dangereux en raison de son intégration dans les membranes mitochondriales et de son participation dans la mortalité des macrophages. L'expression et la purification de la protéine PB1-F2 a été réalisée par l'équipe de VIM de l'INRA en 2010 [1]. Cependant son mode de fonctionnement biologique au sein de la cellule infectée reste encore inconnu. Il est supposé que cette protéine au cours du cycle viral change sa conformation et forme les oligomères. Les techniques analytiques usuelles ne permettent pas de suivre l'évolution de cette protéine au cours du cycle virale de la grippe aviaire *in vitro* et *in vivo*.



Ce travail porte sur le développement d'un biocapteur électrochimique sensible et sélectif qui permettra de quantifier les différentes structures de la protéine PB1-F2. Cette outil permettra de suivre l'évolution de la protéine PB1-F2 d'une part *in vitro* et par la suite au sein de la cellule infectée au cours de cycle viral. Ce biocapteur est un immunocapteur dont le transducteur est une matrice organique conductrice, le polypyrrole, associant une sonde redox le ferrocène [2]. La cible, protéinique PB1-F2 est détectée par un anticorps dirigée contre PB1-F2 immobilisé sur la surface du transducteur via le système biotine – streptavidine. Différents types d'anticorps dirigés contre le monomère et l'oligomère de la protéine PB1-F2 ont été étudiés. Nous avons montré que ces biocapteurs permettent de suivre la protéine PB1-F2 dans différents types de cellules infectées par le virus virale Influenza. Les transformation de la protéine PB1F2 de sa forme monomère à sa forme oligomères ont été déterminées et quantifiées durant le temps de l'infection.

Références Bibliographiques :

- [1] C. Chevalier, A. Al Bazzal, J. Vidic, V. Février, C. Bourdieu, E. Bouguyon, R. Le Goffic, J.-F. Vautherot, J. Bernard, M. Moudjou, S. Noinville, J.-F. Chich, B. Da Costa, H. Rezaei, B. Delmas *J. Biol. Chem.* (2010), 285, 17, 13233-13243.
 [2] H. Korri-Youssoufi, B. Makrouf, *Anal. Chem. Acta.* (2002), 469, 85-92 ; H. Q.A. Lê, B. Makrouf, H. Sauriat-Dorizon, B. Mandrand, H. Korri-Youssoufi, *Talanta*, (2010) 81, 1250-1257.

Journées de l'Ecole Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013

Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

Nom, prénom : TANG Shun E-mail : shun.tang1@u-psud.fr
 Adresse du laboratoire : LCM, ICMMO, UMR CNRS 8182, Université Paris-Sud, 91405 Orsay
 Directeur de Thèse : Vincent GANDON
 Année universitaire de première inscription en thèse : 2010

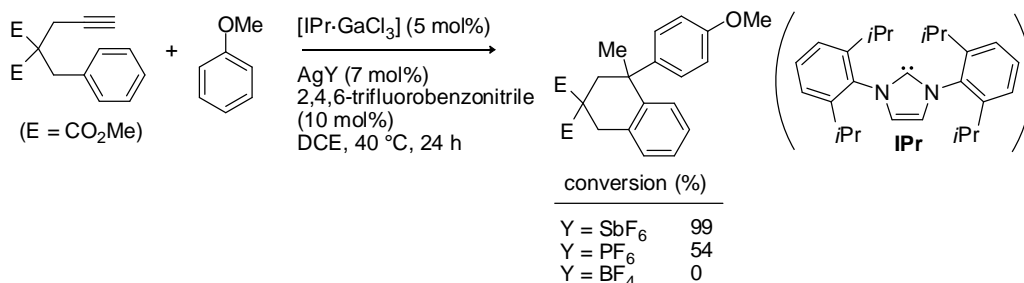
Type de communication souhaitée *: Affiche

WHEN PERFLUORO ANIONS ARE NO LONGER INNOCENT BYSTANDERS IN

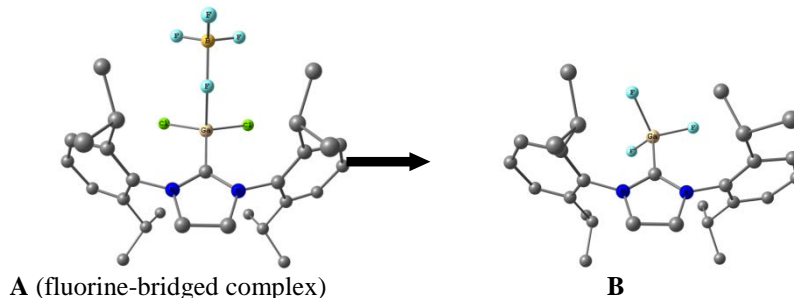
CATALYSIS: THE CASE OF $[LGaCl_2][EF_n]$ (E = Sb, P, B)

Shun TANG, Julien MONOT, Régis GUILLOT, Christophe BOUR

Cationic transition metal-based catalysts are usually tolerant towards a broad range of counterions, including perfluorinated ones. On the other hand, cationic main group metals can have a large fluoride anion affinity and possibly abstract F^- from perfluoro anions.^[1] Thus, the choice of the counterion must be made with care in the main group series, to avoid to quench of the activity by forming neutral M–F complexes from M^+ and EF_n^- (E = Sb, P, B ...). The reaction of N-heterocyclic carbenes (NHC) with $GaCl_3$ yields donor-acceptor adducts of type $(NHC)GaCl_3$ or $[(NHC)_2GaCl_2][GaCl_4]$.^{[2],[3]} When treated with $AgSbF_6$, the former give rise to complexes of type $[(NHC)GaCl_2]SbF_6$ that catalyze various cyclization reactions.^[4] We disclosed that the use of $AgBF_4$ instead of $AgSbF_6$ resulted in the formation of a inactive species. The use of the anion PF_6^- led to an intermediate case between SbF_6^- and BF_4^- , the activity being moderate.



This difference of behavior is uncommon in catalysis and led us to investigate in detail this phenomenon. The complex $[(IPr)GaCl_2]BF_4$ (**A**) was isolated and characterized by X-ray diffraction. This unstable species decomposes into inactive fluorides such as $(IPr)GaF_3$ (**B**) which was also characterized in the solid state as well as ^{19}F and ^{71}Ga NMR.



References:

- [1] (a) I. Krossing, I. Raabe, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 5017. (b) O. Müller, D. Himmel, J. Stauffer, G. Steinfeld, J. Slattery, G. Santiso-Quiñones, V. Brecht, I. Krossing, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7659.
 [2] N. Marion, E. C. Escudero-Adán, J. Benet-Buchholz, E. D. Stevens, L. Fensterbank, M. Malacria, S. P. Nolan, *Organometallics* **2007**, *26*, 3256.
 [3] A. El-Hellani, J. Monot, R. Guillot, C. Bour, V. Gandon, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 506.
 [4] S. Tang, J. Monot, A. El-Hellani, B. Michelet, R. Guillot, C. Bour, V. Gandon, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 10239.

Journées de l'Ecole Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013

Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

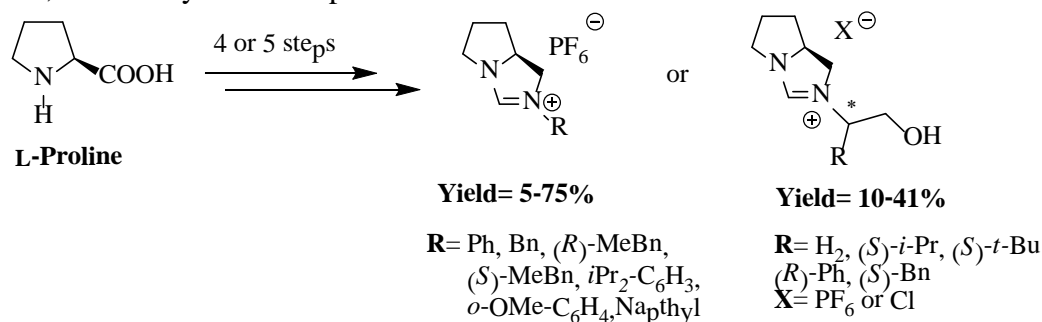
Nom, prénom : Thomasset, Amélia E-mail : amelia.thomasset@u-psud.fr
 Adresse du laboratoire : ICMMO, 11, rue Georges Clemenceau 91405 Orsay cedex - France
 Directeur de Thèse : Giang Vo-Thanh
 Année universitaire de première inscription en thèse : 2010

Type de communication souhaitée *: Affiche

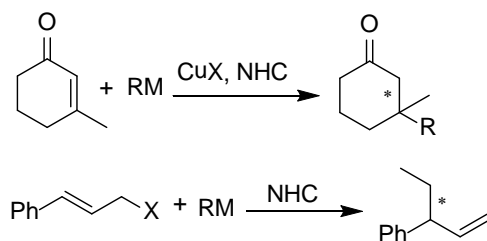
SYNTHESIS OF NEW CHIRAL N-HETEROCYCLIC CARBENES AND THEIR APPLICATIONS IN ASYMMETRIC CATALYSIS

N-Heterocyclic carbenes (NHCs) have attracted great attention as they have been proven to act efficient ligands in coordination chemistry and homogeneous catalysis.¹ In many cases, NHC complexes show higher activities than their phosphine counterparts partially owing to the strong-metal-NHC bonds and the high σ -donating ability of NHC ligands. Chiral *N*-Heterocyclic carbenes are well established as efficient alternatives to chiral phosphine ligands in asymmetric synthesis processes.²

In our laboratory, we have recently described the ruthenium-catalyzed asymmetric transfer hydrogenation of aromatic ketones using chiral NHC ligands derived from (*S*)-pyroglutamic acid.³ In this communication, we report the synthesis of novel chiral azolium salts, precursors to NHCs, derived from L-proline, a naturally available product.



The efficiency of these NHC ligands has been evaluated in asymmetric allylic substitution and conjugate addition reactions. Good conversions and moderate enantioselectivities were observed.



The results of these studies will be discussed in this communication.

References:

¹(a) Enders, D.; Niemeier, O.; Henseler, A. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5606. (b) Diez-Gonzalez, S.; Marion, N.; Nolan, S. P. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3612

²(a) F. Glorius, *N-Heterocyclic Carbenes in Transition Metal Catalysis*. Springer: Berlin, **2007**. (b) Zinner, S. C.; Herrmann, W. A.; Kuhn, F. E. *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 1543.

³ Aupoix, A.; Bournaud, C.; Vo-Thanh, G. *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, *15*, 2772.

Journées de l'Ecole Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013

Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

Nom, prénom : Boireau-Adamezyk, Elise E-mail : elise.boireau@gmail.com
Adresse du laboratoire : Université Paris-Sud, Faculté de pharmacie, 5 rue Jean Baptiste Clément,
92296 CHATENAY MALABRY
Directeur de Thèse : Prof. Arlette Baillet-Guffroy
Année universitaire de première inscription en thèse : 2011

Type de communication souhaitée *: Affiche

Stratum Corneum Structure and Composition Evolve with Age in Adults

The objective was to study the effects of aging on Stratum Corneum (SC) structure and composition as they affect the water barrier function. This study was conducted on 40 French women volunteers without history of skin diseases. They were divided into 4 groups of 10: 20-30, 30-40, 40-50 and 50+ years of age. Measurements were done on the cheek and on two skin sites on the arm (one relatively protected and one exposed). SC composition (water, lipid/protein ratio, cholesterol, and ceramides) was measured by Raman confocal microspectroscopy, skin surface hydration by skin conductance, and water barrier function by trans-epidermal water loss (TEWL). Skin conductance does not change significantly and TEWL decreases slightly with aging. Water concentration profiles show a decrease of water content only very close to the skin surface (an observation that is missed by skin conductance). SC thickness increases significantly with age and the increase is faster for the arm sites compared to the face. Lipid composition appears to be constant and changes only for the protected site showing a decrease with age. The SC on the cheek has significantly higher TEWL, water and lipid content but is less thick compared to the arm sites. Exposure also affects water and lipid content and composition. To conclude skin aging as well as body site and exposure to the environment (e.g. to the sun) can have a profound effect on the SC composition, structure, and water barrier function.

Journées de l'Ecole Doctorale Chimie de Paris Sud

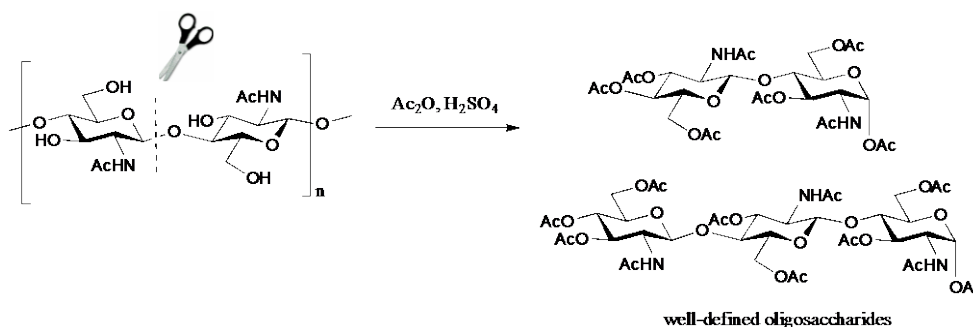
18 et 19 Septembre 2013
Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

Nom, prénom: FREM Dany E-mail : dany.frem@u-psud.fr
Adresse du laboratoire: LSB, bât 430, ICMMO-UMR8182, université Paris-Sud.
Directeur de Thèse : URBAN Dominique
Année universitaire de première inscription en thèse : 2011-2012
Type de communication souhaitée *: Affiche

Chitobiose derivative as an organocatalyst for the asymmetric aldol reaction

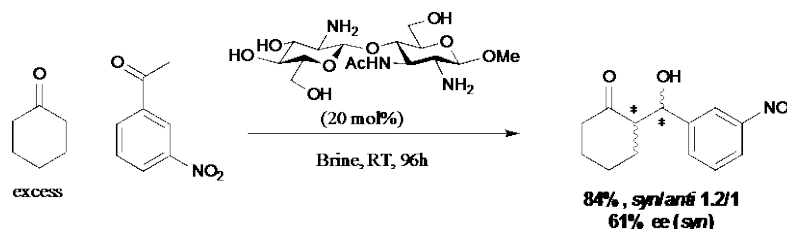
Dany FREM,¹ Dominique URBAN,¹ Jean-Marie BEAU¹

During the last ten years, asymmetric organocatalysis have been extensively developed to access to enantiomerically pure compounds.^[1] Proline derivatives represent the most useful catalysts, which allowed carbon-carbon bond formation in high efficiency and enantioselectivity. Recently, carbohydrates such as glucosamine have emerged as a new generation of powerful and asymmetric organocatalyst.^[2] Our laboratory is interested in the use of well-defined size of oligosaccharides as new carbohydrate-based organocatalysts, which could be obtained from renewable source (biomass). For this purpose, we developed a controlled depolymerisation of chitin leading to per-acetylated chitobiose (dimer of *N*-acetylglucosamine) and chitotriose (the corresponding trimer) in multigram quantity (Scheme 1).



Scheme 1

A complete deprotection following by manipulation of protecting group of hydroxyl group will allow us to perform organocatalysis either in green solvents (such as water or brine) or in organic solvent (scheme 2).



Scheme 2

The most significant results will be presented in this poster.

References:

- [1] a) B. List, *Tetrahedron*, **2002**, 58, 5573-5590; b) H. Pellisier, *Tetrahedron*, **2007**, 63, 9267-9331; c) A. Dondoni, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2008**, 47, 4638-4660.
[2] J. Agarwal, R.K. Peddinti, *J. Org. Chem.* **2011**, 13, 276-282.

Journées de l'École Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013

Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

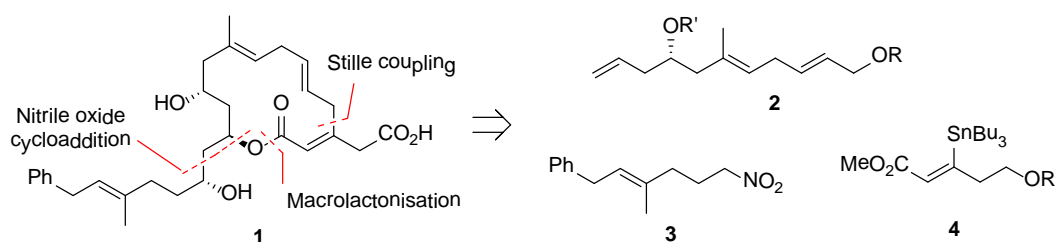
Nom, prénom : HEMMERY Hélène E-mail : helene.hemmary@cea.fr
 Adresse du laboratoire : CEA Saclay, 91400 Gif-sur-Yvette
 Directeur de Thèse : Thierry LE GALL
 Année universitaire de première inscription en thèse : 2011

Type de communication souhaitée : Affiche

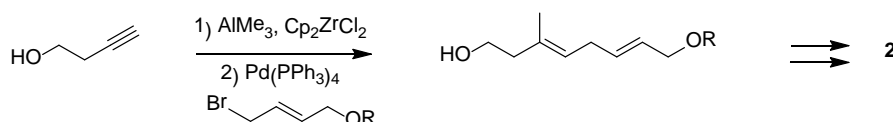
STUDY OF THE TOTAL SYNTHESIS OF RIPOSTATIN B

Ripostatin B is an antibiotic which was isolated in 1995 by Höfle and Reichenbach from the myxobacteria *Sorangium cellulosum*.^[1] This 14-membered macrolactone shows activity against Gram-positive bacteria, by inhibiting their eubacterial RNA polymerase, which is essential for bacteria growth. Its mechanism of action was elucidated recently.^[2] This compound could represent a lead structure for the development of new antibiotics, which are highly sought, in the context of increasing bacterial resistance. Therefore, synthetic studies of ripostatin B have been recently reported.^[3]

Our retrosynthetic plan is described below. It features a cycloaddition, a Stille coupling and a macrolactonisation as the main steps, using **2**, **3**, **4**, as precursors.



The access to compound **2** relied mainly on a palladium-mediated cross-coupling,^[4] which led to a skipped diene having the correct double bonds configurations, with good stereoselectivity.



The preparation of nitro compound **3** and alkenylstannane **4** will be discussed. We will then describe the cycloaddition between alkene **2** and the nitrile oxide derived from nitro compound **3**, and our progress towards the total synthesis of ripostatin B.

References:

[1] Höfle, G.; Reichenbach, H. *et al. J. Antibiot.* 1995, 48, 787.

[2] Ebricht, R. H. *et al. Cell* 2008, 135, 295.

[3] Glaus, F.; Altmann, K.-H. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, 51, 3405; Tang, W.;

Prusov, E. V. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, 51, 3401; Winter, P.; Hiller, W.;

Christmann, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, 51, 3396.

[4] Ma, S.; Negishi, E. *J. Org. Chem.* 1997, 62, 784; Boiteau, J.-G.; Van de Weghe, P.; Eustache, J. *Org. Lett.* 2001, 3, 2737.

Journées de l'Ecole Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013
Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

Nom, prénom : Lachkar, David E-mail : lachkar@cnr.fr
Adresse du laboratoire : 1 Avenue de la Terrasse, 91198 Gif-sur-Yvette
Directeur de Thèse : Emmanuel Lacôte
Année universitaire de première inscription en thèse : 2011-2012

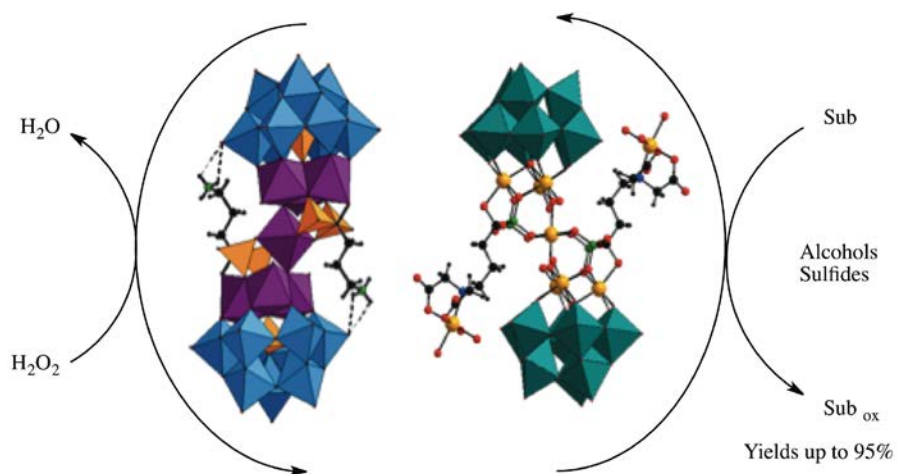
Type de communication souhaitée *: Affiche

Catalytic Properties of Nickel Polyoxotungstate Hybrids

Anne Dolbecq, Pierre Mialane, Olivier Oms

Polyoxometalates are a wide family of metal oxide-clusters with outstanding properties ranging from biology to catalysis and materials science¹. As a consequence they have attracted much attention in the past years, especially because other elements as well as organic moieties can be inserted into the polyoxometallic structures and potentially generate new properties or tune existing ones².

For this purpose, in collaborative effort with chemists at the university of Versailles, we have used a new family of nickel polyoxotungstate hybrids functionalized by alendronic acid derivatives as catalysts for the oxidation of alcohols and sulfides with hydrogen peroxide³.



Two specific organohybrids appear to be good and reusable catalysts for oxidations reactions which proceed with very low loadings and high yields. The poster will present the full details of our study.

References :

¹ D.-L. Long, R. Tsunashima, L. Cronin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1736 ; A. Dolbecq, E. Dumas, C. R. Mayer, P. Mialane, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6009 ; H. Lu, Y. V. Geletii, C. Zhao, J. W. Vickers, G. Zhu, Z. Luo, J. Song, T. Lian, D. G. Musaev, C. L. Hill, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7572 ; A. Proust, B. Matt, R. Villanneau, G. Guillemot, P. Gouzerh, G. Izzet, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7605.

² A. Dolbecq, O. Oms, P. Mialane, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7497.

³ H. El Moll, G. Rousseau, A. Dolbecq, O. Oms, J. Marrot, M. Haouas, F. Tautelle, E. Rivière, W. Wersdorfer, D. Lachkar, E. Lacôte, B. Keita, P. Mialane, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 6753-6765.

Journées de l'Ecole Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013

Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

Nom, prénom : LE Thanh-Nghi E-mail : thanhngghi.vdl@gmail.com

Adresse du laboratoire : Laboratoire de Catalyse Moléculaire - ICMMO, Bâtiment 420.

Directeur de Thèse : VO-THANH Giang

Année universitaire de première inscription en thèse : 2011

Type de communication souhaitée: Affiche

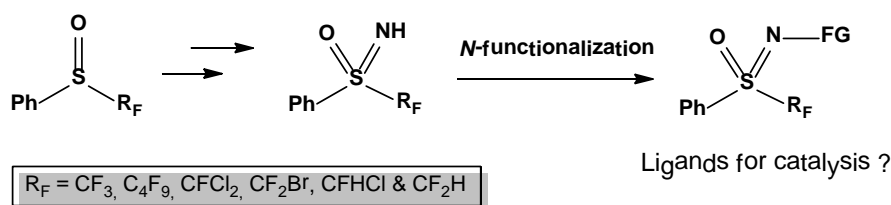
Fluorinated Sulfoximines as Potential Ligands for Catalysis

T.-N. Le^{a,b}, P. Diter^a, B. Pégot^a, E. Magnier^a, M. Toffano^b, C. Bournaud^b

^a Institut Lavoisier Versailles, UMR 8180, 45 Avenue des Etats-Unis, 78035, Versailles Cedex, France

^b Laboratoire de Catalyse Moléculaire - ICMMO, UMR 8182, 91405 Orsay Cedex, France

Sulfoximines bear fascinating and intriguing sulfur(VI) functionality. The extensive variety of existing synthetic methods offers an easy access to these molecules, including their preparation in pure enantiomeric form [1]. These broad synthetic opportunities have stimulated widespread applications for sulfoximines as chiral auxiliary [2], or ligand in asymmetric catalysis [3]. Surprisingly, the field of application is more restricted for *S*-perfluoroalkyl sulfoximines presumably because of their so far cumbersome synthesis. Nevertheless, some recent applications made them very attractive tools. They have been indeed described as very powerful electron withdrawing groups [4], employed for material science purposes [5] and above all, introduced as versatile electrophilic fluoroalkylating reagents [6]. In our laboratory, we have developed a straightforward preparation of fluoroalkylated sulfoximines. Our methodology, in addition to improving the existing synthesis, allows the variation of the R_F chain and gives access to a wide range of “free”-sulfoximine derivatives enabling thus further post-functionalization (Scheme 1).



Scheme 1. Fluorinated Sulfoximines-NH, synthesis and applications.

During this presentation, we will disclose our recent results devoted to the preparation of optically pure sulfoximines and their use as ligands for metal catalysis transformations.

References

- [1] M. Reggelin, C. Zur, *Synthesis* (2000) 1.
- [2] C. Bolm, M. Kesselgruber, K. Muñiz, G. Raabe, *Organometallics* **19**. (2000) 1648.
- [3] (a) M. Frings, C Bolm, *Eur. J. Org. Chem.* (2009) 4085; (b) M. Frings, I. Atodiressei, Y. Wang, J. Runsink, G. Raabe, C. Bolm, *Chem-Eur. J.* **16** (2010) 4577.
- [4] (a) L. M. Yagupol'skii, *J. Fluorine Chem.* **36** (1987) 1; (b) C. Rouxel, C. Le Droumaguet, Y. Macé, S. Clift, C. Mongin, E. Magnier, M. Blanchard-Desce, *Chem. Eur. J.*, **18** (2012) 12487
- [5] P. Kirsch, M. Lenges, D. Kühne, K.-P. Wanczek, *Eur. J. Org. Chem.* (2005) 797.
- [6] (a) Y. Macé, E. Magnier, *Eur. J. Org. Chem.*, (2012) 2479. (b) Y. Nomura, E. Tokunaga, N. Shibata, *Angew. Chem., Int. Ed.* **50** (2011) 1885. (c) W. Zhang, W. Huang, J. Hu, *Angew. Chem., Int. Ed.* **48** (2009) 9858.

Journées de l'Ecole Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013
Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

Nom, prénom : Martz François E-mail : francois.martz@cnsr.fr
Adresse du laboratoire : IC²SN, Avenue de la terrasse Bat 27, 91190 Gif-sur-Yvette
Directeur de Thèse : Dr. Bogdan Iorga
Année universitaire de première inscription en thèse : 2011-2012

Type de communication souhaitée *: Affiche

Développement d'une nouvelle méthode de docking, basée sur le mécanisme enzymatique et guidée par des groupes prosthétiques.

Actuellement, les méthodes de docking traditionnelles sont basées sur l'évaluation énergétique des interactions entre le ligand et la surface de la protéine au niveau du site actif. Cependant il existe des protéines contenant dans leur site actif des petits molécules chimiques non protéiques, essentielles aux réactions enzymatiques, qui sont les groupes prosthétiques. Dans ces cas, les interactions entre le ligand et le groupe prosthétique sont difficiles à évaluer et entraînent généralement des positionnements incorrects du ligand dans le site actif. Pour résoudre ce problème, nous développons une nouvelle méthode de docking (ProDock) basée sur le mécanisme enzymatique et guidée par la présence de groupe prosthétique dans le site actif.

Cette méthode consiste à ajouter un nouveau terme à la fonction de score classique. Ce terme est calculé par des méthodes quantiques à partir des surfaces d'énergies potentielles de chaque complexe groupe prosthétique / ligand. Ce nouveau terme rendra compte de l'énergie d'interactions entre le groupe prosthétique et le ligand, alors que toutes les autres énergies d'interactions (protéine / ligand et protéine / groupe prosthétique) seront évalués grâce à la fonction de score existante.

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{Coulomb}} + E_{\text{VDW}} + E_{\text{Hbond}} + E_{\text{torsion}} (+ E_{\text{quant}})$$

Nous développons également une procédure automatique de prédiction de la stéréochimie de réaction enzymatique catalysée par des groupes prosthétiques (PredFace). La version actuelle de cette méthode est utilisable avec des protéines contenant des groupes prosthétiques de la famille des flavine, ayant comme base commune l'isoalloxazine (ex : FMN, FAD...). Cette procédure a été validée par une analyse de toutes les structures de la PDB contenant ces groupes prosthétiques. Une version web est en phase finale de test et sera bientôt disponible.

Journées de l'Ecole Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013

Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

Nom, prénom : NGUYEN Luong Lam E-mail : nllam195@yahoo.com
 Adresse du laboratoire : LCI-ICMMO-PARIS SUD
 Directeur de Thèse : Dr. BOILLOT Marie-Laure
 Année universitaire de première inscription en thèse : 2011
 Type de communication souhaitée *: Affiche

NANOPARTICLES OF SPIN-CROSSOVER Fe (II) COMPLEXES WITH PHOTOISOMERIZABLE LIGANDS: ELABORATION AND STUDIES

Résumé :

Spin-crossover (SCO) phenomenon ^[1] occurs in octahedral $3d^4$ - $3d^7$ transition metal complexes. The conversion between the high-spin and low-spin states in close energy proximity takes place under various stimuli (T, P, Light irradiation). Spin-crossover materials are characterized by unique properties (cooperativity, bistability and switchability), which are of interest for practical applications (display, optical storage, sensor). The LD-LISC approach ^[2] based on the coupling between photoactive ligands and the spin crossover center allows the metal-ion spin state to be controlled through the electronic and structural change of the ligand induced by light.

Here, we present results concerning complexes $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{t-msb})_2(\text{NCSe})_2$ with photoisomerizable ligands (t-msb = trans-4-methy,4'-styryl-2,2'bipyridine). The sudden precipitation approach, used for controlling the nucleation and growth of particles, was applied. As shown in TEM images (Fig 1), nanoplatelets ($60 \text{ nm} \pm 16 \text{ nm}$) were isolated. The formation of particles of $\text{Fe}(\text{t-msb})_2(\text{NCSe})_2$ was supported by mass spectrum and elemental analysis data. The particles processed in the form of polymeric thin films present absorption peaks in UV and Visible range typical for iron(II) complex incorporating the trans-ligand isomer (in blue, Fig 3). After irradiation ($\lambda=320 \text{ nm}$, red spectrum), the variation of the π - π^* absorption band suggests a trans-to-cis photoisomerization of coordinated ligands at solid state, a feature that should be supported by additional data. Before any irradiation, the powder of $\text{Fe}(\text{t-msb})_2(\text{NCSe})_2$ nanoparticles is essentially diamagnetic at room temperature (as shown in Fig 2, spin-crossover centered at ca. 334 K). Raman measurements at 293 K suggest the occurrence of a spin conversion associated to the UV irradiation ($\lambda=254 \text{ nm}$) of thin films. The synthesis and study of cis-msb complexes are under progress.

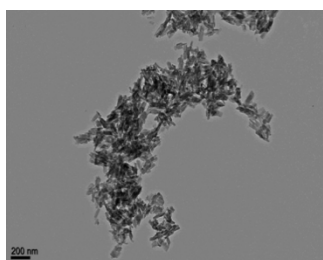


Fig 1. TEM's image of the $\text{Fe}(\text{t-msb})_2(\text{NCSe})_2$ particles

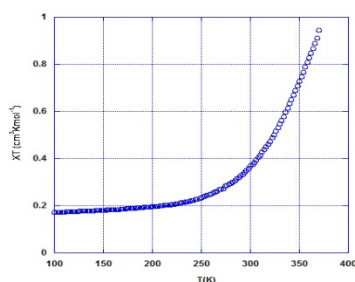


Fig 2. Magnetic properties of the $\text{Fe}(\text{t-msb})_2(\text{NCSe})_2$ complexes

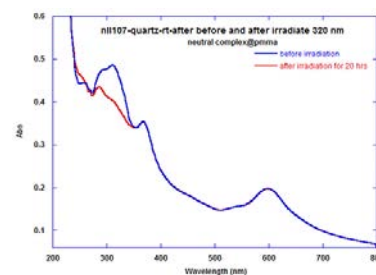


Fig 3. Optical properties of the $\text{Fe}(\text{t-msb})_2(\text{NCSe})_2$ complexes

References :

- [1] P. Gutlich, Y. Garcia and H. A. Goodwin, *Spin Crossover Phenomena in Fe(II) Complexes*, *Chem.Soc.Rev.*, **2000**, 29(6): p. 419-427.
 [2] M.-L. Boillot, J. Zarembowitch and A. Sour in *Ligand-Driven Light-Induced Spin Change (LD-LISC): A Promising Photomagnetic Effect, in Spin Crossover in Transition Metal compound II*. 2004, *Top. Curr. Chem.*, Springer Berlin, p. 261-276.

Journées de l'Ecole Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013

Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

Nom, prénom : NGUYEN Thi-Huong

E-mail : thi-huong.nguyen@u-psud.fr

Adresse du laboratoire : Equipe Catalyse Moléculaire-ICMMO-UMR 8182-Bât.420. Université Paris-Sud

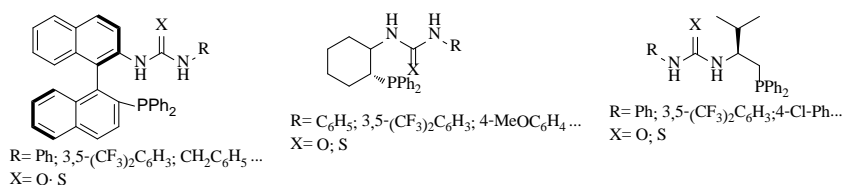
Directeur de Thèse : VO-THANH Giang

Année universitaire de première inscription en thèse : 2011

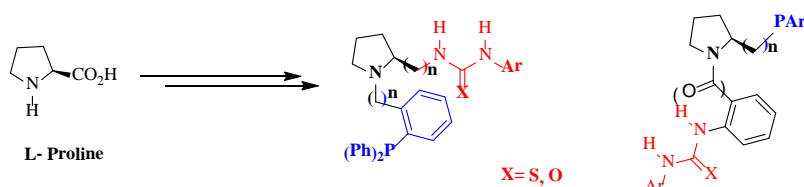
Type de communication souhaitée *: Affiche

SYNTHESIS OF NEW CHIRAL THIOUREA-PHOSPHINE ORGANOCATALYSTS DERIVED FROM L-PROLINE

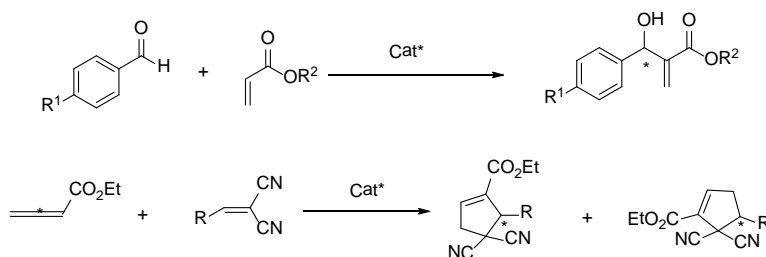
Multifunctional chiral phosphines have proven to be powerful synthetic tools in asymmetric organocatalysis. These catalysts, containing Lewis basic and Brønsted acidic sites, have received considerable attention owing to their highly efficiency in asymmetric induction for enantioselective Baylis-Hillman and other related reactions.¹ Some thiourea-phosphine catalysts have been described so far.²



However, the synthesis and applications of chiral thiourea-phosphine organocatalysts, derived from (*L*)-proline, have never been reported. In this communication, we wish to report the synthesis of new family of bifunctional chiral thiourea-phosphine organocatalyst, derived from (*L*)-proline, a natural available product.



The efficiency of these catalysts has been evaluated in asymmetric Baylis-Hillman reaction and enantioselective [3+2] cycloaddition. These studies are currently underway in our laboratory.



The results of these studies will be discussed in this communication.

References:

[1] (a) H. Xiao, Z. Chai, C.-W. Zheng, Y.-Q. Yang, W. Liu, J.-K. Zhang, G. Zhao, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2010**, *49*, 4467; (b) X. Lu, C. Zhang, Z. Xu, *Acc. Chem. Res.*, **2001**, *34*, 535; (c) A. Marinetti, A. Voituriez, *Synlett*, **2010**, 174; (d) Y.-K. Chung, G. C. Fu, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2009**, *48*, 2225.

[2] (a) Y.-L. Shi, M. Shi, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 2129; (b) H.-P. Deng, Y. Wei, M. Shi, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 1956; (c) Y.-L. Yang, C.-K. Pei, M. Shi, *Org. Biomol. Chem.*, **2011**, *9*, 3349.

Journées de l'Ecole Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013
Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

Nom, prénom : Stanovych Andrii E-mail : andrii.stanovych@u-psud.fr
Adresse du laboratoire : Université Paris Sud, ICM MO UMR 8182 Bât 410 91405 Orsay Cedex
Directeur de Thèse : Alezra Valérie
Année universitaire de première inscription en thèse : 2011

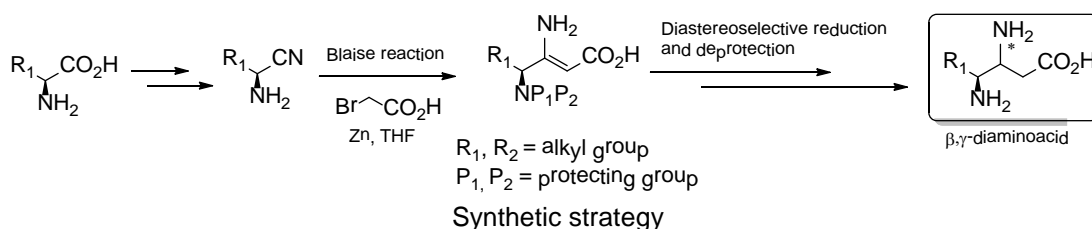
Type de communication souhaitée : Affiche

SYNTHESIS AND STRUCTURAL STUDIES OF γ -PEPTIDES BASED ON β,γ -DIAMINOACIDS

Sophie THETIOT-LAURENT, Emeric MICLET, Francelin BOUILLERE

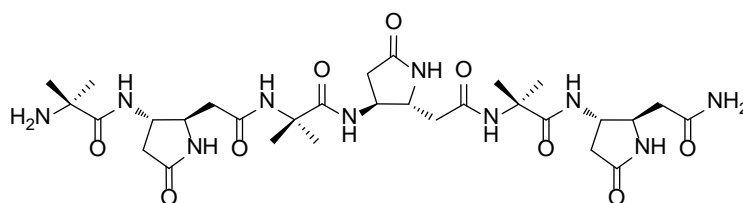
γ -Peptides are a new class of peptides that share structural properties with α -peptides. [1] The replacement of α -aminoacids by γ -aminoacids in γ -peptides can lead to the formation of interesting secondary structures starting from 4 residues.

The aim of this work is both to allow the development of a new synthetic route to enantiopure β,γ -diaminoacids and to use them to access to novel unnatural peptides having specific conformational properties.



The synthetic strategy, developed in our laboratory, starts from natural enantiopure aminoacids and is based on two key-steps : a Blaise reaction followed by a diastereoselective reduction. It gives access to enantio and diastereopure β,γ -diaminoacids. [2], [3]

The structural study of the synthesized peptides, realized in collaboration with Dr. E. Miclet (Paris 6), shows that hybrid α,γ -peptides present stable extended helical conformation characterized by the absence of any intramolecular hydrogen bond and a four-fold symmetry. [4]



Hybride α,γ -peptide

References :

- [1] F. Bouillère, S. Thétiot-Laurent, C. Kouklovsky, V. Alezra *Amino Acids* **2011**, *41*, 687-707.
 [2] F. Bouillère, R. Guillot, C. Kouklovsky, V. Alezra *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 394-399.
 [3] T. Hoang Cam, F. Bouillère, S. Johannesen, A. Zulauf, C. Panel, D. Gori, A. Pouilhes, V. Alezra, C. Kouklovsky *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 4177-4187
 [4] F. Bouillère, D. Feytens, D. Gori, R. Guillot, C. Kouklovsky, E. Miclet, V. Alezra *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 1982-1984.

Journées de l'Ecole Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013

Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

Nom, prénom : VO Thi Thanh Xuan E-mail : thi-thanh-xuan.vo@u-psud.fr
Adresse du laboratoire : LEMHE/ ICMMO - UMR 8182 - Bât. 410 Université Paris-Sud, 15 rue Georges
Clemenceau 91405 Orsay Cedex
Directeur de Thèse : Nita DRAGOE
Année universitaire de première inscription en thèse : 2011

Type de communication souhaitée *: affiche

Nanomatériaux pour applications thermoélectriques

Les problèmes d'environnement mais aussi la disponibilité des combustibles classiques nécessitent le développement des nouvelles sources d'énergies propres ou renouvelables. Parmi les sources possibles, on compte l'utilisation de la thermoélectricité. La thermoélectricité permet la conversion directe d'un flux de chaleur en électricité et inversement. La performance d'un matériau thermoélectrique à une température T est déterminée par $ZT = S^2T/\rho\kappa$, où S , ρ et κ représentent le coefficient de Seebeck, la résistivité électrique et la conductivité thermique, respectivement. Un bon matériau thermoélectrique posséderait S élevé, ρ et κ faibles. Les matériaux à base d'oxydes présentent d'avantages, telles qu'une faible toxicité, une stabilité thermique élevée, une résistance à la corrosion à haute température et un coût faible... En outre, avec nanostructuration, on pourrait s'attendre à une diminution de la conductivité thermique et une augmentation du coefficient Seebeck.

L'oxyde d'étain est un semi-conducteur de type n avec une structure cristalline de type rutil ($P4_2/mnm$) et possède de propriétés électroniques intéressantes. Cependant, la densification de SnO_2 est très complexe et il est difficile d'obtenir SnO_2 dense par un frittage conventionnel. Nous étudions le SnO_2 dopé avec du Ta ou Nb afin d'améliorer les propriétés thermoélectriques. Une série de composés $Sn_{1-x}M_xO_2$ (M : Ta, Nb ; $0 \leq x \leq 0,01$) a été préparée par une méthode de co-précipitation. Les poudres obtenues ont été caractérisées par diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à transmission (MET), BET, etc. Les échantillons sont purs, homogènes et bien cristallisés, avec des grains de taille moyenne d'environ 3-5 nm.

Pour utiliser ces composés comme matériaux thermoélectriques, il est nécessaire de densifier cette poudre nanométrique. Par conséquent, nous avons employé le frittage flash (SPS). Cette technique est connue pour produire des échantillons compacts, sans trop augmenter la taille des grains. Nous avons pu obtenir des barres denses (densité > 90%), composant des grains nanométriques (30 < taille < 70 nm).

Le coefficient Seebeck S et la résistivité électrique ρ ont été mesurés entre 30 K et 300 K. Nous avons constaté que ces deux facteurs ont été considérablement diminués par l'ajout de dopant (Ta, Nb). La diffusivité thermique, D , a été mesurée entre 25 °C et 400 °C, elle diminue avec l'augmentation de la température. L'influence de pression partielle oxygène sur la résistivité électrique a été étudiée à différentes températures (300÷600 °C) et $P_{O_2} = 1 \div 10^5$ ppm.

Journées de l'Ecole Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013

Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

Nom, prénom : WANG Jin E-mail : jin.wang@cea.fr
Adresse du laboratoire : IRAMIS/SPAM/EDNA CEA SACLAY
Directeur de Thèse : Nathalie HERLIN
Année universitaire de première inscription en thèse : 2011

Type de communication souhaitée *: Affiche

Synthèse de nanoparticule d'oxyde de titane par pyrolyse laser : caractérisation et application photovoltaïque.

Jin Wang, Yann Leconte, Aurélie Habert, Catherine Di Bin, Bernard Ratier, Johann Bouclé*

Au cours des dernières décennies, la cellule solaire sensibilisée à colorant (DSCs), introduite par M.Grätzel en 1991^[1], a suscité un grand intérêt grâce à ses nombreux avantages et en particulier sa facilité d'élaboration par des techniques à faible coût. Au sein de la cellule, l'électrode poreuse de TiO₂ de grande surface spécifique est un élément clé qui conditionne une grande partie des processus physiques impliqués dans la génération du courant. Dans ce contexte, ce travail concerne le développement de DSCs solides basé sur des dioxydes de titane synthétisés par pyrolyse laser.

la technique de pyrolyse laser^[2], basée sur l'interaction d'un puissant faisceau laser infrarouge avec un mélange de précurseurs gazeux ou liquides (le tetraisopropoxyde de titane dans notre étude), apparaît comme un moyen polyvalent et efficace pour produire une grande variété de nano-poudres d'oxyde de titane.

Des nanoparticules de TiO₂ dopées avec différents teneurs d'azote ont été obtenues et utilisées dans des cellules DSCs solides. Dans ce travail, des méthodes d'analyses avancées, par exemple, la technique des photo-courants/photo-tensions résolues en temps, mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique, ont été effectuées pour mieux comprendre l'influence de ce dopage N sur les performances de cellules DSCs. Nous avons également synthétisé des nano poudres TiO₂ dopé avec des éléments métalliques (ex. Au, Ag).

Les performances des cellules élaborées par TiO₂ pure et TiO₂ dopé avec une faible quantité d'azote sont comparables. Par contre les courbes IPCE (Incident Photon-to-current Conversion Efficiency) montrent des caractéristiques spécifiques aux cellules élaborées avec les poudres TiO₂ dopé N. En effet, une augmentation de l'efficacité quantique est observée dans le domaine d'absorption de l'oxyde de titane, mais jusqu'à maintenant nous n'avons pas d'interprétation claire sur les mécanismes de génération de charge^[3]. De plus, le dopage d'azote change aussi la durée de vie et la vitesse d'extraction des électrons dans la couche de TiO₂. Au niveau de Au-TiO₂, une amélioration a été observée par rapport les cellules de référence basé sur la TiO₂ pure et un travail plus approfondi est en cours.

[1] B. O'Regan and M. Grätzel, Nature 353, 737 (1991).

[2] P. Simon et al., Chem. Mater. 2010, 22, 3704

[3] H. Melhem et al., Solar Energy Materials and Solar Cells (2012) DOI:10.1016/j.solmat.2012.08.017

Journées de l'Ecole Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013

Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

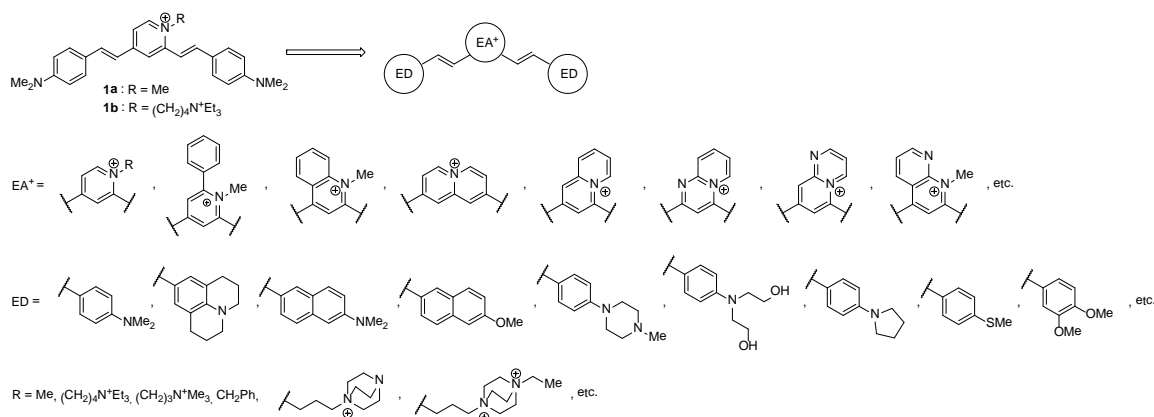
Nom, prénom : XIE Xiao E-mail : xiao.xie@curie.fr
 Adresse du laboratoire : UMR176, Institut Curie, Bât.110, Centre Univ. Paris Sud, 91405 ORSAY
 Directeur de Thèse : Teulade-Fichou Marie-Paule
 Année universitaire de première inscription en thèse : 2011/2012

Type de communication souhaitée : Affiche

SONDES FLUORESCENTES DE TYPE BIS-STYRYLE POUR LA DETECTION DE L'ADN QUADRUPLEXE

Les acides nucléiques simple-brin contenant des répétitions de guanines peuvent former des structures secondaires non canoniques dites G-quadruplexes. Ces structures sont composées de plusieurs couches de quartets de guanine, maintenues par des liaisons hydrogènes et des cations métalliques (K^+ ou Na^+) octacoordinés entre les quartets. Malgré de nombreuses études *in vivo*, les preuves de présence de structures quadruplexes *in vivo* restent indirectes [1]. Dans ce contexte, la recherche de sondes fluorescentes capables de signaler la présence d'ADN constitue un objectif prioritaire mais représente un défi de taille [2].

Les fluorophores de type styryle constituent une classe importante de colorants fonctionnels pour des applications telles que le stockage optique d'information, les colorants lasers, les sensibilisateurs optiques et les sondes fluorescentes dans le domaine biomédical [3]. Dans les travaux précédents, nous avons démontré que la fluorescence de colorants bis-styryles **1a-b** est largement augmentée en présence de l'ADN quadruplexe (jusqu'à 80–100 fois) mais pas en présence de l'ADN double-brin, et que ces composés permettent de marquer sélectivement l'ADN quadruplexe dans l'électrophorèse sur les gels de polyacrylamide. Ces résultats représentent une première étape vers l'utilisation de ces sondes dans un contexte biologique [4].



En se basant sur les résultats obtenus, nous avons synthétisé une bibliothèque de 50 colorants bis-styryles en variant les groupements latéraux (ED), la chaîne (R) et le cœur hétérocyclique (EA^+). Nous avons appliqué un criblage à haut débit en utilisant le lecteur de microplaques à fluorescence pour sélectionner les colorants ayant une haute réponse fluorimétrique vis-à-vis de différentes structures de l'ADN et l'ARN (duplexe, quadruplexe). Cette approche nous a permis d'identifier des colorants avec un facteur d'augmentation de fluorescence de 200 à 600 fois en présence de certaines structures de l'ADN, ce qui représente une amélioration considérable par rapport aux colorants **1a-b**.

- 1) H. J. Lipps, D. Rhodes, *Trends Cell Biol.* **2009**, *19*, 414–422.
- 2) E. Largy, A. Granzhan, F. Hamon, D. Verga, M.-P. Teulade-Fichou, *Top. Curr. Chem.* **2013**, *330*, 111–117.
- 3) T. Deligeorgiev, A. Vasilev, S. Kaloyanova, J. J. Vaquero, *Color. Technol.* **2010**, *126*, 55–80.
- 4) X. Xie, B. Choi, E. Largy, R. Guillot, A. Granzhan, M.-P. Teulade-Fichou, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 1214–1226.

Journées de l'Ecole Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013

Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

Nom, prénom : Zakhia, Georges E-mail : georges.zakhia@u-psud.fr
Adresse du laboratoire : ICMMO, Bat 420, Université Paris Sud, Campus d'Orsay
Directeur de Thèse : Talal MALLAH
Année universitaire de première inscription en thèse : 2011-2012

Type de communication souhaitée : Affiche

Synthèse, caractérisation et propriétés magnétiques de nano-aimants moléculaires.

Co-directeur de thèse : Daoud NAOUFAL

La synthèse de complexes monométalliques à forte anisotropie magnétique est réalisée par un contrôle de leur géométrie grâce aux ligands organiques afin d'aboutir à une structure bien définie. Dans notre cas, la formation de ces complexes met en jeu une réaction entre des ligands tridentés et des ions métalliques de la première série des éléments de transition. Parmi les ligands tridentés synthétisés au cours de notre travail, le macrocycle 1,4,7-triisopropyl-1,4,7-triazacyclononane (iPrtacn) est obtenu et sa caractérisation a été réalisée par RMN et spectroscopie de masse. La réaction du ligand iPrtacn avec un sel de Co(II) a conduit au complexe mononucléaire de formule $\text{Co}[\text{iPrtacn}]\text{Cl}_2$. L'étude des propriétés magnétiques de ce complexe montre la présence d'une forte anisotropie magnétique. Par ailleurs, un complexe binucléaire $[\text{Co}(\text{iPrtacn})\text{Cl}]_2(\text{BPh}_4)_2$ est obtenu suite à notre tentative de changer la géométrie afin d'augmenter l'anisotropie et donc les propriétés de bistabilité. L'étude des propriétés magnétiques du complexe binucléaire montre la présence d'une interaction d'échange ferromagnétique. Les complexes mononucléaire et binucléaire ont une géométrie intermédiaire entre une pyramide à base carrée et une bipyramidale trigonale. Des études supplémentaires à basse température sont en cours pour explorer la nature de l'anisotropie magnétique qui devrait être très importante au sein de ce composé. En parallèle, un nouveau ligand tridenté 1,1,1-tris(benzylaminométhyl)éthane a été synthétisé et caractérisé par RMN et spectroscopie de masse. Sa réaction avec des sels de cobalt (II) et les sels de nickel (II) a conduit dans le cas du Ni(II) à des monocristaux. L'étude structurale a montré la formation d'un complexe binucléaire où les ions de Ni(II) sont pontés par trois anions iodure. Les études magnétiques des complexes mono et binucléaires sont en cours d'études.

Journées de l'Ecole Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013

Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

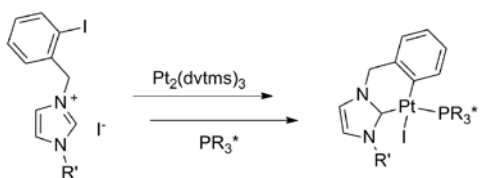
Nom, prénom : Zhang, Yang E-mail : yang.zhang@cnrs.fr
 Adresse du laboratoire : ICSN, CNRS bat27, 1 avenue de la Terrasse, 91190 Gif-sur-Yvette
 Directeur de Thèse : Angela Marinetti
 Année universitaire de première inscription en thèse : 2011
 Type de communication souhaitée *: Affiche

Enantioselective cycloisomerizations of 1,5-enynes and dienynes promoted by Platinum Complexes

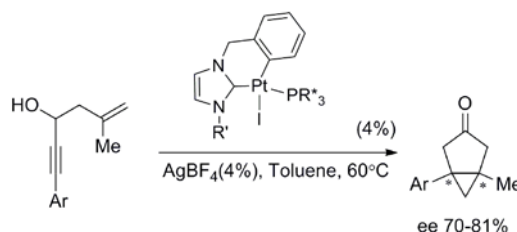
Abstract :

The transition metal promoted cycloisomerizations of enynes provide powerful tools for the synthesis of cyclic and heterocyclic species in enantiomerically enriched forms.¹

In our group, cyclometalated (N-heterocyclic carbene)-Pt^{II} complexes bearing monodentate chiral phosphines as ancillary ligands have been designed for use as precatalysts in 1,6 and 1,5-enynes cycloisomerizations.^{2a,b} Several complexes of this series have been prepared from suitable imidazolium salts and chiral phosphoramidites as shown in Scheme 1 hereafter. The cationic, electrophilic Pt^{II} species generated by removed of the iodide ligand efficiently promote the cycloisomerizations of 1,5-enynes into bicyclo[3.1.0]hexanone. Enantiomeric excesses up to 70-81% were obtained in these reactions (Scheme 2).³

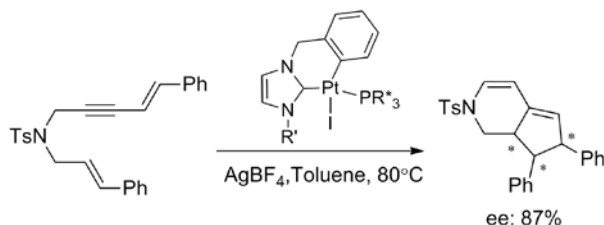


Scheme 1



Scheme 2

Encouraged by these results, we have envisioned the application of the same platinum complexes as pre-catalysts for the enantioselective cycloisomerizations of dienynes⁴ (Scheme 3). Preliminary studies in this field will be presented.



Scheme 3

References:

- [1] a) Zhang, L., Sun, J., A. Kozmin, S. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, 348, 2271-2296. b) Marinetti, A., Jullien, H., Voituriez, A. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41, 4884-4908.
- [2] a) Jullien, H.; Brissy, D.; Sylvain, R.; Retailleau, P.; Gladiali, S.; Marinetti, A., *Adv. Synth. Cat.*, **2011**, 353, 1109-1124. b) Brissy, D.; Skander, M.; Jullien, H.; Retailleau, P.; Marinetti, *Org. Lett.*, **2009**, 11, 2137-2139.
- [3] Zhang, Y., Jullien, H., Brissy, D., Retailleau, P., Voituriez A., Marinetti, A., *ChemCatChem*, **2013**, DOI: 10.1002/cctc.201200743
- [4] Kim, S.Y., Park, Y., Son, S., Chung, Y. K. *Adv. Synth. Cat.* **2012**, 354, 179-186.

Journées de l'Ecole Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013
Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

Nom, prénom : SARAH BOUHADOUN E-mail : sarah.bouhadoun@cea.fr
Adresse du laboratoire : laboratoire Francis Perrin Bat 522, Saclay. Gif sur yvette 91191
Directeur de Thèse : Herlin-Boime Nathalie
Année universitaire de première inscription en thèse : 2012/2013

Type de communication souhaitée *: Affiche

Synthèse et caractérisations de nanoparticules d'oxyde de titane par pyrolyse laser et leurs applications dans la photocatalyse

Sarah Bouhadoun^a, Alex Jimenez Romero^a, Chantal Guillard^b, Robert Muller.

^aLaboratoire Francis Perrin, CEA Saclay, 91191 Gif sur Yvette.

^bIRCELYON, 2 Av. Albert Einstein 69626 Villeurbanne cedex.

Le dioxyde de titane est un matériau qui représente un grand intérêt dans le domaine de la photocatalyse. En effet, sous irradiation UV, ces composés sont actifs pour la dégradation de polluants organiques. Cependant, une limitation à cette activité est la recombinaison des paires électron-trou. Afin d'améliorer le transfert de charge et augmenter ainsi l'activité photocatalytique, une modification de la surface du TiO₂ est réalisée par incorporation de métaux nobles tels que Au, Ag. Nous avons synthétisé par pyrolyse laser en une étape de telles nanoparticules à partir d'un mélange (TTIP + HAuCl₄) comme précurseurs. Les nanoparticules sont ensuite caractérisées par différentes techniques DRX, MET, MEB, BET, réflectance. L'activité photocatalytique est testée par la dégradation du BM et celle de l'acide formique et suivie par HPLC. Les résultats obtenus (fig2) montrent que sous irradiation UV, les NPs d'or améliorent l'efficacité comparée au TiO₂ non dopé et au P25 (TiO₂ commercial particulièrement efficace sous UV).

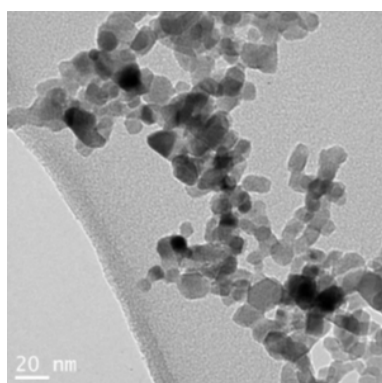


Figure 1: Image MET de nanoparticule Au-TiO₂

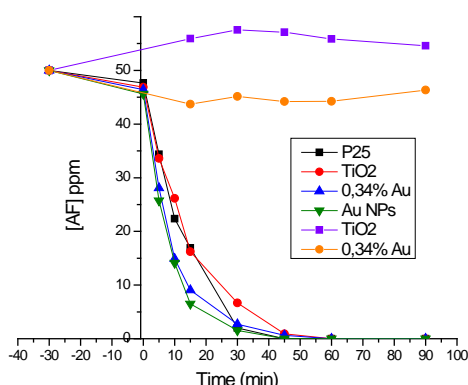


Figure 2 : suivi de la dégradation de l'acide formique sous irradiation UV à $\lambda = 365$ nm.

Journées de l'École Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013

Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

Nom, prénom : BURON Charlotte
Adresse du laboratoire : LCI, ICMMO

E-mail : charlotte.buron@u-psud.fr

Directeur de Thèse : Frédéric Banse

Année universitaire de première inscription en thèse : 2012-2013

Type de communication souhaitée *: Affiche

Nouveaux ligands renforcés pour leur utilisation en catalyse d'oxydation.

Charlotte Buron, Katell Sénéchal-David.

De nombreux modèles synthétiques non hémiques de monooxygénases ont été reportés depuis plus de vingt ans. Ces systèmes se sont révélés être utiles pour la synthèse et la caractérisation d'intermédiaires réactionnels de type Fe-Oxo de haute valence, Fe(III)-peroxo ou même Fe-superoxo.¹ Au contraire, rares sont les exemples de catalyseurs efficaces, c'est à dire capables de catalyser l'oxydation de petites molécules organiques avec un grand nombre de turnovers. Un des problèmes à l'origine des faibles performances des catalyseurs est l'oxydation du ligand lui-même lors de la réaction catalytique, menant à la dégradation du catalyseur. Collins et al. ont développé une méthode itérative pour identifier et renforcer les points de fragilité des ligands, pour aboutir à la famille des ligands TAML.² Ces derniers sont suffisamment efficaces pour être utilisés dans des applications de dépollution par l'eau oxygénée.

Lors d'études antérieures, nous avons montré que le complexe (TPEN)Fe^{IV}-oxo possédait de bonnes capacités pour l'époxydation des oléfines. Cependant, une réaction compétitive d'autooxydation du complexe provoque la dégradation du catalyseur et, par conséquent, diminue son efficacité.³ L'utilisation du ligand L₆²4E à la place du TPEN a permis d'améliorer la robustesse du catalyseur en diminuant la dégradation bimoléculaire, sans pour autant la supprimer.⁴

Afin d'éviter cette autooxydation du complexe, il est donc apparu nécessaire de renforcer les ligands au niveau même de leurs points de fragilité. La synthèse des ligands hexadente et tétradente ${}_{2Me}L_6^2$ et ${}_{2Me}L_4^2$ (cf. Figure 1) a été effectuée et leur chimie de coordination avec le Fe(II) a été étudiée. Ces aspects seront présentés, ainsi que la réactivité des complexes en présence d'oxydants chimiques et de divers substrats organiques.

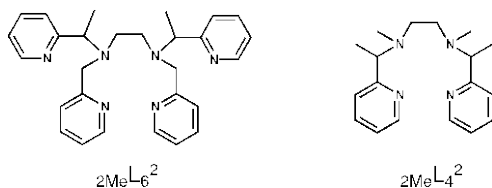


Figure 1. Ligands utilisés dans ce travail.

1. a) R. Y. N. Ho and L. Que Jr, *Chem. Rev.*, 1996, **96**, 2607; b) J. J. Girerd, F. Banse and A. J. Simaan, *Struct. Bond.*, 2000, **97**, 145-177; c) X. P. Shan and L. Que Jr, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2005, **102**, 5340-5345.
2. T. J. Collins, *Acc. Chem. Res.*, 2002, **35**, 782-790.
3. M. Martinho, F. Banse, J.-F. Bartoli, T. A. Mattioli, P. Battioni, O. Horner, S. Bourcier and J.-J. Girerd, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 9592-9596.
4. A. Thibon, J.-F. Bartoli, S. Bourcier and F. Banse, *Dalton Trans.*, 2009, 9587-9594.

Journées de l'École Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013

Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

Nom, prénom : Chelly, Kaouthar E-mail : kaouthar.chelly@u-psud.fr
 Adresse du laboratoire : ICMMO- UMR 8182- Bât. 420 Université Paris Sud
 Directeur de Thèse : Ricoux Rémy
 Année universitaire de première inscription en thèse : 2012-2013

Type de communication souhaitée *: ~~Orale avec affiche~~ – ~~Orale sans affiche~~ - Affiche

ELABORATION DE NOUVELLES METALLOENZYMES ARTIFICIELLES BASEES SUR LA STRATEGIE DU CHEVAL DE TROIE

Wadih Ghattas, Agathe Urvoas, Félix Bellande, Frédérique Avenier, Jean-Pierre Mahy

Les produits énantiopurs sont d'une importance majeure dans l'industrie chimique notamment pharmaceutique et agroalimentaire or leur obtention demeure contraignante. La biocatalyse (catalyse par des enzymes) est une stratégie prometteuse qui permettrait la synthèse d'un seul énantiomère grâce à l'environnement chiral des enzymes. Cependant, le nombre d'enzymes naturelles disponibles pour effectuer les réactions d'intérêt reste faible. Par ailleurs, la catalyse chimique homogène permet de réaliser de nombreuses réactions, mais souvent avec un manque de stéréosélectivité. Ce constat a conduit à l'émergence d'une nouvelle stratégie pour obtenir des produits énantiopurs: les métallo-enzymes artificielles, qui sont constituées d'un complexe métallique inséré dans une protéine.

Dans ce cadre, nous nous sommes inspirés des travaux de l'équipe de T.R. Ward pour préparer des métallo-enzymes artificielles par la méthode dite Cheval de Troie. Cette méthode repose sur l'ancrage non-covalent d'un cofacteur métallique dans la cavité d'une protéine [1]. Notre travail porte sur deux protéines cibles la néocarzinostatine (NCS) et le récepteur A_{2A} de l'adénosine.

Nous avons préparé des métallo-enzymes artificielles à base de NCS dont un mutant (NCS 3. 24) possède une affinité de 13 μ M pour la testostérone [2]. Ainsi, deux cofacteurs métalliques ont été préparés, caractérisés et incubés avec la NCS 3. 24 : Testostérone-Zinc-Bis(2-pyridylmethyl)-1,3-diaminopropa-2-ol (BisPyPol) catalyseur de réaction d'hydrolyse de phosphates et Testostérone-Rhodium-Bis(2-(diphénylphosphine)ethyl)amine (BisPPh₂) catalyseur de réaction d'hydrogénation qui présente un grand intérêt industriel[3] (voir la figure ci-dessous).

Représentation schématique de la préparation de métallo-enzymes artificielles selon la méthode dite Cheval de Troie



Le catalyseur hybride obtenu à base de zinc a été testé dans l'hydrolyse de phosphates et il s'est avéré capable d'augmenter 8 fois l'activité catalytique par rapport au cofacteur métallique Testostérone-Zn-BisPyPol.

En parallèle, l'étude de la nouvelle métallo-enzyme artificielle à base de rhodium ainsi que l'élaboration d'un nouveau biocatalyseur à base récepteur cellulaire membranaire sont en cours.

[1] J. Collot, J. Gradinaru, N. Humbert, M. Skander, A. Zocchi, and T. R. Ward, *Journal of the American Chemical Society*, **2003**, 125, 9030-9031.

[2] A. Drevelle, M. Graille, B. Heyd, I. Sorel, N. Ulryck, F. Pecorari, M. Desmadril, H. Van Tilbeurgh, and P. Minard, *Journal of Molecular Biology*, **2006**, 358, 455-471.

[3] M. Skander, N. Humbert, J. Collot, J. Gradinaru, G. Klein, A. Loosli, J. Sauser, A. Zocchi, F. Gilardoni, and T.R. Ward, *Journal of the American Chemical Society*, **2004**, 126, 14411-14418

Journées de l'Ecole Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013

Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

Nom, prénom : Dalla Bernardina Simona E-mail : simona.dalla-bernardina@synchrotron-soleil.fr
Adresse du laboratoire : Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, Saint Aubin - BP 48, 91192 Gif-sur-Yvette cedex

Directeur de Thèse : Roy Pascale

Année universitaire de première inscription en thèse : 2012/2013

Type de communication souhaitée : Affiche

Connectivity of water molecules confined in Nafion

J.-B. Brubach, S. Lyonnard, Q. Berrod, P. Judenstein, J.-M. Zanotti

The Nafion, a perfluorinated ionomer membrane, is the best electrolyte for fuel cells due to its unchallenged proton conductivity. Water plays a fundamental role in it: it is the pore former, the pore filler and the vehicle of protons through the membrane. Nafion is formed of a hydrophobic perfluorinated backbone with grafted perfluorinated chains sulfonic acid groups. One important feature in Nafion is that swells upon water uptake: a denser H-bond network is formed as hydration increase. With a controlled Relative Humidity (RH) device, we have measured at the AILES beamline of synchrotron SOLEIL [1] the far and mid infrared spectra at room temperature for the following hydration sequences: dry to 11, 11 to 22, 22 to 32, 32 to 52, 52 to 75, 75 to 85, 85 to 100%. We were able to measure simultaneously, with a high resolution, the water connectivity and libration (far IR) bands and the O-H bending/stretching bands (mid IR). Moreover infrared spectroscopy gives access to the vibrational modes of the Nafion (fluorinated backbone and polar head-groups) [2]. This allowed us to characterize the state of water molecules (bonded to the surface, bulk like or free) and also the macromolecular organization of the Nafion.

References

[1] : P. Roy, M. Rouzieres, Z. Qi, and O. Chubar, *Infrared Physics and Technology* 49, 139 (2006).

[2] : R. Buzzoni, S. Bordiga, G. Ricchiardi, G. Spoto and A. Zecchina, *J. Phys. Chem.*, 99 (1995).

Journées de l'Ecole Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013

Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

Nom, prénom : DENIZOT Natacha

E-mail :natacha.denizot@u-psud.fr

Adresse du laboratoire : ICMMO, Bat 410, Université Paris Sud - 15 rue Georges Clemenceau 91405 Orsay Cedex

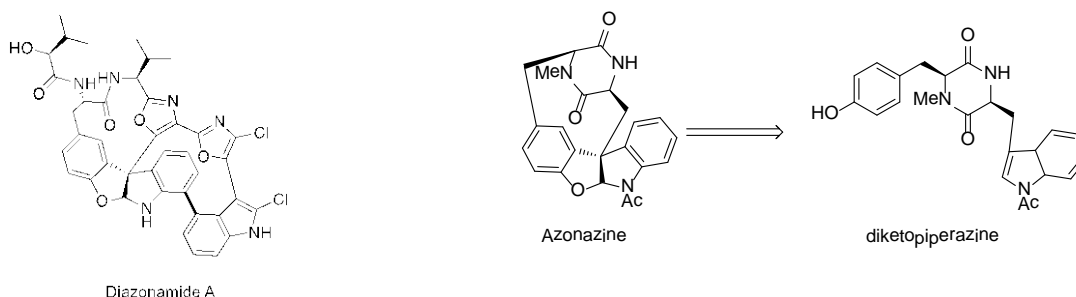
Directeur de Thèse : Cyrille KOUKLOVSKY, Guillaume VINCENT

Année universitaire de première inscription en thèse : 2012 - 2013

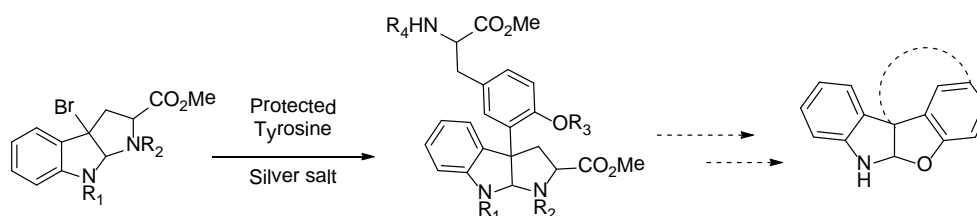
Type de communication souhaitée *: Affiche

SYNTHESE DE MOTIFS BENZOFUROINDOLINE VIA UNE REACTION DE FRIEDEL-CRAFT Natacha DENIZOT

Les motifs benzofuroindoline sont présents dans de nombreux produits naturels tels que la Diazonamide A¹ ou l'Azonazine². Les tests biologiques anti-tumoraux effectués sur la Diazonamide A sont très prometteurs³, il serait donc intéressant de synthétiser des dérivés benzofuroindolines afin d'établir une relation structure-activité. Il est supposé que le motif benzofuroindoline provient d'une cyclisation oxydative entre un indole et un phénol. Dans le cas de l'Azonazine, il serait formé par la cyclisation de la diketopiperazine, construite à partir du *D*-Tryptophane et de la *D*-Tyrosine.



Inspiré par la biosynthèse de l'Azonazine, nous avons décidé de synthétiser des motifs benzofuroindolines via une réaction de Friedel-Crafts entre la tyrosine et le bromopyrroloindoline obtenue à partir du tryptophane. La déprotection du phénol, l'ouverture de la pyrroloindoline ainsi que la *O*-cyclisation finale conduiraient aux produits désirés.



References:

[1] N. Lindquist, W. Fenical, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 2303–2304

[2] Q. -X. Wu, M. S. Crews, M. Draskovic, J. Sohn, T. A. Johnson, K. Tenney, F. A. Valeriote, X. - J. Yao, L. F. Bjeldanes. P. Crews, *Org. Lett.* 2010, 12, 4458–4461.

[3] G. Wang, L. Shang, A. W. G. Burgett, P. G. Harran, X. Wang, *Prod. Natl. Acad. Sci. U.S.A* 2007, 104, 2068–2073.

Journées de l'Ecole Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013

Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

Nom, prénom : DEVILLERS Marion E-mail : marion.devillers@u-psud.fr
 Adresse du laboratoire : ICMMO, UMR-CNRS 8182, ECBB, Université Paris-Sud, Bât 420, 15 rue
 Georges Clémenceau, 91405 Orsay, France
 Directeur de Thèse : Pr. Laurent SALMON
 Année universitaire de première inscription en thèse : 2012

Type de communication souhaitée : Affiche

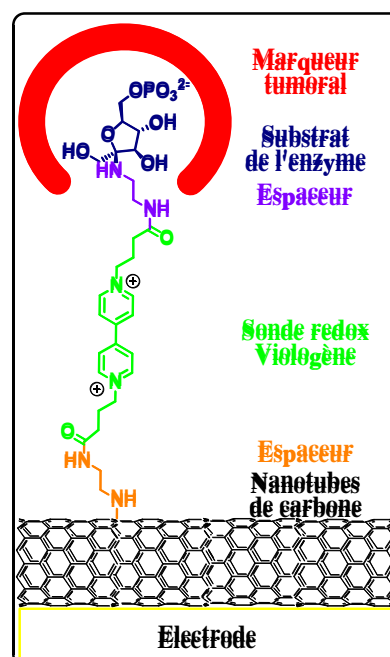
Conception d'un biocapteur électrochimique pour le diagnostic précoce de cancers

Marion Devillers

Malgré une diminution de leur nombre depuis le début des années 90, les décès ont, dans le monde, encore majoritairement pour origine un cancer. La prise en charge de ces maladies a beaucoup progressé mais on estime qu'environ un tiers des cas de cancers pourraient être évités par des actions préventives (tabac, alimentation,...) ou si des dépistages étaient disponibles. Ceux de certains cancers semblent avoir fait leurs preuves, comme pour les cancers du col utérin ou du sein, mais d'autres restent encore difficiles à diagnostiquer à un stade précoce de la maladie. Une partie de la communauté scientifique concentre donc ses efforts sur le développement de systèmes analytiques utilisables pour le diagnostic précoce voire le dépistage. Cette approche nécessite le développement de biocapteurs capables de détecter les biomarqueurs de cancers dans les fluides biologiques à des concentrations très faibles.

Notre équipe a choisi de se consacrer à ce domaine de recherches : différents biocapteurs sélectifs, stables et sensibles, de pathologies telles que la thrombose, l'hépatite, la grippe ou les maladies à prions ont déjà été élaborés. Ils sont basés sur la reconnaissance moléculaire entre une sonde biologique (ODN, anticorps) et l'analyte d'intérêt (ADN viral, antigène).

Le projet présenté dans le cadre de ma thèse est le développement d'un nouveau biocapteur électrochimique permettant de détecter avec une grande sensibilité un marqueur cancéreux dans le plasma humain. Ce biomarqueur est une enzyme du métabolisme des sucres impliquée dans le développement tumoral. Elle est présente dans les fluides biologiques à des concentrations de l'ordre de la picomole par litre. Le biocapteur sera constitué d'un sucre, inhibiteur ou substrat de l'enzyme, qui sera immobilisé sur un transducteur. Dans un premier temps, nous cherchons à développer des transducteurs basés sur les nanotubes de carbone. Plusieurs approches d'immobilisation des nanotubes sont testées et différentes sondes redox sont étudiées afin d'obtenir un biocapteur aussi stable que sensible.



Journées de l'École Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013

Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

Nom, prénom : Gicquel Maxime

E-mail : maxime.gicquel@cnrs.fr

Adresse du laboratoire : ICSN - 1, av. de la Terrasse, 91198 Gif-sur-Yvette, France

Directeur de Thèse : Arnaud VOITURIEZ

Année universitaire de première inscription en thèse : 2012

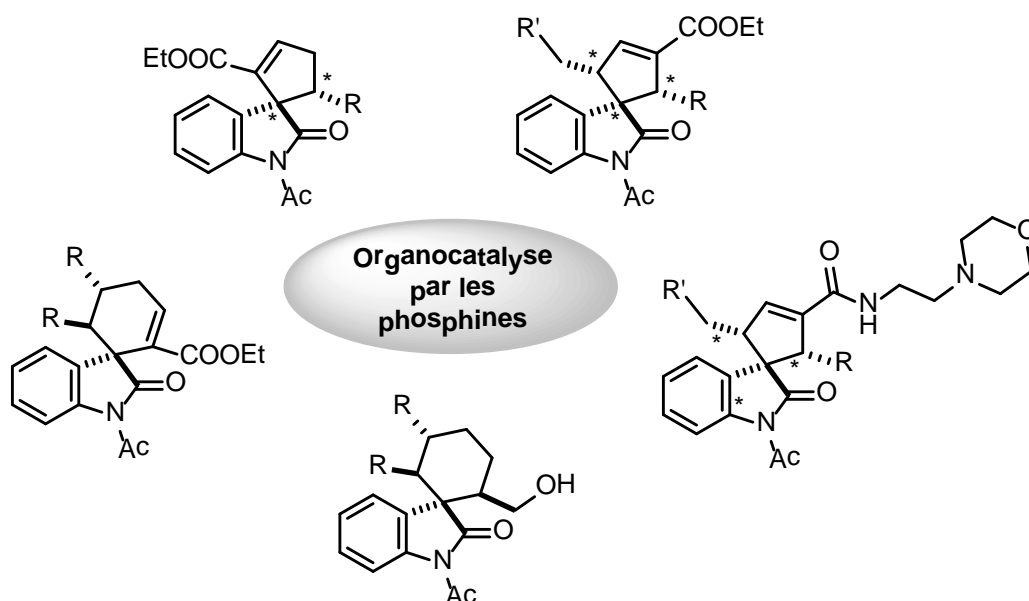
Type de communication souhaitée: Affiche

Utilisation de l'organocatalyse par les phosphines pour la synthèse de composés spirocycliques

Maxime Gicquel, Catherine GOMEZ, Arnaud VOITURIEZ, Angela MARINETTI

Les composés contenant des motifs spirocycliques sont des squelettes communément rencontrés dans la chimie des substances naturelles et dans les molécules biologiquement actives inspirées de ces composés naturels.

L'intérêt de ces molécules, allié à l'expertise du laboratoire en matière d'organocatalyse par les phosphines, nous a encouragé à explorer diverses méthodologies afin de synthétiser de nouvelles familles de composés spirocycliques. Nous présentons ici différentes réactions de cyclisations [3 + 2] et [4 + 2] catalysées par des phosphines trivalentes. Ces méthodologies nous ont permis de synthétiser des spiroindoles avec une excellente diastéroselectivité. Ces composés ont été post-fonctionnalisés pour obtenir des analogues de molécules biologiquement actives. ^{[1], [2]}



Références:

[1] Pour des revues sur l'organocatalyse par les phosphines, voir: A. Marinetti, A. Voituriez, *Synlett* **2010**, 2, 174-194. L.W. Ye, J. Zhou, Y. Tang, *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, 37, 1140-1152

[2] a) C. Gomez, M. Gicquel, J.-C. Carry, L. Schio, P. Retailleau, A. Voituriez, A. Marinetti, *J. Org. Chem.* **2013**, 78, 1488-1496. b) C. Gomez, J.-F. Betzer, A. Voituriez, A. Marinetti, *Chem. Cat. Chem.* **2013**, 5, 1055-1065.

Journées de l'Ecole Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013

Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

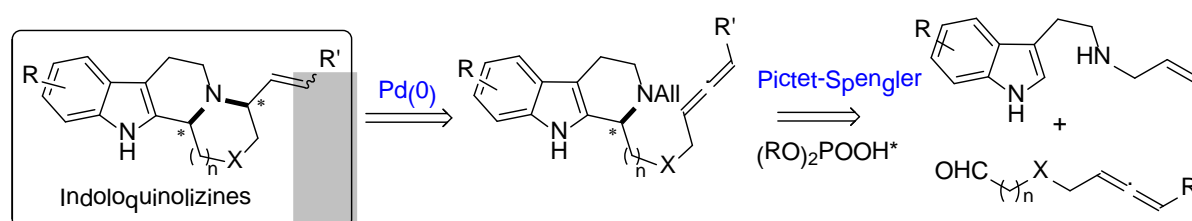
Nom, prénom : Gobé Valérian E-mail : valerian.gobe@cnr.fr
 Adresse du laboratoire : Bâtiment 27, 1 avenue de la Terrasse, 91198 Gif-sur-Yvette
 Directeur de Thèse : Xavier GUINCHARD
 Année universitaire de première inscription en thèse : 2012

Type de communication souhaitée *: **Affiche**

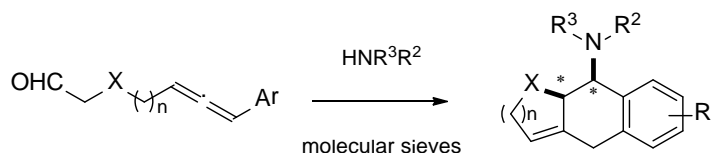
Enantioselective synthesis of complex polycyclic compounds from allenals

Valérian Gobé, Xavier Guinchard and Angela Marinetti

The indoloquinolizine pattern is widely found in natural products possessing interesting pharmacological properties. We aim at developing the synthesis of novel compounds via tandem reactions of deprotection/ pallado-catalyzed cyclization of chiral *N*-allyl tryptamines bearing an allene function, resulting from asymmetric Pictet-Spengler reactions¹ catalyzed by chiral phosphoric acids. The pallado-catalyzed cyclization² of the intermediate amine of the activated allene affords polycyclic compounds for which the size of the resulting cycle, the substitution pattern and the diastereoselectivity of the reaction is investigated and will be presented.



During the course of these studies, we have discovered a novel reactivity of 1,5-allenals, occurring in the presence of amines. The formation of enamine in the presence of molecular sieves is followed by a tandem sequence of addition of the enamine on the styrenyl allene/Friedel-Crafts reaction, affording tricyclic compounds with a very good diastereoselectivity directed by the allene. The mechanism and the scope of this reaction is investigated and will be discussed.



¹(a) Sewgobind, N. V.; Wanner, M. J.; Ingemann, S.; de Gelder, R.; van Maarseveen, J. H.; Hiemstra, H. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 6405-6408. (b) Seayad, J.; Seayad, A. M.; List, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1086-1087.

²(a) Trost, B. M.; Gerusz, V. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5156-5157. (b) Trost, B. M.; Jäkel, C.; Plietker, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4438-4439. (c) Trost, B. M.; Simas, A. B. C.; Plietker, B.; Jäkel, C.; Xie, J. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 7075-7082. (d) Trost, B. M.; Xie, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6044-6045. (e) Trost, B. M.; Xie, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6231-6242.

Journées de l'École Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013

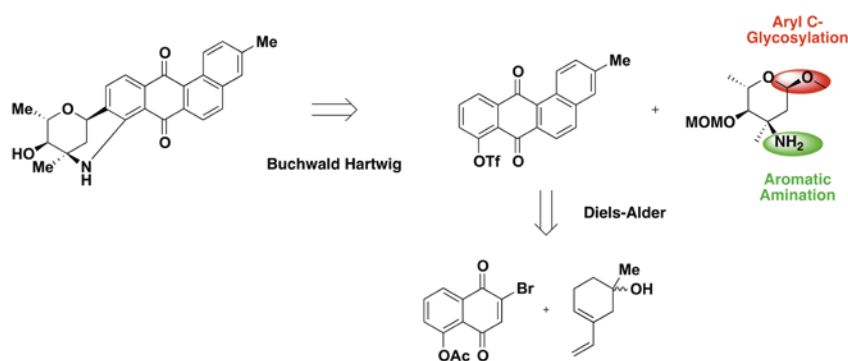
Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

Nom, prénom : Gomes Filipe E-mail : filipe.gomes@cnr.fr
 Adresse du laboratoire : ICSN, 1 av de la Terrasse, 91190 Gif sur Yvette
 Directeur de Thèse : Max Malacria
 Année universitaire de première inscription en thèse : 2012-2013

Type de communication souhaitée *: Affiche

SYNTHESIS AND STUDIES OF MARMYCIN A Tatiana Cañeque, Giovanni Maestri, Raphaël Rodriguez

Marmycin A is an angucycline class of antibiotics recently isolated from Streptomyces-related actinomycete.⁷ It is structurally unique in that it contains an angular polyaromatic scaffold, including an anthraquinone moiety and a fused sugar backbone containing a C-C and C-N junctions.⁸ Interestingly this natural product exhibits potent antiproliferative properties against a range of human cancer cell lines. It is noteworthy that the structure of Marmycin A is reminiscent of the anticancer compound doxorubicin suggesting that it may operate by similar mechanisms. Nevertheless, the fact that the sugar conformation is locked and that the amine is aromatic (free base at physiological pH) suggest that Marmycin A may be more selective than doxorubicin and is therefore an interesting candidate for cancer therapy. However, preparation of samples of Marmycin A is troublesome due to difficult isolation and growth of this strain of actinomycete.¹ This issue seriously limited throughput biological investigations which prompted us to initiate a research program to accomplish the first total synthesis of this small molecule. We seek to identify its putative biological target(s) and to decipher its cellular mode of action at the molecular level.



¹ Martin, G. D.A., Tan, L.T., Jensen, P.R., Dimayuga, R. E., Fairchild, C.R., Raventos-Suarez, C., Fenical, W. *J. Nat. Prod.* **2007**, *70*, 1406

¹ (a) Carreño, M.C., Urbano, A. *Synlett* **2005**, *1*, 1 (b) Mangel, N., Snider, B. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 4926 (c) Du, C.; Li, F.; Hu, W., Yao, Q., Zhang, A. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 8833

Journées de l'École Doctorale Chimie de Paris Sud
18 et 19 Septembre 2013
Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

Nom, prénom : Gouasmat, Alexandra E-mail : alexandra.gouasmat@u-psud.fr
 Adresse du laboratoire : Université Paris-Sud, I.C.M.M.O.
 Laboratoire de Synthèse de Biomolécules
 UMR CNRS 8182, 91405 Orsay, France

Directeur de Thèse : Jean-Marie Beau
 Année universitaire de première inscription en thèse : 2012

Type de communication souhaitée *: Affiche

SYNTHESIS OF NEW MYCOBACTERIAL SULFOGLYCOLIPID ANALOGUES

Yann Bourdreux

Sulfolipids are metabolites found in the cell wall of *Mycobacterium tuberculosis*, the bacteria responsible of tuberculosis. They were recently characterized and identified as new antigens able to control mycobacterial infection^[1] and appeared to be promising additive candidates for the development of a new and efficient vaccine.^[2] These metabolites are acylated and sulfated α,α -D-trehalose derivatives, esterified at C₂ by a palmitic acid and at C₃ by a chiral polydeoxypropionic chain. In order to evaluate the influence of the sulfated moiety of sulfolipids on the immune response, we focused on the synthesis of new analogues **1** (Figure 1).

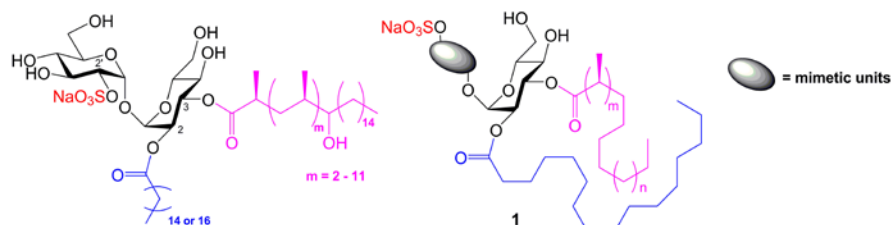
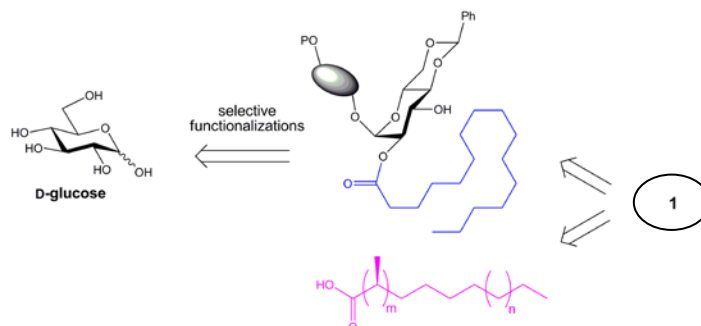


Figure 1: Example of natural and analogue mycobacterial sulfolipids

In this strategy, the *O*-sulfated glucose unit of the sulfolipid trehalose core was replaced by a mimetic unit. Acylated intermediates were prepared starting from D-glucose by selective functionalizations, including a tandem regioselective protection.^[3] The synthesis of analogues **1** will be presented, as well as an access to model chiral polydeoxypropionate acids (Figure 2).



Scheme 1: access to sulfolipid analogue 1

References:

- [1] M. Gilleron, S. Stenger, Z. Mazorra, F. Wittke, S. Mariotti, G. Böhmer, J. Prandi, L. Mori, G. Puzo, G. De Libero, *J. Exp. Med.* **2004**, *199*, 649-659.
 [2] J. Guiard, A. Collmann, M. Gilleron, L. Mori, G. De Libero, J. Prandi, G. Puzo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9734-9738.
 [3] (a) A. Français, D. Urban, J-M. Beau, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8662-8665. (b) Y. Bourdreux, A. Lemétais, D. Urban, J-M. Beau, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 2146-2148.

Journées de l'Ecole Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013

Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

Nom, prénom : Grison, Claire

E-mail : claire.grison@u-psud.fr

Adresse du laboratoire : LSOM – ICMMO 15 rue du Georges Clémenceau 91405 Orsay cedex

Directeur de Thèse : Pr. David J. Aitken

Année universitaire de première inscription en thèse : 2012

Type de communication souhaitée *: Affiche

APPROACHES TO NEW FOLDAMER MANIFOLDS BASED ON CYCLOBUTANE β -AMINO ACIDS: STUDIES ON β,γ -PEPTIDES

Sylvie Robin

Oligopeptides containing γ -amino acids are capable of adopting well-defined secondary structures whilst being resistant to proteolytic degradation, which make them of considerable interest as peptidomimetics. Several stable helical conformers are predicted for β,γ -peptides, including the 13-helix, which is a mime of Nature's α -helix.^[1] A mimetic of the α -helix is an attractive manifold for an inhibitor of protein-protein interactions.

The severe conformational restrictions imposed by the presence of a cyclobutane ring on a peptide backbone are expected to favour a limited number of secondary structures, and our group has developed an expedient synthetic access to all possible stereoisomers of 2-aminocyclobutanecarboxylic acid (ACBC) using a [2+2] photocycloaddition strategy.^[2]

In this contribution, we will present and discuss our studies on the appropriate synthetic approaches for obtaining β,γ -peptide sequences based on alternating GABA and ACBC residues. Structural studies of these peptides will be considered in solution: data will be presented for isotopic exchange experiments, and temperature and concentration coefficient determinations using NMR spectroscopy, as well as the evidence for intramolecular hydrogen bond formation using IR spectroscopy. The data will be interpreted in terms of local (8-membered ring) or longer distance (13-helix) foldamer propensity.

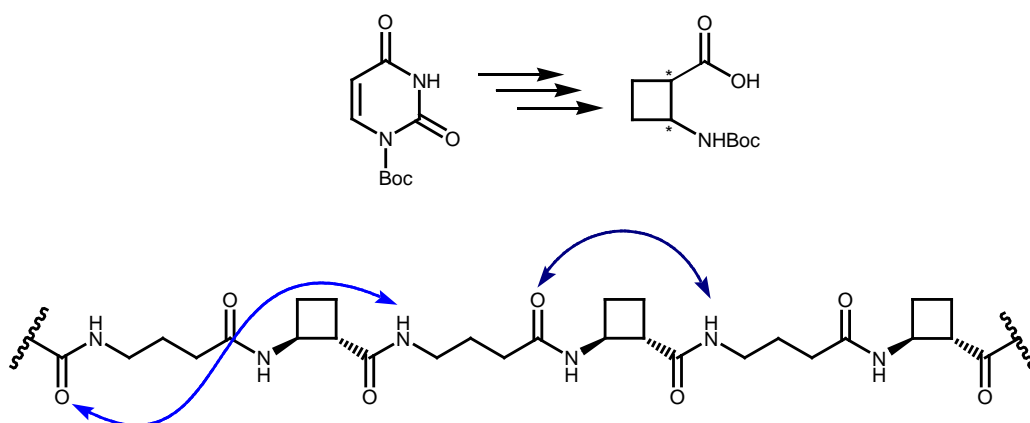


Figure. Cyclobutane aminoacid building block in β,γ -peptide

References:

- [1] a) C. Baldauf, R. Günther, H.-J. Hofmann, *Helv. Chim. Acta*, **2003**, *86*, 2573-2588. b) C. Baldauf, R. Günther, H.-J. Hofmann, *J. Org. Chem.*, **2006**, *71*(3), 1200-1208.
 [2] V. Declerck, D. J. Aitken, *Amino Acids*, **2011**, *41*(3), 587-595.

Journées de l'École Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013

Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

Nom, prénom : Hervann Florian

E-mail : florian.hervann@u-psud.fr

Adresse du laboratoire : LSOM – ICMMO, 15, rue Georges Clemenceau, 91405 Orsay cedex Directeur de Thèse : Pr. David Aiken

Année universitaire de première inscription en thèse : 2012

Type de communication souhaitée *: Affiche

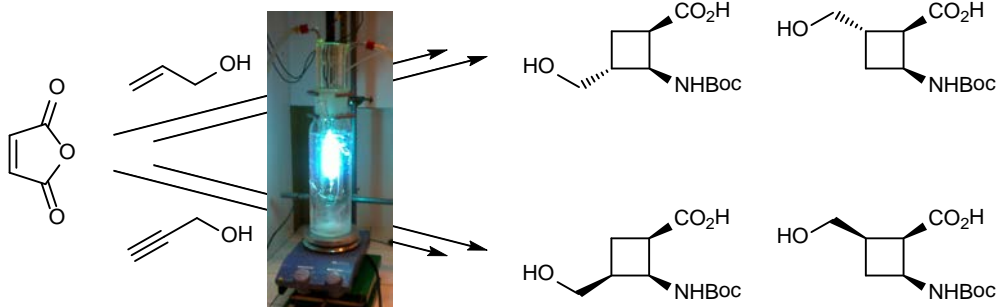
A PHOTOCHEMICAL APPROACH FOR THE SYNTHESIS OF HYDROXYMETHYL-SUBSTITUTED CYCLOBUTANE β -AMINO ACIDS

Florian HERNVANN, Gloria RASORE, Valérie DECLERCK, and David J. AITKEN

Peptide sequences which contain β -amino acids are of considerable interest as mimetics of both the structure and function of their natural α -peptide counterparts. Examples of biologically active peptides constructed wholly from β -amino acids or from combinations of α - and β -amino acids have been described recently, and encourage further work in the area.^[1]

Cyclic β -amino acids, in which both α and β carbon atoms are part of a ring system, are particularly useful building blocks for the construction of peptides with programmed conformational constraints. Our interest focuses on the synthesis and structural study of 4-membered ring β -amino acids. While the synthesis of the parent cyclobutane β -amino acid (ACBC) is now established,^[2] substituted ACBCs are more scarce. One approach to C1 and C2 (backbone) substituted derivatives has been evaluated in racemic form,^[3] but synthetic routes to C3 and C4 (peripherally) substituted ACBCs are significant by their absence.

In this presentation, we describe our successful efforts to develop a unified synthetic route to hydroxymethyl-substituted ACBCs. In a parallel with the known [2 + 2]-photocycloaddition reactivity of tetrahydrophtalic anhydride with functionalized alkenes,^[4] we now demonstrate the efficient [2 + 2]-photocycloaddition reactions of maleic anhydride with unsaturated alcohols to give polyfunctional cyclobutanes in a stereo-controlled manner, and the subsequent selective transformation of one carboxylate moiety into an amine, thus establishing a convenient access to the title β -amino acid core structures.



References:

- [1] M. I. Aguilar, A. W. Purcell, R. Devi, R. Lew, J. Rossjohn, A. I. Smith, P. Perlmutter, *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 2884-2890.
- [2] V. Declerck, D. J. Aitken, *Amino Acids* **2011**, *41*, 587-595.
- [3] C. Gauzy, B. Saby, E. Pereira, S. Faure, D. J. Aitken, *Synlett* **2006**, 1394-1398.
- [4] K. I. Booker-Milburn, J. K. Cowell, F. D. Jiménez, A. Sharpe, A. J. White, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 5875-5888.

Journées de l'Ecole Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013

Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

Nom, prénom : Houplin Justine E-mail : justine.houplin@u-psud.fr
 Adresse du laboratoire : ISMO – Batiment 351 – Université Paris Sud
 Directeur de Thèse : Anne Lafosse
 Année universitaire de première inscription en thèse : 2012-2013

Type de communication souhaitée *: ~~Orale avec affiche~~ — ~~Orale sans affiche~~ - Affiche

Structuration chimique de surface induite et contrôlée par impact d'électrons lents sur films moléculaires supportés

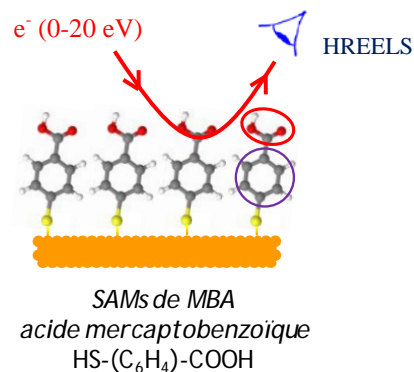
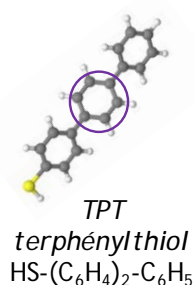
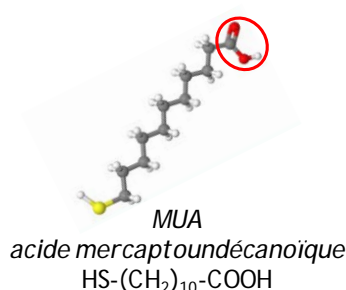
L. Amiaud, C. Dablemont, V. Humblot, C.-M. Pradier, R. Azria

L'élaboration sur une surface de motifs aux propriétés physico-chimiques choisies est un préalable à la construction de dispositifs à l'échelle moléculaire pour l'électronique et des capteurs biologiques et chimiques. Une piste prometteuse est d'utiliser des SAMs (monocouches moléculaires auto-assemblées) comme un canevas de fonctions chimiques organisées en surface, puis de localement modifier ces fonctions par irradiation électronique [1,2]. Les techniques courantes de lithographie sur SAMs [3] utilisent des faisceaux de particules de hautes énergies qui produisent des électrons secondaires de basse énergie (0-20 eV). De tels électrons induisent efficacement des modifications chimiques, même à des énergies inférieures à l'énergie d'excitation via le processus d'attachement électronique (AE) [4]. L'approche proposée est de tirer profit de la sélectivité des processus d'AE pour piloter ces transformations chimiques en contrôlant les mécanismes induits [5].

Les SAMs de MBA (acide mercaptobenzoïque) étudiées sont des thiols chimisorbés sur l'or qui comportent un espaceur aromatique et une fonction terminale acide carboxylique. Cette surface est sondée avant et après irradiation d'électrons lents par spectroscopie vibrationnelle (HREELS : High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy). Le choix de ce film moléculaire s'appuie sur des études précédentes menées par le groupe :

- des fonctions terminales acides (SAMs modèles de MUA) peuvent être modifiées sélectivement à 1 eV par AE [6]
- des espaceurs aromatiques (SAMs modèles de TPT) peuvent être modifiés à 6 eV par AE [7], suggérant la possibilité de stabiliser le film par cross-linking [2].

On s'attend alors à pouvoir modifier préférentiellement, soit la fonction terminale, soit l'espaceur aromatique des SAMs de MBA en choisissant l'énergie d'irradiation électronique.



[1] Schreiber et al., *J.Phys:Condens.Matter* 16 (2004) R881

[2] Turchanin et al., *Prog. Surf. Sci* 87 (2012) 108

[3] e.g. Utke et al., *JVST B* 26 (2008) 119; Eck et al., *Adv Mater.* 12 (2000) 805; Ballav et al., *Angew. Chem.* 47 (2008) 1421

[4] Review. Bald et al., *Int. J. Mass Spectrom.* 277 (2008) 4

[5] Lafosse et al., *Prog. Surf. Sci.* 84 (2009) 177

[6] Houplin et al, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 7220

[7] Amiaud et al, submitted to PCCP

Journées de l'École Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013

Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

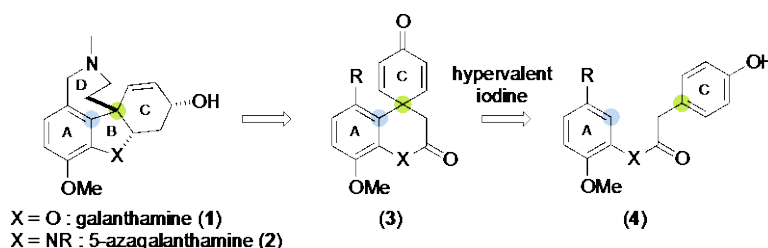
Nom, prénom : Hromjakova Tatiana E-mail : tatiana.hromjakova@cnsr.fr
 Adresse du laboratoire : Institut de Chimie des Substances Naturelles, CNRS, Bâtiment 27,
 1 Avenue de la Terrasse, 91198 Gif-sur-Yvette Cedex, France. LabEx LERMIT
 Directeur de Thèse : Guillou Catherine
 Année universitaire de première inscription en thèse : 2012/2013

Type de communication souhaitée *: Affiche

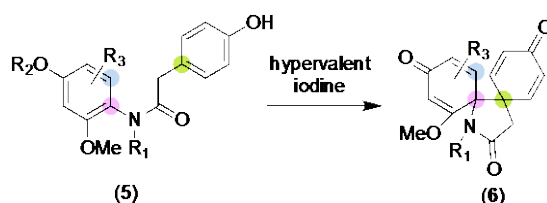
HYPERVALENT IODINE-MEDIATED OXIDATIVE CYCLISATION OF ANILIDES: SYNTHESIS OF 1,2-DISPIRODIENONES

Matt Rambla, Laurent Chabaud

Our laboratory is interested in the synthesis of biologically active alkaloids as galanthamine, used in the treatment of Alzheimer's disease. To study the structure-activity relationship, we proposed to synthesize 5-azagalanthamine **2** from the spirodienone **3**, that could be obtained from phenol **4** by hypervalent iodine mediated oxidative coupling.^[1]



We found that the oxidation of **5** did not afford the expected spirodienone **3** but the original 1,2-dispirodienone **6** resulting from a 5-exo cyclisation.



Intrigued by the structure of the 1,2-dispirodienones **6** and the unexpected reactivity of anilides **5** in this phenolic oxidation, we decided to study the scope of the reaction on a range of substituted anilides. Mechanistic study will also be presented.

References:

[1] a) V. V. Zhdankin, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 5299-5358. b) L. Pouységu, D. Deffieux, S. Quideau, *Tetrahedron* **2010**, *66*, 2235-2261.

Journées de l'École Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013

Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

Nom, prénom : Launez Rémy

E-mail : remy.launez@u-psud.fr

Adresse du laboratoire : ICMMO, UMR8182, bât 420, Université Paris Sud, 91405 Orsay Cedex

Directeur de Thèse : Isabelle Billault

Année universitaire de première inscription en thèse : 2012

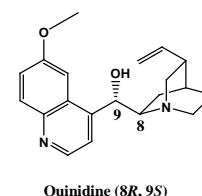
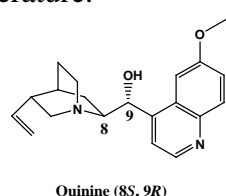
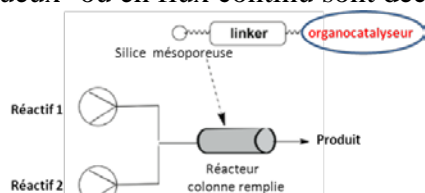
Type de communication souhaitée *: ~~Orale avec affiche~~ – ~~Orale sans affiche~~ - Affiche

Immobilisation d'un dérivé de la quinine sur un support de type silice en vue de son utilisation comme catalyseur en conditions de flux continu

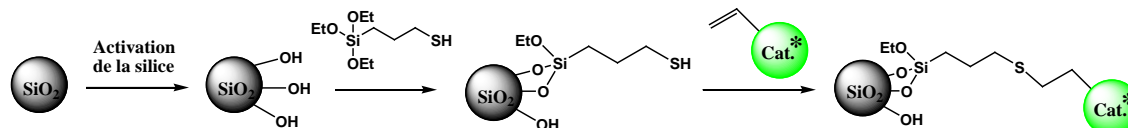
Rémy Launez, Isabelle Billault, Marie-Christine Scherrmann

Les procédés en flux continu sont très utilisés dans l'industrie en chimie et en biotechnologie pour des raisons de sécurité, leur flexibilité concernant le transfert d'échelle, leur robustesse et les possibilités d'automatisation qu'ils offrent. Tous ces avantages font des microréacteurs utilisés en flux continu (à l'échelle du laboratoire de recherche) un outil de choix pour développer de nouveaux procédés éco-compatibles, performants en synthèse et transférables à grande échelle pour de futures applications.¹

L'objectif du projet de cette thèse est d'élaborer un procédé couplant l'utilisation du flux continu et l'organocatalyse pour la préparation de motifs chiraux retrouvés dans des composés ayant des propriétés pharmacologiques à visée humaine et/ou vétérinaire. Pour être éco-compatible, le procédé favorisera l'économie d'atome, la catalyse et le recyclage. La diminution de l'utilisation de solvants organiques sera investie en privilégiant l'eau comme milieu réactionnel, un solvant non toxique et non inflammable. Dans un premier temps nous envisageons d'utiliser un réacteur de type colonne, rempli d'un support inorganique sur lequel sera greffé un catalyseur pour mettre en œuvre une catalyse en milieu hétérogène et favoriser ainsi le recyclage du catalyseur.² Parmi tous les organocatalyseurs développés, les alcaloïdes isolés de l'espèce végétale *Cinchona* (comme la quinine ou la quinidine) et leurs dérivés ont été très étudiés en milieu homogène,³ cependant très peu d'exemples de l'utilisation de ce type de catalyseur en milieu aqueux⁴ ou en flux continu sont décrits dans la littérature.⁵



La première étape du projet consiste à greffer le catalyseur sur un support inorganique mésoporeux à base de silice. Ce greffage est réalisé en deux étapes : fixation du lien possédant une fonction thiol puis immobilisation du catalyseur via une addition radicalaire thiol-ène.



Les résultats préliminaires concernant les différentes étapes nécessaires au greffage de l'organocatalyseur seront discutés en terme de conditions de réaction, mesure du taux de greffage et stabilité. Les premiers essais de catalyse en conditions de flux continu seront également présentés.

1. S. G. Newman and K. F. Jensen, *Green Chem.*, 2013, DOI: 10.1039/c3gc40374b

2. A. Puglisi, M. Benaglia* and V. Chiroli, *Green Chem.*, 2013, DOI: 10.1039/C3GC40195B.

3. E. M. O. Yeboah, S. O. Yeboah, G. S. Singh, *Tetrahedron*, 2011, 67, 1725-1762.

4. H. W. Moon, D. Y. Kim, *Tetrahedron Lett.*, 2010, 51, 2906-2908

5. X. Y. Mak, P. Laurino, P. H. Seeberger, *Beilstein J. Org. Chem.*, 2009, 5, N°19.

Journées de l'École Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013

Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

Nom, prénom : LU Yunyu

E-mail : yunyu.lu@u-psud.fr

Adresse du laboratoire : LG2M, ICMMO, Bât 420, 15 rue Georges Clémenceau, Université Paris-Sud, 91405 Orsay Cedex

Directeur de Thèse : BONNAFFE David

Année universitaire de première inscription en thèse : 2012-2013

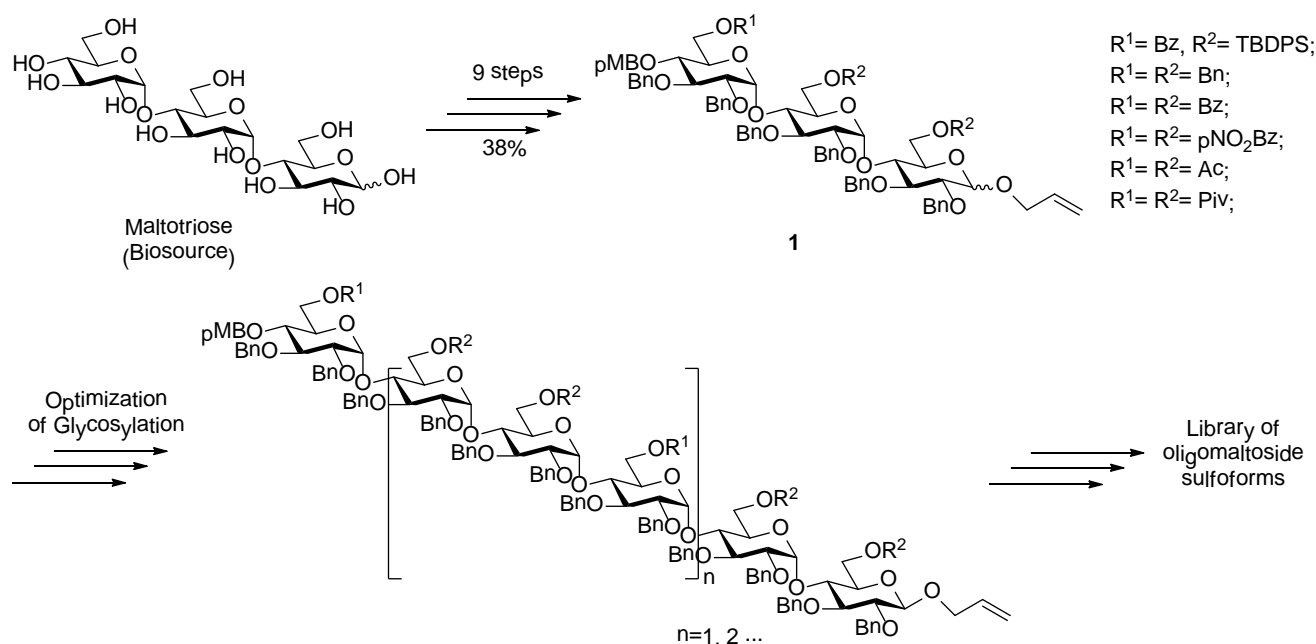
Type de communication souhaitée : Affiche

TOWARDS HS MIMETICS FROM BIOSOURCED MALTOTRIOSE

LU Yunyu, HU Zhaoyu

A previous work showed that, mCD4-HS₁₂, a synthetic glycoconjugate, in which a polyanionic HS dodecasaccharide (HS₁₂) was covalently bound to a peptide mimicking the CD4 receptor (mCD4) was able to fully block gp120 and displayed high activities against HIV virus.^[1] However, the synthesis of the HS₁₂ moiety is complex (around 50 steps). To facilitate further structure-activity relationship studies, our colleagues in Institut Pasteur (Paris) prepared mCD4-P3YSO3 in which a sulfated tridecapeptide replaced the HS₁₂ moiety. This new compound displayed even higher and broader anti-HIV activities, revealing the possibility to replace the HS₁₂ moiety by other polyanions.^[2]

In this regard, we have targeted the synthesis of a library of sulfated oligomaltosides from biosourced precursors. To this goal, we first synthesized an oligomerizable maltotriose building block **1** in nine steps with 38% global yield from maltotriose. Then, we derived trisaccharide building block **1** into glycosyl acceptor and donors bearing different protecting groups (TBDPS, Bn, Bz, pNO₂Bz, Ac, Piv) at C6 position. Glycosylation was afterwards studied using different solvents and conditions, in order to allow oligomerization with a full α - stereoselectivity and high yield. The best glycosylation conditions were applied for the preparation of nonasaccharides to get access to targeted sulfated oligomaltosides for further tests of their anti-HIV activities.



References:

[1] F. Baleux, L. Loureiro-Morais, Y. Hersant, P. Clayette, F. Arenzana-Seisdedos, D. Bonnaffé, H. Lortat-Jacob, *Nat. Chem. Biol.*, **2009**, *5*, 743-748.

[2] B. Janine Connell, F. Baleux, Y. M. Coic, P. Clayette, D. Bonnaffé, H. Lortat-Jacob, *Chem. Biol.*, **2012**, *19*, 131-139.

Journées de l'Ecole Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013

Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

Nom, prénom : MARIE Anne-Lise E-mail : anne-lise.marie@numericable.fr
Adresse du laboratoire : Faculté de Pharmacie, 5 rue J-B Clément 92290 Châtenay-Malabry
Directeur de Thèse : TAVERNA Myriam
Année universitaire de première inscription en thèse : 2012

Type de communication souhaitée : Affiche

Analysis of recombinant antithrombin by capillary electrophoresis

Nguyet Thuy Tran, Elsa Bianchini , Delphine Borgel, Sylvie Jorieux, Rémi Urbain

Antithrombin (AT) is a glycoprotein with a molecular mass of 58 kDa, which belongs to the serine protease family. AT is present in the human plasma at a concentration of approximately 0.15 g/L and is the most important physiological inhibitor of blood coagulation. Furthermore, AT has also remarkable anti-inflammatory properties. For clinical use, antithrombin can be either derived from human plasma or produced by genetic engineering. Besides its heterogeneity due to its glycosylation, AT is characterized by high conformational variations. Since biological activity and pharmacokinetics may be different from one form to another, it is of paramount importance to develop analytical methods allowing the detection and the quantification of the different forms of AT.

In our laboratory, we are studying a new generation of recombinant AT produced by LFB, a French company that markets therapeutic proteins. The aim of this work is to isolate AT variants with dissociated anticoagulant and anti-inflammatory effects, so as to use AT for treatment of severe sepsis at higher level without bleeding risk. For this purpose we have developed Capillary Zone Electrophoresis (CZE) methods to separate the various conformers and glycoforms of AT and quantify the ratio of latent to native forms. In order to evaluate the activity of the different AT variants through their affinity for heparin, an Affinity Capillary Electrophoresis (ACE) method has also been developed. This method, allowing the determination of binding constants between AT and heparin, has been adapted to the screening of 300 variants.

Journées de l'Ecole Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013

Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

Nom, prénom : MASOUD, Rawand E-mail : rawand.masoud@u-psud.fr
 Adresse du laboratoire : Laboratoire de chimie physique d'Orsay Bat 350
 Directeur de Thèse : BIZOUARN Tania
 Année universitaire de première inscription en thèse : 2012

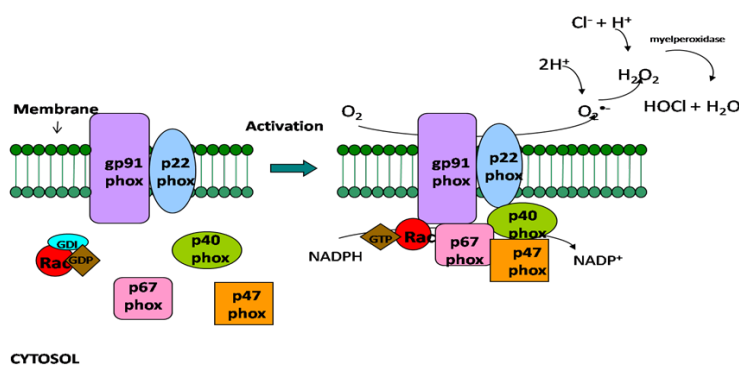
Type de communication souhaitée *: Affiche

Interaction of NADPH oxidase with cholesterol. A cell-free study

R.Masoud, L. Baciou, C. Houée Levin

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

NADPH-oxidase is an enzyme which, when activated, is the major source of non-mitochondrial reactive oxygen species. Its activity is finely regulated by cellular signalling events that trigger the translocation of the cytosolic subunits to its membrane partner (1).



It has been shown that membrane components are present in lipid rafts and cytosolic components are recruited to raft-associated subunits after activation and form the active complex (2). Moreover evidence exists that lipids constituting the membrane have a role in the control of NADPH Oxidase activity (3).

We aim at understanding the effect of cholesterol on the activation process of NADPH oxidase in a cell-free system. We have solved the problem of introduction of cholesterol in the mixture. Thus we show that cholesterol alone could not be used as an activator of the NADPH oxidase cell free system in comparison with the efficient activator cis Arachidonic acid. At low concentration, cholesterol lowers the activity but at high concentration, cholesterol decreases the stimulation effect of AA on NADPH oxidase activation. Our preliminary results indicate that cholesterol has a comparable effect on both membrane fraction and Trimer.

References:

- [1] Babior B.M: NADPH oxidase, *Curr. Opin. Immunol.* 16: 42–47, 2004.
- [2] Shao D, Segal AW and Dekker LV: Lipid rafts determine efficiency of NADPH oxidase activation in neutrophils. *FEBS Lett* 550: 101-106, 2003.
- [3] Han W, Li H, Villar VA, Pascua AM, Dajani MI, Wang X, Natarajan A, Quinn MT, Felder RA, Jose PA and Yu P: Lipid rafts keep NADPH oxidase in the inactive state in human renal proximal tubule cells. *Hypertension* 51: 481-487, 2008.

Journées de l'Ecole Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013

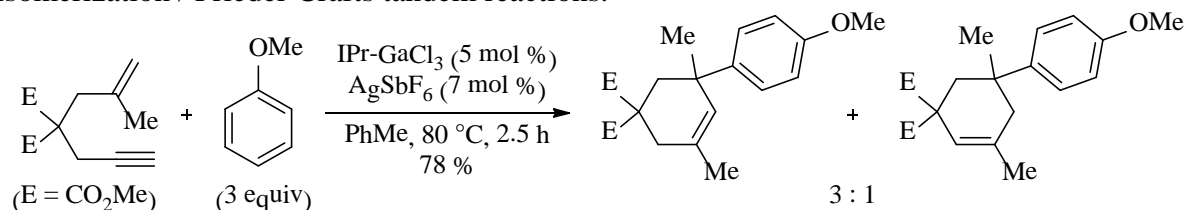
Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

Nom, prénom : MICHELET Bastien E-mail : bastien.michelet@u-psud.fr
 Adresse du laboratoire : Université Paris-Sud Bât 420 ICMMO-LCM
 Directeur de Thèse : Vincent GANDON
 Année universitaire de première inscription en thèse : 2012-2013

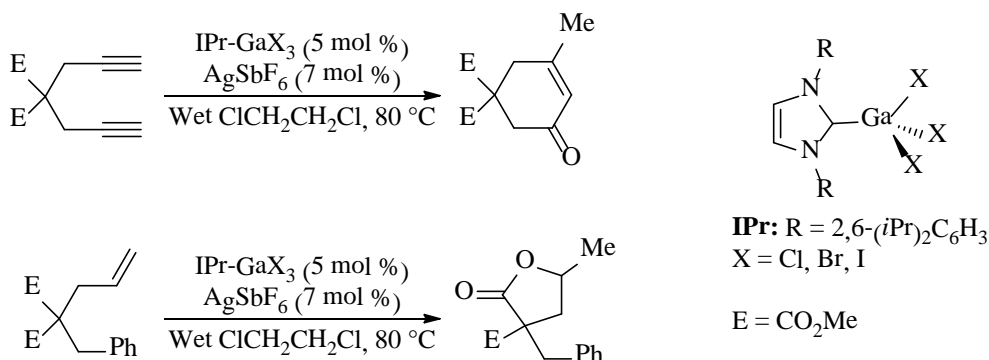
Type de communication souhaitée : Affiche

CASCADE REACTIONS CATALYZED BY CATIONIC NHC-GALLIUM(III) HALIDE COMPLEXES

Gallium(III) halides are exquisite Lewis acids which are used as catalysts in a variety of reactions. Softer than aluminum(III) halides, but harder than indium(III) halides, these species are strong oxo-, thio- or azaphilic σ -Lewis acids, yet they are also able to activate π -bonds.^[1] The carbophilicity of gallium(III) has been revealed through a few cycloisomerization reactions involving allenes, enynes, arenynes, as well as intermolecular dihydroarylation of alkynes.^[2] In spite of their capabilities and relative low price, gallium(III) halides are not widely used in synthesis as catalyst because of their hygroscopic nature. Nevertheless, well-defined and moisture-stable NHC-GaX₃ were developed^[3] and used with a silver salt to generate the corresponding cationic species which catalyze one-pot cycloisomerization / Friedel-Crafts tandem reactions.^[4]



Recently, we discovered that NHC-GaX₃ species can be used in the presence of water. They proved to be efficient catalysts in hydrative cyclizations, lactonizations and hydration of alkynes.



[1] (a) Y. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 7817-7831; (b) M. Yamagushi, Y. Nishimura, *Chem. Commun.* **2008**, 35-48. [2] For representative examples of Ga-catalyzed cycloisomerization, see: (a) H. Inoue, N. Chatani, S. Murai, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 1414-1417; (b) N. Chatani, H. Inoue, T. Kotsuma, S. Murai, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 10294-10295. [3] N. Marion, E. C. Escudero-Adán, J. Benet-Buchholz, E. D. Stevens, L. Fensterbank, M. Malacria, S. P. Nolan, *Organometallics* **2007**, 26, 3256-3259. [4] (a) S. Tang, J. Monot, A. El-Hellani, B. Michelet, R. Guillot, C. Bour, V. Gandon, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 10239-10243; (b) H-J. Li, R. Guillot, V. Gandon, *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 8435-8449.

Journées de l'Ecole Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013

Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

Nom, prénom : MOREL Elodie

E-mail : elodie.morel@curie.fr

Adresse du laboratoire : UMR176, Institut Curie, Bât.110, Centre Universitaire Paris Sud, 91405 ORSAY

Directeur de Thèse : Marie-Paule TEULADE-FICHOU

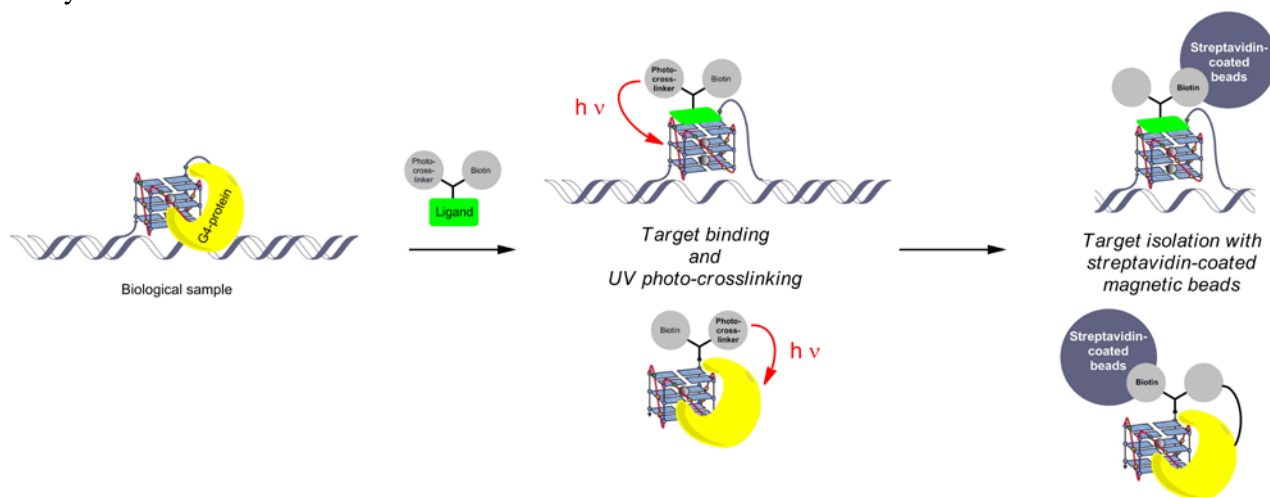
Année universitaire de première inscription en thèse : 2012

Type de communication souhaitée * : ~~Orale avec affiche~~ – ~~Orale sans affiche~~ - Affiche

Sondes trifonctionnelles pour la capture de G-quadruplexes et des protéines associées

Les séquences d'acides nucléiques riches en guanines peuvent former des structures secondaires appelées G-quadruplexes. Ces structures se forment lorsque plusieurs couches de quatre guanines sont maintenues par un appariement de type Hoogsteen et par des cations métalliques (K^+ ou Na^+). Malgré de nombreuses études, les preuves de présence de structures quadruplexes *in vivo* restent indirectes^{1,2}. La conception de sondes trifonctionnelles, sélectives de G-quadruplexes et capables de piéger leurs interactions avec des biomolécules, permettrait une meilleure compréhension du rôle de ces structures de l'ADN.

Le projet repose sur la conception de nouveaux outils permettant la capture de G-quadruplexes en interaction à la fois avec des ligands endogènes (protéines) et des ligands exogènes (petites molécules de synthèse). Nous souhaitons synthétiser un agent de capture trifonctionnel utilisable en cellule ou sur des extraits cellulaires. Le motif tolylterpyridine coordonné par un métal (Pt, Pd ou Cu) est un très bon ligand de G-quadruplexe^{3,4}. En associant ce ligand à un groupement photoactivable (phenylazoture, benzophenone par exemple) et à une fonction permettant l'extraction facile d'un milieu biologique complexe (couple biotine-streptavidine par exemple), le composé trifonctionnel obtenu pourra former un adduit covalent, après irradiation, avec un acide nucléique proche ou avec une biomolécule en interaction avec le G4 et permettre l'analyse de la cible.



Ces outils originaux permettront de mieux comprendre les interactions ADN/protéines, de localiser des séquences G-quadruplexes et à terme de définir de nouvelles cibles thérapeutiques.

1. Lipps, H.J. ; Rhodes, D. *Trends Cell Biol.* **2009**, *19*, 414–422.

2. Biffi, G. ; Tannahill, D. ; McCafferty, J. ; Balasubramanian, S. *Nature Chemistry* **2013**, *5*, 182-186.

3. Largy, E.; Hamon, F.; Rosu, F.; Gabelica, V.; De Pauw, E.; Guedin, A.; Mergny, J.; Teulade-Fichou, M. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 13274-13283.

4. Bertrand, H. ; Monchaud D. ; De Cian, A. ; Mergny, J-L. ; Teulade-Fichou, M-P. *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 2555-2559.

Journées de l'Ecole Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013

Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

Nom, prénom : Narbonne, Vanessa E-mail : vanessa.narbonne@cnr.fr
 Adresse du laboratoire : 1 avenue de la terrasse, Gif-sur-Yvette, bâtiment 27
 Directeur de Thèse : Max Malacria
 Année universitaire de première inscription en thèse : 2012

Type de communication souhaitée : Affiche

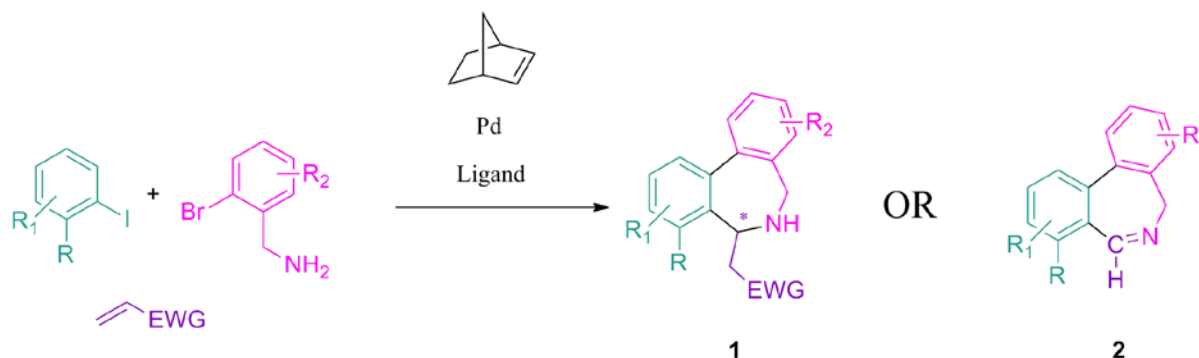
Novel catalytic methods for the synthesis of complex polycyclic scaffolds

Vanessa Narbonne, Giovanni Maestri

We are developing a catalytic synthesis of dibenzo[*c,e*]azepine (Scheme 1). These molecules have been successfully employed as ligands¹ for transition metals as well as organocatalysts² in enantioselective reactions. Furthermore, their core could be found in anti cancer drugs as cholchicinoids³.

We previously developed a methodology to access phenanthridine⁴ by a final intramolecular Buchwald/Hartwig *N*-arylation ring closure. We reasoned that by delaying this reactivity we could efficiently induce a sequential Heck coupling/aza-Michael reaction to construct the desired dibenzo[*c,e*]azepines.

Our protecting group-free strategy allows the access of a wide panel of structures from readily available substrates. By tuning reaction conditions, either product 1 or 2 could be selectively obtained in good yields.



Scheme 1

References:

- ¹ Axet, M., R., Amoroso, F., Bottari, G., D'amora, A., Zangrando, E., Faraone, F., Drommi, D., Saporita, M., Carfagna, C., Natanti, P., Seraglia, R., Milani, B. *Organometallics* **2009**, *28*, 4464.
- ² (a) Page, P., C., B., Bartlett, C., J., Chan, Y., Day, D., Parker, P., Buckley, B., R., Rassias, G., A., Slawin, A., M., Z., Allin, S., M., Lacour, J., Pinto, A. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 6128. (b) Wang, L., Shirakawa, S., Maruoka, K. *Ang. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5327.
- ³ Jordan, M., A., Wilson, L. *Nat. Rev. Cancer* **2004**, *4*, 253.
- ⁴ Maestri, G., Larraufie, M.-H., Derat, E., Ollivier, C., Fensterbank, L., Lacôte, E., Malacria, M. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 5692.

Journées de l'École Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013

Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

Nom, prénom : Rambla, Matt

E-mail : matt.rambla@cnr.fr

Adresse du laboratoire : ICSN- CNRS, avenue de la terrasse 91198 Gif sur Yvette cedex

Directeur de Thèse : Catherine Guillou

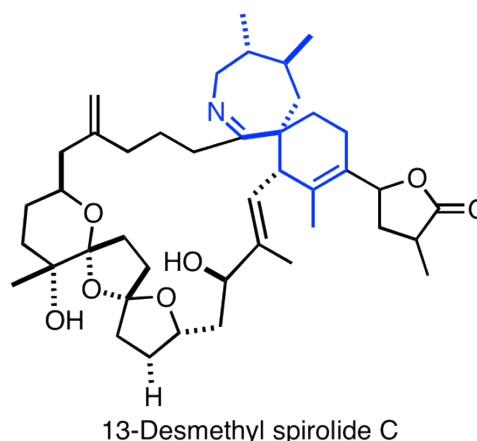
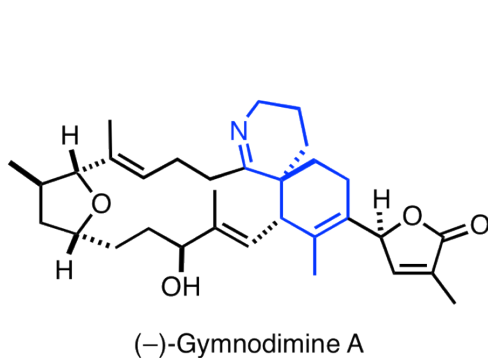
Année universitaire de première inscription en thèse : 2012/2013

Type de communication souhaitée *: Affiche

STUDIES TOWARD THE SYNTHESIS OF GYMNODIMINE A AND 13-DESMETHYL SPIROLIDE C SPIROIMINE CORE

Matt Rambla, Leslie Duroure, Laurent Chabaud

Gymnodimine A (GYM A) and 13-desmethyl spirolide C (SPX C) belong to a class of complex and powerful marine phycotoxins, produced in small amount by microorganisms.¹ These toxins are then transferred and concentrated into shellfishes to finally end up into fishes and humans, causing intoxication due to consumption of contaminated seafood. Recently, it was shown that GYM A and SPX C are potent antagonists of nicotinic acetylcholine receptors (nAChRs) with limited selectivity toward a subtype of nAChRs.²



During the course of our study on the synthesis of GYM A and SPX C, we developed two original approaches to create the quaternary center of the spiroimine, the presumed pharmacophore of these toxins. The first method employs an asymmetric allylic allylation (Tsuji-Trost reaction), whereas the second one is based on a palladium-catalyzed asymmetric decarboxylative allylation. Further functionalizations of the allyl moiety allowed us to obtain simplified spiroimines which have been evaluated on nAChRs.³ The results revealed that the synthetic spiroimines are antagonists of nAChRs, and support the hypothesis that the spiroimine core is the, or one of, the main pharmacophore(s) for this family of phycotoxins.

References:

[¹] L. Mackenzie, *Seafood New Zealand* **1994**, *2*, 47-50.

[²] Y. Bourne, Z. Radic, R. Araoz, T. Talley, E. Benoit, D. Servent, P. Taylor, J. Molgó, P. Marchot, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2010**, *107*, 6076-6081.

[³] L. Duroure, T. Jousseume, R. Aráoz, E. Barre, P. Retailleau, L. Chabaud, J. Molgó, C. Guillou, *Org. BioMol. Chem.* **2011**, 8112-8118.

Journées de l'Ecole Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013

Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

Nom, prénom : ROUX Yoann

E-mail : yoann.roux@u-psud.fr

Adresse du laboratoire : ^aInstitut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay (ICMMO), LCBB, Université Paris-Sud, Orsay.

Directeur de Thèse : Jean-pierre MAHY

Année universitaire de première inscription en thèse : 2012/2013

Type de communication souhaitée : Affiche

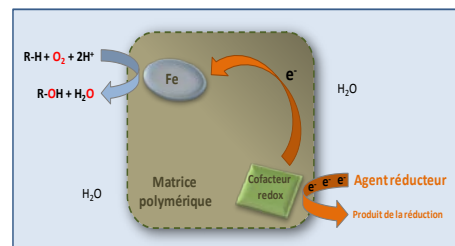
Développement de Catalyseurs d'Oxydations Bio-inspirés Macromoléculaires.

Yoann Roux^a, Régis Guillot^a, Frédéric Avenier^a

Dans le contexte socio-économique actuel d'un respect accru de l'environnement, de nombreuses stratégies se mettent en place pour le développement d'une chimie éco-compatible. L'une des stratégies les plus attrayantes est la chimie bio-inspirée. En effet la nature a créé de nombreuses enzymes capables de réaliser des réactions d'oxydations, telles que les oxydases, les peroxydases, les dioxygénases et les monooxygénases à fer (méthane monooxygénase (MMO), cytochrome P450). Cette dernière famille d'enzymes est un des modèles les plus attractifs en termes d'oxydation de liaisons C-H de haute énergie. A ce jour, et ce malgré de nombreuses recherches sur ces différentes monooxygénases, très peu d'exemples de complexes utilisant directement l'oxygène de l'air pour oxyder une liaison C-H ont été publiés, la plupart étant développés dans des solvants organiques. De plus, aucun de ces complexes ne peut être utilisé dans un cycle catalytique à cause de l'absence d'une source renouvelable d'électrons et de protons. Le projet que nous venons d'initier, s'articule autour de la synthèse d'enzymes artificielles et leur étude en catalyse d'oxydation. Ces entités catalytiques vont être composées d'une part, d'un site actif catalytique qui sera soit un complexe non-héminique (mono et binucléaire) de fer, soit une porphyrine, et d'autre part, d'un cofacteur redox de type flavinique ou un complexe de ruthénium photoactivable capable, une fois excité, de réduire le fer(III) en fer(II). Le site actif catalytique et le cofacteur redox seront maintenus à proximité au sein d'un polymère de type polyéthylèneimine modifié, constituant ainsi une véritable enzyme synthétique. Le but final est de réussir l'oxydation de substrat de type alcènes et alcanes, dans l'eau et avec le dioxygène de l'air comme seul oxydant.

Ci-contre le concept général de notre projet d'enzyme artificielle est représenté schématiquement : le cofacteur redox transfère un électron au site actif catalytique (ici complexe de fer) qui sert de catalyseur pour la réaction d'oxydation. Le fer sera ainsi réduit à l'état fer(II) et pourra potentiellement réagir avec le dioxygène de l'air pour permettre l'oxydation du substrat. Toutefois, pour réaliser un cycle catalytique, l'espèce fer(II) devra être régénérée par un agent réducteur, qui amènera les électrons nécessaires au cofacteur redox. Les deux cofacteurs sont maintenus à proximité par interaction avec une matrice polymérique; l'ensemble étant soluble dans l'eau.

Actuellement, les premières étapes de la preuve de concept ont d'ores et déjà été réalisées : un complexe mononucléaire de fer ainsi qu'un complexe de cuivre, portant tous les deux une fonction guanidinium ont été synthétisés et caractérisés par diffraction au rayon X et UV-visible. Un polymère de type polyéthylèneimine portant des fonctions carboxylates, a été préparé par substitution nucléophile d'un composé bromé, par les amines du polymère. Un test basé sur la diminution d'absorbance du complexe de cuivre, permettant de vérifier la facilité de l'incorporation du site actif catalytique au sein de la matrice polymérique via des liaisons non covalentes a été mis au point. Les étapes ultérieures consisteront à synthétiser de nouveaux complexes de fer tels que des porphyrines, à réaliser l'incorporation des cofacteurs redox dans le polymère modifié, à étudier le comportement des complexes de fer en catalyse d'oxydation avec H₂O₂, puis à les incorporer dans le polymère, dans le but d'utiliser directement le dioxygène.



Journées de l'Ecole Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013

Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

Nom, prénom : Sourice Julien E-mail : julien.sourice@cea.fr
 Adresse du laboratoire : 91191 CEA Saclay bâtiment 522 DSM/IRAMIS/SPAM/FLP
 Directeur de Thèse : Cécile Reynaud
 Année universitaire de première inscription en thèse : 2012

Type de communication souhaitée : Affiche

Synthèse de nanoparticules de silicium enrobées de carbone par pyrolyse laser à double étage : application aux batteries lithium-ion

Julien Sourice, Axelle Quinsac, Yann Leconte, Olivier Sublemontier, Dominique Porterat, Willy Porcher, Séverine Jouanneau, Nathalie Herlin-Boime.

Les systèmes de stockage de l'énergie figurent parmi les composants clés des équipements portables modernes et des véhicules électriques et hybrides. Malgré les avancées spectaculaires effectuées ces dix dernières années dans ce domaine ¹, de nouveaux systèmes plus performants doivent être développés afin de répondre à un besoin en très net croissance. Nous nous intéressons ici à la technologie lithium-ion qui s'est largement imposée parmi l'ensemble des solutions disponibles grâce à sa haute densité énergétique, un design flexible et une durée de vie élevée.

Dans ce cadre, le silicium est un composé d'insertion idéal du lithium car il possède une capacité spécifique théorique élevée (10 fois plus élevée que celle du carbone graphite, le matériau d'anode commercial actuel) ². Cependant l'importante expansion volumique résultant des alliages Li_xSi_y limite fortement la cyclabilité des batteries à base d'anode au silicium ^{3,4}. Le groupe Edifices Nanométriques a mis au point une technique de synthèse de nanoparticules de silicium enrobées de carbone en une seule étape, par pyrolyse laser double étage. L'aspect nanométrique des particules et la coquille de carbone perméable au lithium limite l'expansion volumique et engendre une augmentation significative de la cyclabilité du matériau. Cette technique de synthèse particulièrement flexible offre un contrôle sur la taille et la cristallinité du cœur et de la coquille de la nanoparticule.



Figure 1 : Cliché et schéma de fonctionnement du réacteur de pyrolyse laser double étage

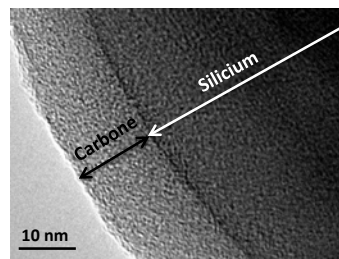


Figure 2 : Cliché MET d'une nanoparticule de silicium enrobée de carbone

- (1) : Y.P. Wu, E. Rahm, R. Holze, *Journal of Power Sources* 114 (2003) 228
 (2) : Uday Kasavajula, Chunsheng Wang, A. John Appleby, *Journal of Power Sources* 163 (2007) 1003
 (3) : Yu He, Xiqian Yu, Geng Li, Rui Wang, Hong Li, *Journal of Power Sources* 216 (2012) 131
 (4) : Bruno Scrosati, Jusef Hassounab, Yang-Kook Sun, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 328

Journées de l'École Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013

Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

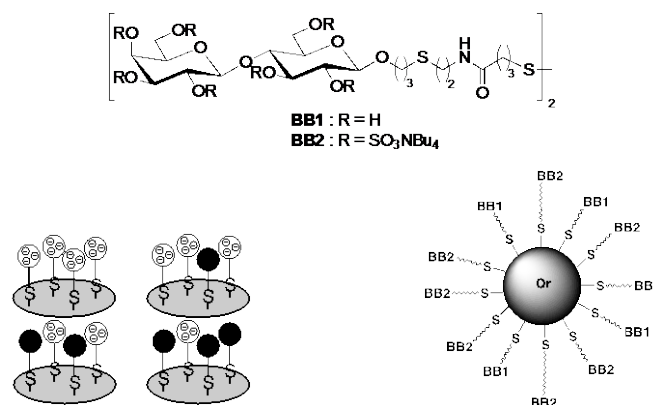
Nom, prénom : TANG Lu E-mail : lu.tang@u-psud.fr
 Adresse du laboratoire : eG2M, ICMMO (UMR8182) -LabEx LERMIT- Bât 420, Université Paris-Sud,
 15, rue Georges Clemenceau, 91450, Orsay Cedex.
 Directeur de Thèse : Christine Le-Narvor
 Année universitaire de première inscription en thèse : 2012-2013
 Type de communication souhaitée *: Affiche

SELF ASSEMBLED 2D AND 3D COMBINATORIAL SURFACES TO MIMIC HEPARAN SULFATE BIOLOGICAL ACTIVITIES

D. Bonnaffé, Y. Hou-Broutin, M. Genua, A. Buhot, H. Lortat-Jacob, T. Livache

Heparan sulfate (HS) is a linear sulfated polysaccharide displaying a high degree of molecular diversity. HS chains interact and regulate the activity of numerous proteins (HSBPs) as growth factors or chemokines. In order to elucidate the structural determinants allowing tight and specific binding of an HS fragment to an HSBP of therapeutic interest, total synthesis proved to be an invaluable tool.^[1] However, HS fragment synthesis is notoriously difficult and the synthesis of mimetics brought interesting breakthrough for future therapeutics.^[2]

We will show that combinatorial receptors (coR) obtained by self assembly of different combinations of disaccharides building blocks BB1 and BB2 on either flat (2D gold layer of a SPR imaging prism)^[3] or spherical (3D gold nanoparticles) surfaces displayed composition dependent interactions with HSBPs such as isoforms of the chemokine CXCL12 or IFN γ



Schema 1: BB1 (uncharged), BB2 (fully sulfated) and modified gold surface

References:

- [1]. M. Petitou, C. A. A. van Boeckel, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 3118. F. Baleux, L. Loureiro-Morais, Y. Hersant, P. Clayette, F. Arenzana-Seisdedos, D. Bonnaffé, H. Lortat-Jacob. *Nature Chemical Biology* **2009**, *5*, 743-748. D. Bonnaffé. *C. R. Chimie*, **2011**, *14*, 29-73.
- [2]. A. Lubineau, H. Lortat-Jacob, O. Gavard, S. Sarrazin, D. Bonnaffé, *Chem. Eur.J.* **2004**, *10*, 4265-4282. Connell, B. J.; Baleux, F.; Coïc, Y-M.; Clayette, P.; Bonnaffé, D.; Lortat-Jacob, H. *Chemistry and Biology*, **2012**, *19*, 131-139.
- [3]. Y. Hou, M. Genua, D. T. Batista, R. Calemczuk, A. Buhot, P. Fornarelli, J. Koubachi, D. Bonnaffé, E. Saesen, C. Laguri, H. Lortat-Jacob, T. Livache, *Angew. Chem.Int. Ed.* **2012**, *124*, 10540-10544.

Journées de l'Ecole Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013

Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

Nom, prénom : TOMAKINIAN Terry E-mail : terry.tomakinian@u-psud.fr
 Adresse du laboratoire : LPSN, Bât 410, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay
 Directeur de Thèse : Pr. Cyrille KOUKLOVSKY
 Année universitaire de première inscription en thèse : 2012

Type de communication souhaitée *: Orale avec affiche – Orale sans affiche - **Affiche**

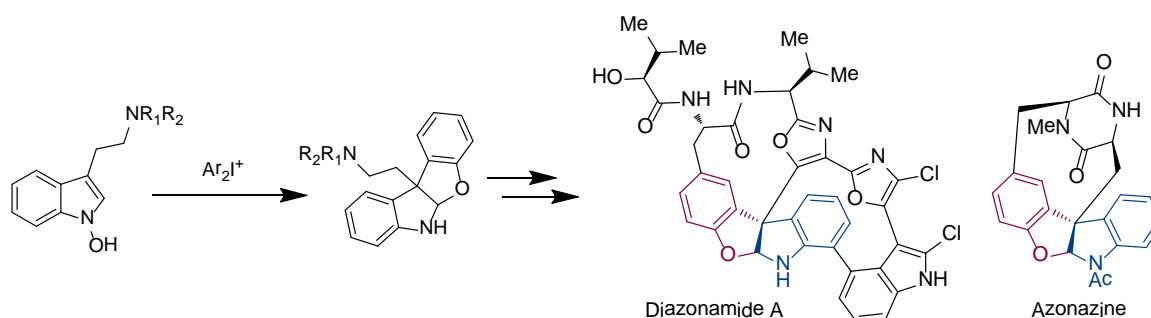
NOUVELLE STRATEGIE VERS LA SYNTHÈSE DE BENZOFUROINDOLINES A PARTIR DE N-HYDROXYINDOLES

Terry TOMAKINIAN, Guillaume VINCENT

Les *N*-hydroxyindoles restent une classe assez peu explorée de la famille des indoles et possèdent des propriétés très intéressantes dans le domaine biologique^[9]. Ils peuvent être utilisés pour lutter contre le cancer^[10] ou dans la synthèse d'unités structurales de molécules complexes telles que les benzofuroindolines. Cette dernière classe possède un squelette tétracyclique qui est présent dans de nombreux composés naturels tels que l'Azonazine ou la Diazonamide A.

Dans cette classe de composés, la Diazonamide A possède des propriétés très intéressantes au niveau médicinal ce qui explique l'attrait des chercheurs pour sa synthèse et sa renommée. En effet, elle aurait pour rôle d'empoisonner le fuseau mitotique par un unique mode d'action ce qui conduirait à l'arrêt de la division cellulaire^[11].

Notre stratégie se focalise sur la réaction de *N*-hydroxyindoles avec une source d'aryl afin de créer des systèmes tétracycliques en 1 étape.



⁽⁶⁾Somei, M. *Adv. Heterocycl. Chem.*, **2002**, 82, 101–155.

⁽⁷⁾Granchi, C. *J. Med. Chem.*, **2011**, 54 (6), 1599–1612.

⁽⁸⁾Williams, N. S., Harran, P.G., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **2007**, 104, 2074–2079

Journées de l'École Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013

Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

Nom, prénom : TRANNOY Virgile E-mail : virgile.trannoy@u-psud.fr

Adresse du laboratoire : 11, rue Georges Clemenceau 91405 Orsay cedex Bâtiment 420

Directeur de Thèse : BLEUZEN Anne

Année universitaire de première inscription en thèse : 2012

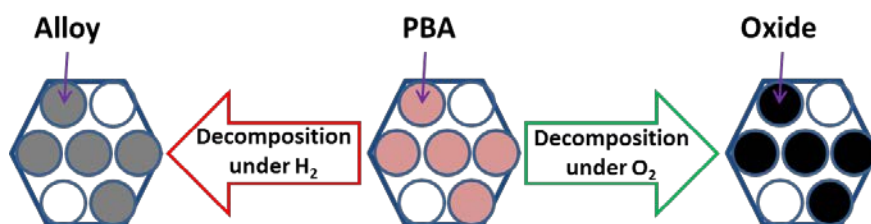
Type de communication souhaitée *: Affiche

Using well-defined PBA confined into mesoporous silica monoliths as precursors of oxides and alloys

Virgile TRANNOY, Giulia FORNASIERI, Anne BLEUZEN

Research on smaller and more powerful devices for data storage involves the design of new materials at the nanoscale. Our aim is to develop magnetic nanoparticles with high magnetic anisotropy (oxides or alloys) localized in well-organized nanocraters of a non-magnetic thin film.^[1, 2] Prussian blue analogues (PBA) were chosen as precursors of the magnetic particles owing to their particularly well-defined structure and chemical composition combined to their versatile chemistry. By tuning PBA chemistry, it should be possible to tune the chemical composition, the structure and therefore the magnetic properties of the derived oxides and alloys. As the physical properties of the functional objects also depend on their size and shape, the control of these parameters and the study of their effect on the properties are a prerequisite for future applications. As the small amount of matter forming the films hinders the study of the magnetic properties, we turned in a first step towards mesoporous silica monoliths as hard template for the nanoparticles. PBA particles were thus confined into the porosity of mesoporous silica matrices.^[3, 4] The thermal treatment under controlled atmospheres allows the transformation of PBA into oxides or alloys (scheme 1).^[5, 6]

Here we present our first results on the thermal treatment of $\text{Co}_4[\text{Co}(\text{CN})]_{2.7}$ PBA under oxidizing atmosphere confined into 2D-hexagonal mesoporous silica compared to free PBA nanoparticles. Well-crystallized Co_3O_4 spinel structures are thus obtained. The thermal behavior and the magnetic properties of the nanoparticles strongly depend on confinement and size effects.



Scheme 1: Thermal treatments on PBA confined in hexagonal mesoporous silica monoliths.

- [1] S. Lepoutre et al., Adv. Mater., **2010**, 22, 3992
- [2] J. Allouche et al., J. Sol-Gel Sci. Technol., **2010**, 53, 551
- [3] G. Fornasieri et al., Chem. Commun., **2010**, 46, 8061
- [4] P. Durand et al., J. Mater. Chem., **2010**, 20, 9348
- [5] M. Yamada et al., Chem. Commun., **2005**, 4851
- [6] R. Zboril et al., Crystal growth & design, **2004**, 4, 377

Journées de l'Ecole Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013

Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

Nom, prénom : TREHOUX Alexandre E-mail : alexandre.trehoux@gmail.com
Adresse du laboratoire : LCBB, ICMMO, Bat 420, rue du Doyen Poitou, 91400 ORSAY
Directeur de Thèse : MAHY Jean-Pierre
Année universitaire de première inscription en thèse : 2012 - 2013

Type de communication souhaitée *: Affiche

Complexes binucléaires de fer et intermédiaires peroxy : influence de la seconde sphère de coordination et catalyse d'oxydation

Alexandre TREHOUX, Régis GUILLOT, Frédéric AVENIER

Les monooxygénases à fer sont des enzymes capables d'activer le dioxygène de l'air pour catalyser l'oxydation sélective d'alcanes en alcools.¹⁻³ La méthane monooxygénase est notamment capable d'oxyder le méthane en méthanol grâce à son site actif binucléaire à fer.² Ainsi, de nombreux complexes binucléaires à fer ont été synthétisés pour reproduire cette activité catalytique dans le but de développer de nouveaux procédés industriels éco-compatibles.⁴

Notre projet consiste à étudier l'effet de la seconde sphère de coordination des complexes binucléaires de fer sur la stabilité/réactivité des intermédiaires peroxy, et plus précisément, la façon dont le microenvironnement du centre métallique influence la formation et la stabilité/réactivité d'espèces peroxy, qui jouent un rôle important dans l'activation réductrice du dioxygène.

De ce fait, nous étudions des complexes binucléaires de fer portant des ligands pyridiniques substitués par des groupements électro-donneurs, montrant un effet de déstabilisation important sur les espèces peroxy. Nous étudions également des complexes binucléaires de fer substitués par des ligands portant des groupements électro-attracteurs, ainsi que des groupements qui peuvent induire des liaisons hydrogène avec ces intermédiaires peroxy.

Enfin, nous étudions les propriétés de catalyse d'oxydation de ces complexes, vis-à-vis de réactions d'oxydation à haute valeur ajoutée, telle que la coupure oxydante de double liaisons carbone-carbone, l'abstraction d'hydrogène et l'oxydation sélective des sulfures. Par exemple, nous avons observé une oxydation efficace du dibenzothiphène par le peroxyde d'hydrogène, en présence de complexes bis fer(III), en quelques minutes à température ambiante.

1. Meunier, B.; de Visser, S. P.; Shaik, S. *Chemical Reviews* 2004, 104, 3947-3980.

2. Merckx, M.; Kopp, D. A.; Sazinsky, M. H.; Blazyk, J. L.; Müller, J.; Lippard, S. J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2001, 40, 2782-2807.

3. Que Jr, L.; Ho, R. Y. N. *Chemical Reviews* 1996, 96, 2607-2624.

4. Tshuva, E. Y.; Lippard, S., *Chemical Reviews* 2004, 104, 987-1012.

Journées de l'École Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013

Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

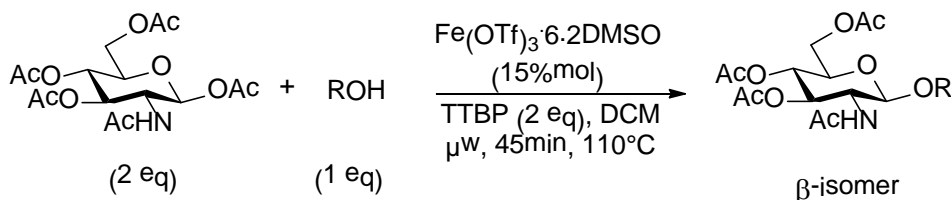
Nom, prénom : Xolin, Amandine E-mail : amandine.xolin@cns.fr
 Adresse du laboratoire : ICSN-CNRS, 1 avenue de la Terrasse, 91198 Gif-sur-Yvette
 Directeur de Thèse : Stéphanie Norsikian, François-Didier Boyer
 Année universitaire de première inscription en thèse : 2012

Type de communication souhaitée : Affiche

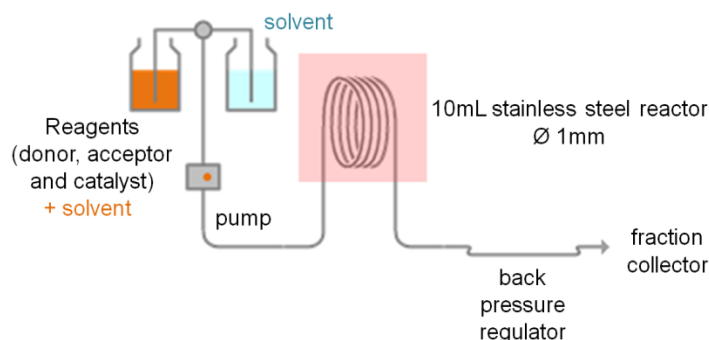
N-Acetylglucosamine Glycosylation Using Flow Chemistry

Despite considerable efforts devoted to the glycosylation reaction¹, fast transformations are still required in order to work out new synthetic strategies. For instance, the glycosylation of *N*-acetylglucosamine is not straightforward. Temporary protection of the amino group (*N*-phtaloyl, *N*-trifluoro and *N*-trichloroacetyl...) and a post-coupling conversion are generally needed to lead to the 2-acetamido substituent found in natural products.

In this context, efficient and highly selective glycosylation reactions of peracetylated β -*N*-acetylglucosamine, using iron(III) triflate and 2,4,6-tri-*t*-butylpyrimidine (TTBP) under microwave conditions, was previously described by our group² (Scheme 1).



However, this procedure involves a scale-up issue because of the limitations inherent to our microwave device. This problem can be overcome by transposing this batch reaction into flow chemistry, a well-established technique for large scale synthesis and which is known for its ability to replace the microwave irradiation³ (Figure 1). The aim of the poster is to present the advantages of this technique and the results obtained so far.



References:

¹ a) X. M. Zhu, R. R. Schmidt, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 1900-1934. b) A. V. Demchenko, *Handbook of Chemical Glycosylation*. Wiley-VCH, **2008**.

² A. Stévenin, F.-D. Boyer, J.-M. Beau, *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, *2012*, 1699-1702.

³ a) T. N. Glasnov, C. O. Kappe, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 11956-11968. b) A.

Stévenin, Thèse Université Paris-Sud Orsay, 2011.

Journées de l'École Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013

Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

Nom, prénom : ZIEGLER, Cornelia E-mail : cornelia.ziegler@u-psud.fr
 Adresse du laboratoire : Bât. 349, 15, avenue Jean PERRIN, 91405 Orsay Cedex
 Directeur de Thèse : MEROLA, Fabienne & NÜSSE Oliver
 Année universitaire de première inscription en thèse : 2012

Type de communication souhaitée *: Orale avec affiche – Orale sans affiche - *Affiche

Quantitative Study of NADPH-Oxidase in Living Cells

C. ZIEGLER, M. ERARD, S. DUPRE, Y. BOUSMAH, O.NÜSSE, F. MEROLA

The phagocyte NADPH oxidase is one of the major enzymes of the cellular immune response, since its superoxide anion production enables phagocytes to eliminate microbial pathogens. Inaccurate activity is associated with diseases like Chronic Granulomatous Disease (severe immune deficiency due to hypoactivity) or chronic inflammatory diseases (hyperactivity)(1-3).

To be functional, the membrane subunits of the NADPH oxidase require a close interaction with at least 4 partners: 3 cytosolic subunits p40phox, p47phox and p67phox and a small G-protein, Rac2. The sequence and the timing of the interaction are not fully understood. In this study, we will focus first on the assembly of the cytosolic partners in living cells by investigating Förster-resonance energy transfer (FRET) between subunits labeled with fluorescent protein using fluorescence lifetime imaging microscopy (FLIM). Our first results showed an interaction between some of the NADPH subunits

1. Groemping Y, Rittinger K. Activation and assembly of the NADPH oxidase: a structural perspective. *Biochemical Journal*. 2005;386:401-16.
2. Stasia M, Li X. Genetics and immunopathology of chronic granulomatous disease. *Semin Immunopathol*. 2008;30(3):209-35.
3. El-Benna J, Dang PM, Gougerot-Pocidallo MA, Marie JC, Braut-Boucher F. p47phox, the phagocyte NADPH oxidase/NOX2 organizer: structure, phosphorylation and implication in diseases. *Experimental & molecular medicine*. 2009;41(4):217-25.

Journée de l'Ecole Doctorale de Chimie de PARIS SUD

18 et 19 Septembre 2013

Bâtiment 338, Université de Paris-Sud, Campus d'Orsay

Nom, prénom : Ségaud, Nathalie E-mail : nathalie.segaud@u-psud.fr
 Adresse du laboratoire : ICMMO - UMR 8182 - Bât. 420, Université Paris-Sud 11, 15 rue Georges
 Clemenceau, 91405 Orsay Cedex
 Directeur de Thèse : Frédéric Banse
 Année universitaire de première inscription en thèse : 2010/2011

Type de communication souhaitée *: Orale avec affiche

CHIMIE BIO-INORGANIQUE : S'INSPIRER DE LA NATURE POUR DEVELOPPER DES SYSTEMES A FER EFFICACES POUR LA CATALYSE D'OXYDATION

Katell Sénéchal-David, Elodie Anxolabéhère-Mallart, Jean-Noël REBILLY, Olivia REINAUD, Marc Robert

Les enjeux économiques et écologiques actuels requièrent le développement de réactions et procédés respectueux de l'environnement. Dans ce cadre, nous étudions l'oxydation des hydrocarbures dans des conditions douces, un problème que la Nature a résolu en mettant en œuvre des enzymes dont le site actif contient un ou deux ions du fer, pour obtenir des produits avec efficacité et sélectivité. Parmi ces systèmes, les MonoOxygénases (MO) catalysent l'insertion d'un atome d'oxygène dans une liaison chimique d'un substrat organique inerte (S). Cela passe par l'activation réductrice du dioxygène ce qui mène à des intermédiaires très oxydants de type $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-(hydro)peroxo}$ et Fe-Oxo (i.e. $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ ou $\text{Fe}^{\text{V}}=\text{O}$).

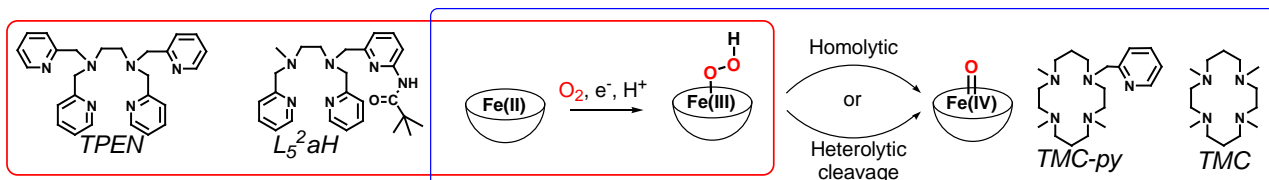


Figure. Formation des espèces réactives $\text{Fe}^{\text{III}}\text{OOH}$ et $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}$ par activation réductrice du dioxygène, à partir de complexes de Fe^{II} à base de ligands aminopyridines ramifiés (rouge) ou macrocycliques (bleu).

En utilisant des complexes très simples, nous avons préparé et identifié des intermédiaires réactionnels $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-peroxo}$ et $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{-oxo}$, à l'aide d'oxydants chimiques (H_2O_2 , peroxydes, peracides...) ou de O_2 et d'un réducteur, selon une réaction analogue aux MO à un atome de fer^{1,2}. Ces intermédiaires se sont montrés efficaces, respectivement pour l'hydroxylation catalytique des aromatiques et pour l'oxydation des oléfines et des alcanes, mais souffrent souvent d'un manque de sélectivité. Cette présentation vise à expliquer les stratégies adoptées afin de mimer au mieux l'activité des enzymes et reproduire l'efficacité et la sélectivité des réactions catalysées.

Références Bibliographiques :

- 1 A. Thibon, J. England, M. Martinho, V. G. Young, J. R. Frisch, R. Guillot, J.-J. Girerd, E. Muenck, L. Jr. Que, F. Banse, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, 47, issue 37, 7064-7067.
2. Martinho, M.; Blain, G.; Banse, F. *Dalton trans.*, 2010, 39, 1630

Journées de l'École Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013

Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

Nom, prénom : LIETARD Aude E-mail : aude.lietard@cea.fr
 Adresse du laboratoire : Laboratoire Francis PERRIN - Bât 522
 CEA/DSM/IRAMIS/SPAM - CNRS URA 2453
 91191 Gif-sur-Yvette CEDEX - FRANCE

Directeur de Thèse : Lionel POISSON
 Année universitaire de première inscription en thèse : 2011

Type de communication souhaitée *: **Orale avec affiche** – ~~Orale sans affiche~~ - ~~Affiche~~

Dynamique ultrarapide de molécules photochrome

A. Lietard, G. Piani, B. Soep, J.-M. Mestdagh, S. Aloïse, A. Perrier, D. Jacquemin, M. Takeshita

Les molécules de diaryléthènes sont des molécules photochromes très performantes (faible photodégradation, rapide, fort rendement quantique...). Ces molécules peuvent passer d'une forme ouverte à une forme fermée (et inversement) par une réaction d'électrocyclisation photoinduite (Figure 1). La faiblesse de ces molécules réside cependant dans l'existence d'un isomère non réactif.

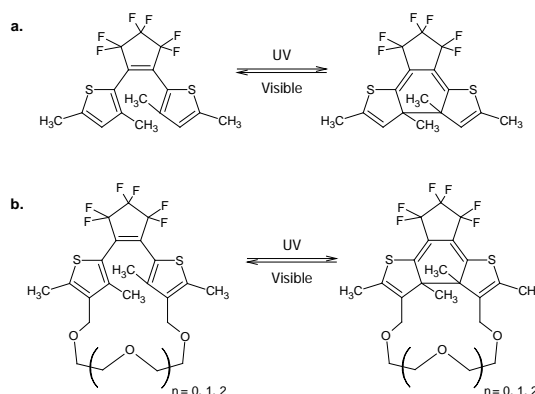


Figure 1 : Réaction photochromique de DTE (a.) et DTE-O_x (b.)

Nous avons étudié la dynamique de relaxation d'une série de molécules photochromes structurellement bridées afin de nous permettre d'explorer la dynamique de ce type de molules depuis diverses régions de la surface d'énergie potentiel. La molécule de base est le DTE, les autres DTE-O_x (x=2, 3, 4) sont pontées à l'aide d'une chaîne polyether. Ces différentes molécules ont été imaginées et synthétisées par le Pr. Takeshita[1].

Une étude résolue en temps en phase gazeuse a été faite à l'aide d'un système pompe-sonde utilisant des lasers femtoseconde. La première étape consiste à isoler la molécule dans un jet moléculaire, puis de l'exciter avec une première impulsion laser, nommée « pompe », à 266 nm et finalement de l'ioniser avec une deuxième impulsion laser, nommée « sonde » à 800 nm. Les particules chargées ainsi créées (électrons ou ions) sont ensuite collectées soit par un spectromètre de masse à temps de vol (TOF-MS), soit par un imageur (VMI). Ce dernier nous permet d'accéder au spectre de photoélectron.

Nous verrons lors de cette présentation qu'une dynamique complexe est observée mettant en jeu des paquets d'onde oscillants ainsi que deux mécanismes de relaxation.

[1] M. Takeshita, C. Tanaka, T. Miyazaki, *New J Chem* **33**, 1433–1438 (2009).

Journées de l'Ecole Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013

Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

Nom, prénom : SHETH Sujitraj

E-mail : sujitraj.sheth@cea.fr
sujitraj.sheth@u-psud.fr

Adresse du laboratoire : SB2SM, iBiTec-S, CEA Saclay, 91191, Gif sur yvette

Directeur de Thèse : Winfried LEIBL

Année universitaire de première inscription en thèse : 2010-2011

Type de communication souhaitée *: Orale avec affiche

Synthesis and characterization of catalysts for photo-oxidation of water

In this growing world there is an increasing demand of energy. Actually the energy supply relies largely on fossil fuels, which are environmentally problematic and limited. In the near future, to fulfill the energy demand alternative, renewable energy resources have to be developed. Artificial photosynthesis could be a solution for this problem.

My thesis project involves development of ruthenium complexes which are artificial mimics of photosystem II. With the complexes which I had synthesized and functionally characterized we are trying to establish the mechanism of electron and proton transfer in the imidazole-phenol electron relay system. This process is generally termed as proton coupled electron transfer (PCET). Mechanistic studies comprise the investigation of the effect of proton acceptors and donors. In particular the effect of water and a base (pyridine) on light-induced intramolecular electron transfer has been studied. We used techniques like laser flash photolysis, UV-Visible spectroscopy, and electrochemistry. A manuscript of these results on the Ruthenium-imidazole-phenol system is in preparation.

I have successfully synthesized another electron relay system involving a tryptophan ligand, a redox-active amino acid which has a crucial role in many enzymes. In this system a ruthenium chromophore is covalently linked to the amino acid residue via a triazole ring, resulting from an azide-alkyne cycloaddition reaction ("click reaction"). We have performed all experiments to show fast light-induced formation of tryptophan radical by intramolecular electron transfer followed by deprotonation of the radical at pH above the pKa of Tryptophan. Deprotonation could be kinetically resolved. An article on this complex is published (Sheth S. et al., *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2013**, *12*, 1074-1078).

I have contributed to the characterization of a Ruthenium-Nickel salen photocatalyst. This complex shows fast intramolecular charge transfer from the chromophore to generate Ni(III)-salen species (Herrero C. et al., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**, *4*, 494-499).

One part of our project concerns anchoring of complexes to semiconductor electrode surfaces. We have synthesized Ruthenium chromophores with phosphonate anchoring groups which have been reported to give more stable sensitization of TiO₂. Tests of stability of such photoanodes is in progress.

I am actually working on the synthesis of the final complex for my work, a chromophore electron relay, as already obtained, coupled to a Salen-Mn oxidation catalyst by the click chemistry approach as before (Fig.1).

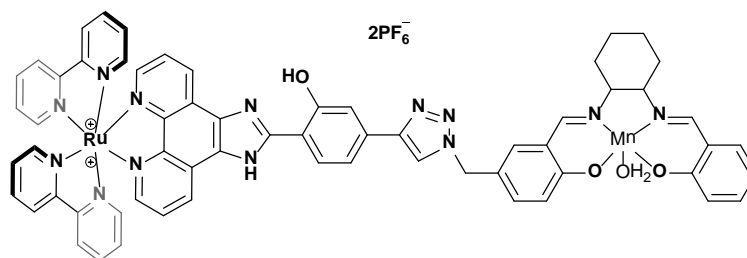


Figure 1: Model photocatalytic complex showing chromophore electron relay and a covalently linked Mn salen catalyst.

Journées de l'Ecole Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013

Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

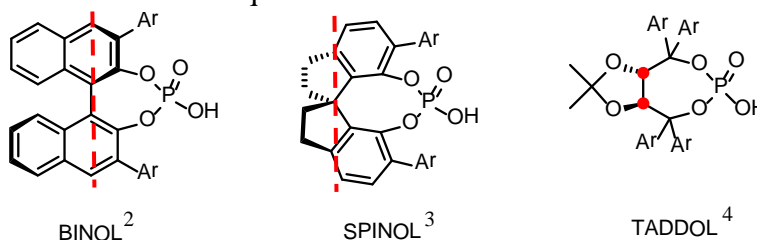
Nom, prénom : Stemper, Jérémy E-mail : jeremie.stemper@cnr.fr
 Adresse du laboratoire : 1 Avenue de la terrasse 91198 Gif-sur-Yvette
 Directeur de Thèse : Jean-François Betzer
 Année universitaire de première inscription en thèse : 2010

Type de communication souhaitée : Orale avec affiche

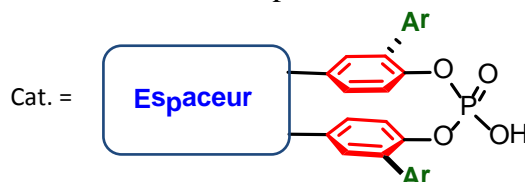
Acides phosphoriques à chiralité planaire basée sur un motif [3,3]paracyclophane

Kévin Isaac, Véronique Duret, Arnaud Voituriez, Angela Marinetti

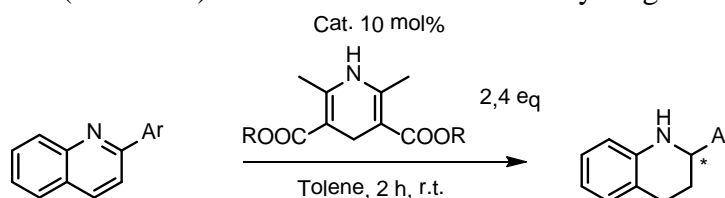
Les acides phosphoriques chiraux constituent une grande famille d'organocatalyseurs de la littérature¹. On peut la diviser en plusieurs familles selon leurs éléments de chiralité : soit une chiralité axiale, soit une chiralité centrale (Figure 1). Ils permettent d'effectuer un grand nombre de réactions avec de bons rendements et de bons excès énantiomériques.



Afin d'étendre un peu plus le potentiel de ces catalyseurs nous avons envisagé une structure d'acide phosphorique possédant une chiralité planaire basée sur un motif de type paracyclophane (Figure 2). Cette nouvelle structure permettrait une organisation dans l'espace des substituants (Ar) différente. Nous espérons que cela en fera une famille complémentaire des acides phosphoriques déjà existant.



Pour nous assurer du potentiel de ces nouveaux acides nous les avons testés dans une réaction classique de réductions de quinoléine (Schéma 1). Les résultats seront en catalyse également présentés⁵.



[1] Revues : List, B. *et al.*, *Top. Curr. Chem.* **2010**, 395 ; Terada, M. *et al.*, *Synthesis* **2010**, 1929.

[2] Terada, M. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 5356 ; Akiyama, T. *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 1566.

[3] List, B. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 17370 ; Wang, Y. *et al.*, *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 8677 ; Hu, Q.-S. *et al.* *J. Org. Chem.* **2011**, 76, 4125.

[4] Akiyama, T. *et al.*, *Adv. Syn. Catal.* **2005**, 347, 1523 ; Charrette, A. B. *et al.*, *Adv. Syn. Catal.* **2006**, 348, 2363.

[5] Rueping, M. *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3683, Marinetti, A. *et al.*, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 6084.

Journées de l'Ecole Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013

Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

Nom, prénom : Minard, Corinne E-mail : corinne.minard@cnr.fr
 Adresse du laboratoire : Avenue de la Terrasse, 91190 Gif-Sur-Yvette
 Directeur de Thèse : Dodd Robert H.
 Année universitaire de première inscription en thèse : 2010

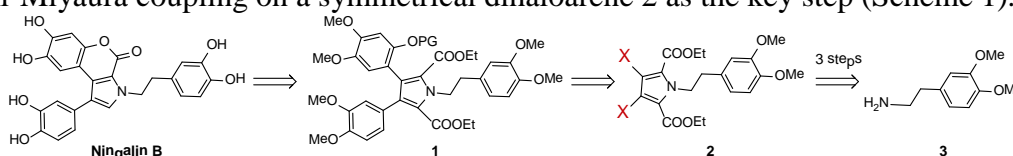
Type de communication souhaitée *: Orales avec affiche

SUZUKI-MIYAUURA MONOCOUPPLINGS ON SYMMETRICAL DIHALOARENES

Corinne MINARD, Carole Palacio, Kevin CARIOU

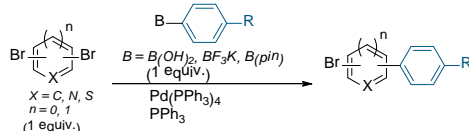
Marine natural products are important sources of inspiration in the design of new drugs. Ningalin B has been the subject of several studies as its permethoxy form is reported to act as a nontoxic inhibitor of multidrug resistance (MDR).^[1] Consequently, in the laboratory, efforts have been made to efficiently access this compound and its analogs.

Ningalin B may be obtained according to the following retrosynthetic approach involving a controlled mono-Suzuki-Miyaura coupling on a symmetrical dihaloarene 2 as the key step (Scheme 1).



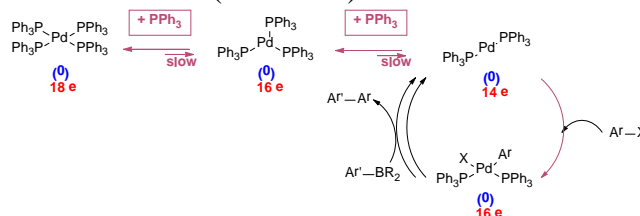
Scheme 1: Retrosynthetic Approach to Ningalin B

With this objective and in continuation of our studies on coupling reactions of symmetrical dihalocompounds,^[3] a general methodology which allows efficient mono-Suzuki-Miyaura coupling reactions of the latter has now been developed (Scheme 2).



Scheme 2: Optimized Monocoupling Procedure

The principle of this method relies on the slightly higher reactivity of the starting dihaloarene compared to the resulting coupled monohaloarene with respect to the oxidative addition. Therefore it is crucial to assure a "slow release" of the 14-electron Pd(0) species. This was achieved by adding triphenylphosphine to the reaction mixture (Scheme 3).^[2]



Scheme 3: Oxidative Addition: Modified Pathway

Optimization studies, the scope of the reaction and future plans will be presented in this communication.

^[1] Y. Wong, I. L. K. Yan, C. S. W. Zhang, X. Y. Jiang, T. Chow, L. M. C. Wan *J. Med. Chem.* **2010**, *53*, 5108–5120.

^[2] C.-G. Dong, T.-P. Liu, Q.-S. Hu *Synlett* **2009**, *7*, 1081–1086.

^[3] F. Beaumard, P. Dauban, R. H. Dodd *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1801–1804.

Journées de l'École Doctorale Chimie de Paris Sud
18 et 19 Septembre 2013
Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

Nom, prénom : Vranckx, Stéphane

E-mail : stephane.vranckx@u-psud.fr

Adresse du laboratoire :

Laboratoire de Chimie Physique d'Orsay, Bâtiment 349
 Campus d'Orsay 15, avenue Jean Perrin 91405 Orsay Cedex

Directeur de Thèse :

Desouter-Lecomte, Michèle (Université de Paris-Sud)
 Vaeck, Nathalie (Université Libre de Bruxelles)

Année universitaire de première inscription en thèse : 2010-2011

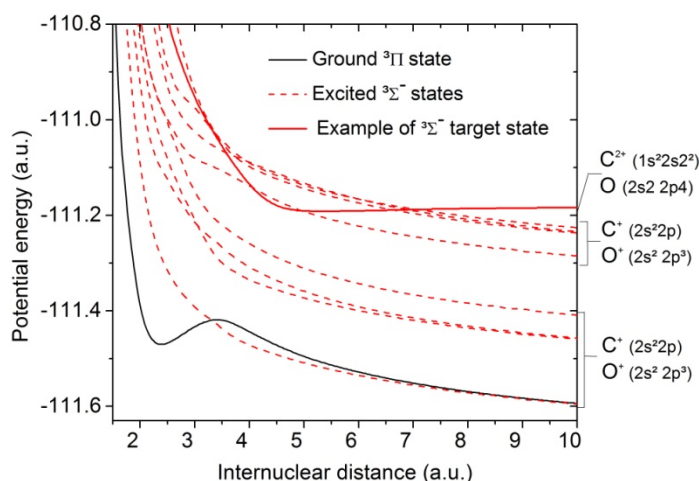
Type de communication souhaitée *: Orale avec affiche

Contrôle quantique de réactions de photodissociation

Nous calculons théoriquement les champs laser permettant d'influencer le cours de réactions de photodissociation de cations diatomiques afin de former des fragments spécifiques.

Dans un premier temps, nous améliorons les champs de contrôle calculés par Bomble *et al.* [1] en ajoutant une contrainte sur leur aire totale et en supprimant leurs composantes à basses fréquences [2].

Dans un second temps, nous optimisons le champ laser favorisant la dissociation de CO^{2+} en ses fragments $\text{C}^{2+} + \text{O}$ plutôt que $\text{C}^+ + \text{O}^+$. Le dication CO^{2+} présente l'intérêt de pouvoir être formé expérimentalement dans l'état vibrationnel le plus bas de son état fondamental [3].



*Courbes d'énergie potentielle de l'état fondamental $^3\Pi$ de CO^{2+} (noir)
 et de ses 10 premiers états $^3\Sigma^-$ (rouge)*

Références :

[1] D. Sugny, S. Vranckx, M. Ndong, O. Atabek, M. Desouter-Lecomte, *Journal of Modern Optics*, subm. (2013)

[2] L. Bomble, A. Chenel, C. Meier, M. Desouter-Lecomte, *J. Chem. Phys.* 134, 204112 (2011)

[3] T. Šedivcová, P. R. Žďánská, V. Špirko, and J. Fišer, *J. Chem. Phys.* 124, 214303 (2005).

Journées de l'École Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013

Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

Nom, prénom : BOUTY Adrien E-mail : adrien.bouty@cea.fr
 Adresse du laboratoire : CEA-LLB ; 91191 Gif sur Yvette Cedex
 Directeur de Thèse : M. BOUE François
 Année universitaire de première inscription en thèse : 2010

Type de communication souhaitée * : ~~Orale avec affiche~~ – ~~Orale sans affiche~~ - ~~Affiche~~

Nanocomposites élastomères/silice : Corrélations quantitatives entre dispersion des charges et renforcement mécanique

Adrien BOUTY, Laurent PETITJEAN, Christophe DEGRANDCOURT, Marc COUTY, Jacques JESTIN

Nous travaillons sur des systèmes nanocomposites SBR-Silice, dans lesquels la dispersion de la silice est modifiée par des agents silanisés _un agent de recouvrement (l'OCTEO) et un agent de couplage (le TESPT)_ qui modifient son état de surface. Ces systèmes présentent une organisation multi-échelle complexe, allant du nm jusqu'à plusieurs μm . Pour caractériser finement cette dispersion, la Diffusion de Rayons aux Petits Angles (DXPA) est une technique de choix. Elle donne une information en 3 dimensions, moyennée en volume, sur la morphologie du réseau de silice et sur les interactions entre objets de silice.

Dans nos systèmes, morphologie et interactions sont susceptibles d'évoluer de façon simultanée et non triviale. Il est donc nécessaire de définir un modèle analytique et une démarche de modélisation systématique afin de découpler ces deux effets. Nous obtenons avec ce modèle une très bonne simulation de nos données de DXPA (fig.1). Il a permis de mettre en évidence les différences sur la dispersion induites par les 2 agents (fig 2a et 2b): pour le Si69, des agrégats petits, denses et en forte interaction ; avec l'OCTEO, des agrégats grands, lâches et en faible interaction.

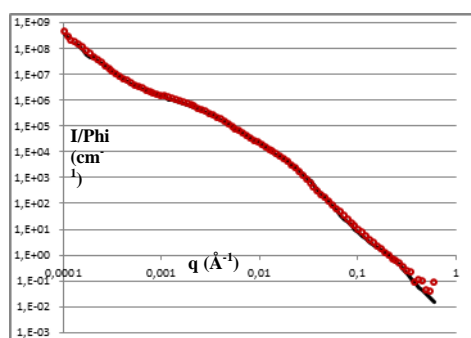


Fig.1 :
Spectre de DXPA (cercles rouges)
et sa modélisation (trait noir)

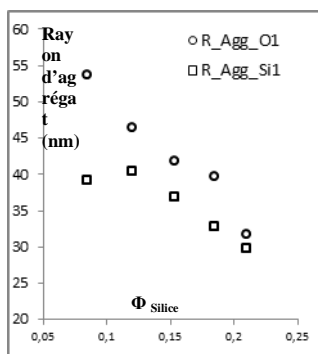


Fig.2a : Résultat de modélisation
Rayons d'agrégat
(cercles : OCTEO ; carrés : TESPT)

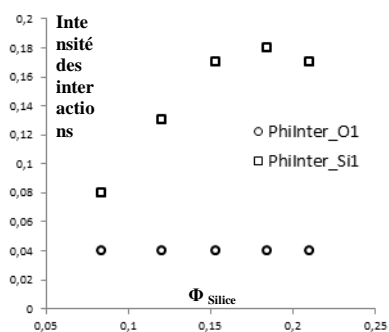


Fig.2b : Résultat de modélisation
Intensité des interactions
(cercles : OCTEO ; carrés : TESPT)

Les informations structurales extraites de nos modélisations de dispersion sont introduites dans un modèle de renforcement d'élastomères classiques, ne tenant compte que de la seule morphologie du réseau de silice. Ce modèle de renforcement sous-estime systématiquement nos données expérimentales de mécanique (fig. 3). Nous expliquons cet écart par une contribution des interactions inter-objet.

Journées de l'Ecole Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013

Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

Nom, prénom : YAVARI, Keihann

E-mail : keihann.yavari@cnrs.fr

Adresse du laboratoire : Bat 27 1, Av de la Terrasse, 91198, Gif-sur-Yvette

Directeur de Thèse : Drs. Voituriez & Marinetti

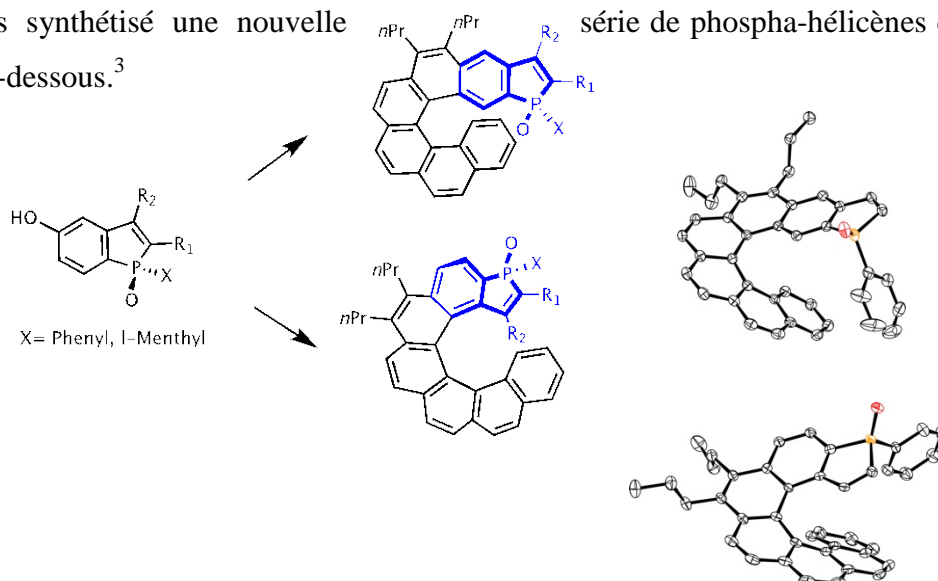
Année universitaire de première inscription en thèse : 2010-2012

Type de communication souhaitée *: Orales avec affiche

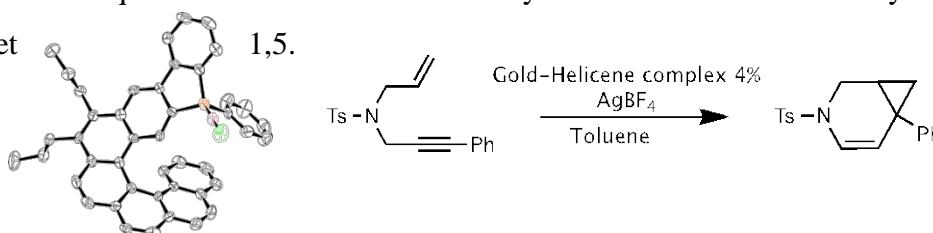
Phospha-hélicènes énantiopurs : synthèse, caractérisation, et applications catalytiques

Paul Aillard, Yang Zhang

Les structures moléculaires incorporant une chiralité hélicoïdale ont fait l'objet de peu d'études et d'utilisations en catalyse asymétrique, notamment en ce qui concerne les hélices phosphorées.¹ La plupart des composés de cette classe possèdent une fonction phosphorée greffée sur un squelette hélicoïdal. Seuls deux exemples d'hélicènes où le phosphore est incorporé dans la structure hélicoïdale même ont été rapportés récemment par Tanaka et Nozaki.² Dans ce contexte, avec pour but d'accéder à des auxiliaires chiraux originaux pour une utilisation en organocatalyse et en catalyse organométallique, nous avons synthétisé une nouvelle série de phospha-hélicènes de formule générale indiquée ci-dessous.³



Ces composés ont été préparés par une réaction de cyclisation photochimique diastéréosélective à partir de *1H*-phosphindoles et dibenzophospholes⁴. Après une présentation de la synthèse de ces hélicènes et de leur caractérisations, nous discuterons de leur utilisation comme ligand pour la synthèse de complexes d'or ainsi que de leur évaluation en catalyse dans des réactions de cycloisomérisations d'énynes 1,6 et 1,5.



[1] For a review on helicenes see: Shen, Y.; Chen, C.-F. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1463

[2] (a) Sawada, Y.; Furumi, S.; Takai, A.; Takeuchi, M.; Noguchi, K.; Tanaka, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4080-4083; (b) Nakano, K.; Oyama, H.; Nishimura, Y.; Nakasako, S.; Nozaki, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 695-699

[3] Yavari, K.; Moussa, S.; Ben Hassine, B.; Retailleau, P.; Voituriez, A.; Marinetti, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6748-6752

[4] Yavari, K.; Retailleau, P.; Voituriez, A.; Marinetti, A. *Chem. A. Eur. J.* **2013**, *in press*, DOI: 10.1002/chem.201300844

Journées de l'Ecole Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013
Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

Nom, prénom : Taglang Céline E-mail : celine.taglang@cea.fr
Adresse du laboratoire : CEA SACLAY/DSV/iBitec-S/SCBM/LMT
Bât 547 - 91191 GIF-SUR-YVETTE
Directeur de Thèse : Rousseau Bernard
Année universitaire de première inscription en thèse : 2012-2013

Type de communication souhaitée *: Affiche

New strategy for the structural elucidation of molecular self-assemblies: synergy between labelling chemistry, tritium solid-state NMR and molecular modelling

Thibault Charpentier, Yves Boulard, Maïté Paternostre, Christophe Dugave

Determining the conformation of a small molecule inside a huge molecular weight structure is crucial for the understanding of the fundamental molecular processes that drive the interactions. Many of these complexes are neither crystalline nor soluble and are thus difficult to study by classical methods (X-ray diffraction or solution NMR). In our project, we propose a new strategy based on the synergetic combination of organic synthesis (chimio-, regio- and stereo-specific tritium labelling; ^{13}C & ^{15}N labelling), solid-state NMR (ssNMR) and molecular modelling as a novel tool-kit to determine both the conformation and relative arrangement of a small molecule embedded into a high molecular and non-crystalline assembly. We previously showed that solid-state ^3H NMR is a powerful tool for accurately determining long-range interatomic distances without modification of molecular structure.¹ To develop our strategy we choose a model small molecule, the Phe-Phe dipeptide that forms either crystals or self-assembled nanotubes depending on the solvent.^{2, 3, 4} If the crystalline atomic structure of Phe-Phe has been solved, the structure of the self-assembled nanotubes of Phe-Phe is still unknown.^{5, 6}

To solve such structure, precise intra- and intermolecular distances should be determined to get not only the conformation of the molecule but also its packing within the assembly. We will develop our strategy on Phe-Phe crystal. This strategy will be then applied to determine the atomic structure of Phe-Phe nanotubes. The result of this project is expected to pave the way for numerous forthcoming applications such as pharmacology, biology (determination of a ligand structure bound to its insoluble receptor) and nanotechnology (determination of the conformation and the precise position of a small molecule within a supramolecular architecture).

¹ Yuen, A. K. L., Lafon, O., Charpentier, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1734.

² Adler-Abramovich, L., Kol, N., Yanai, I. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9939.

³ Reches, M., Gazit, E. *Phys. Biol.* **2006**, *3*, S10.

⁴ Reches, M., Gazit, E. *Nature Nanotech* **2006**, *1*, 195.

⁵ Görbitz, C. H. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 5153.

⁶ Santhanamoorthi, N., Kolandaivel, P., Adler-Abramovich, L., *Adv. Mat. Lett.* **2011**, *2*, 100.

Journées de l'Ecole Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013

Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

Nom, prénom : ATEBA BETANDA Yanick E-mail : yanick.ateba-betanda@u-psud.fr
Adresse du laboratoire : LPCES Batiment410
Directeur de Thèse : Anne Laure HELBERT
Année universitaire de première inscription en thèse : 2012-2013

Type de communication souhaitée *: Orale avec affiche – Orale sans affiche - **Affiche**

HYPertexturation CUBE DANS LES ALLIAGES CFC

Thierry Baudin (LPCES), François BRISSET (LPCES) , Thierry WAECKERLE (Aperam)

Les matériaux utilisés dans le transport de courant sont l'aluminium et le cuivre, ces matériaux présentent un problème de perte par effet Joule à cause de leur résistance. L'utilisation des supraconducteurs pour remplacer ces matériaux est une solution au problème. Mais les supraconducteurs qu'on pourrait utiliser sont des supraconducteurs à haute température critique qui présentent des mauvaises propriétés mécaniques (durs et fragiles). Pour cela, il est important de chercher un substrat métallique sur lequel déposer le supraconducteur pour renforcer ses propriétés mécaniques. Le substrat doit présenter une certaine texture appelée texture Cube pour une bonne épitaxie et un meilleur rendement (densité de courant). Le travail consiste donc à développer une texture Cube en surface du substrat métallique en passant par le laminage et les recuits sous différentes atmosphères

Journées de l'Ecole Doctorale Chimie de Paris Sud

18 et 19 Septembre 2013

Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay

Nom, prénom : PAUL Gabriella E-mail : gabriella.paul@u-psud.fr
 Adresse du laboratoire : ICMMO-LCI bât. 420 91405 Orsay
 Directeur de Thèse : MALLAH Talal
 Année universitaire de première inscription en thèse : 2012-2013

Type de communication souhaitée : Affiche

CONTRAST AGENTS BASED ON PRUSSIAN BLUE ANALOGUES

G. Paul, N. Dia, Y. Prado, L. Sancey, P. Perriat, O. Tillement, S. Laurent, L. Vander Elst, R. Muller, T. Mallah, and L. Catala

Coordination chemistry offers the possibility to tailor in metal-based coordination networks new platforms at the nanoscale designed for diagnosis or biomedical applications. This study is focused on nanoparticles of Prussian blue analogues (PBA) based on MnII that can be tuned a will, with an excellent control over size protected by biocompatible polymers. A series of $Mn^{II}_xIn^{III}_{1-x}[Fe^{II}(CN)_6]_y$ nanoparticles varying the doping of MnII from 5 to 90% has been synthesized in order to determine the influence of MnII on the relaxivity properties. Large relaxivities have been observed at very low MnII content, due to a location of the MnII ions at the periphery of the particles. Good contrasts have been obtained for 25% MnII PBA nanoparticles as shown in Figure 1. Cell internalizations have been followed through fluorescence confocal microscopy for nanoparticles presenting the best relaxivity per particule. The advantages offered by these original nano-objects will be discussed.

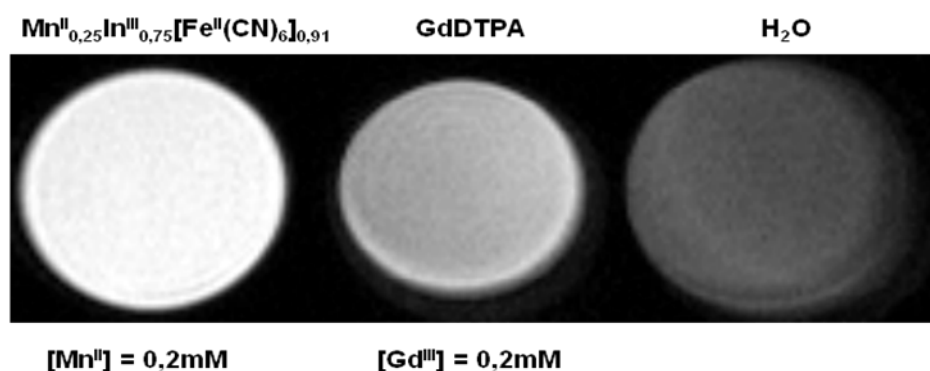


Figure 1: T_1 -weighted images for $Mn^{II}_{0.25}In^{III}_{0.75}[Fe^{II}(CN)_6]_{0.91}$ nanoparticles ($[MnII] = 0,2mM$), GdDTPA ($[GdIII] = 0,2mM$) and H_2O

Journées de l'Ecole Doctorale Chimie de Paris Sud**18 et 19 Septembre 2013****Bâtiment 338, Université Paris-Sud, Campus d'Orsay**

Nom, prénom : DONCK Simon E-mail : simon.donck@cea.fr
Adresse du laboratoire : SCBM/LMT CEA Saclay 91190 Gif-Sur-Yvette
Directeur de Thèse : Eric DORIS
Année universitaire de première inscription en thèse : **2012**

Type de communication souhaitée *: ~~Orale avec affiche~~ — ~~Orale sans affiche~~ - Affiche

Photocatalysis supported on carbon nanotubes for hydrogen production
Simon DONCK

Our current energy resources come mainly from fossil fuels which are assumed to be consumed in 100-150 years and their use has resulted in various environmental issues. Therefore there is a need to find renewable and sustainable energy sources and an efficient system for their conversion and storage. The production of hydrogen, through sunlight-driven water splitting appears to be a promising solution.

In this context, the aim of my PhD thesis is to use a catalyst supported on carbon nanotubes to reduce water into hydrogen using sunlight energy. To achieve this goal, the carbon nanotubes will be decorated with amphiphiles, containing a catalyst and a photosensitizer, which form a supramolecular structure of hemi-micelles around the tubes.

This supramolecular structure is expected to enhanced the properties and the stability of the catalyst and allow his utilization in aqueous media.

Nom, prénom : GIANG Thi Phuong Ly E-mail : giang_phuongly@yahoo.com
 Adresse du laboratoire : Protéines et Nanotechnologies en Sciences Séparatives- UMR 8612,
 5 rue Jean-baptiste Clément, 92296 Châtenay-Malabry Cedex.
 Directeurs de Thèse : Claire SMADJA, Mehdi AMMAR
 Année universitaire de première inscription en thèse : 2010-2011
 Type de communication souhaitée : Affiche

Influence de la fonctionnalisation sur l'orientation d'anticorps immobilisé sur plaques de silicium

L. Thi Phuong Giang¹, M. Ammar², E. Dufour-Gergam², A. Etcheberry³, M. Taverna¹, C. Smadja¹

1- Institut Galien Paris-Sud, Univ-Paris Sud, UMR CNRS 8612

2- Institut d'Electronique fondamentale, Univ-Paris-Sud, UMR CNRS 8622

3- Institut Lavoisier Versailles, UVSQ-UMR CNRS 8180

Résumé :

Notre objectif dans ce contexte est de développer une plate-forme immunologique, dédiée à la détection sensible du biomarqueur de la maladie Alzheimer. Celle-ci est constituée de silicium silanisé et pourra être adaptée à différents types de biocapteurs dont le développement repose sur l'utilisation de silicium fonctionnalisé. Dans cette étude, nous avons comparé la fonctionnalisation par deux types de silanes ; le 7-octenyltrichlorosilane pour le greffage de groupe carboxylique et le (3-aminopropyl) triéthoxysilane (APTES) conduisant à la présence de groupes aminés (figure 1).

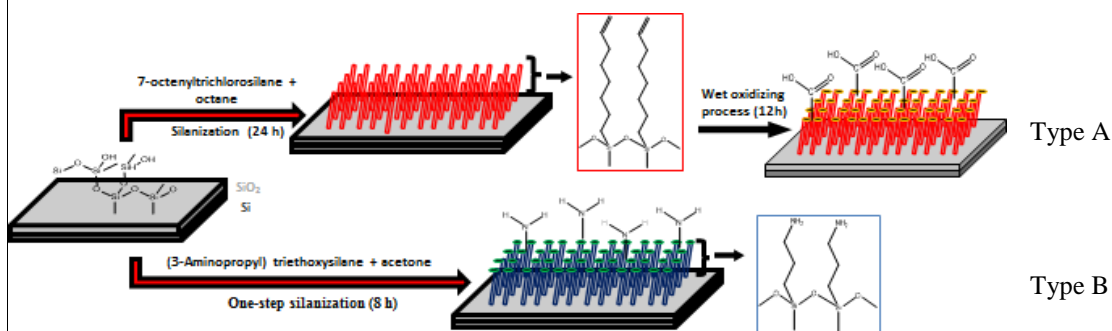


Figure 1 : représentation schématique de la fonctionnalisation de plaques de silicium par les deux types de silanes ; (A) 7-octenyltrichlorosilane, (B) APTES

Nous avons tout d'abord procédé à une caractérisation extensive des deux types de plaques silanisées par XPS et microscopie de force atomique (AFM). Les résultats obtenus par XPS ont confirmé la présence des groupements chimiques souhaités à la surface du silicium (COOH et NH₂ pour les types A et B respectivement). Les études par AFM ont montré qu'il y avait formation d'une monocouche homogène de silanes présentant une rugosité satisfaisante à la surface du silicium. Dans la deuxième partie de cette étude, nous nous sommes intéressés à l'activité biologique d'anticorps modèles de souris greffés sur ces deux types de surfaces fonctionnalisées. L'analyse AFM a montré que ces anticorps étaient répartis de manière homogène sur la surface de ces plaques. Nous avons ensuite étudié l'orientation de ces anticorps greffés et vérifié notamment l'accessibilité du fragment impliqué dans la reconnaissance antigénique (fragment Fab). Ceci a été réalisé à l'aide d'un anticorps dirigé spécifiquement contre ce fragment Fab (Figure 2).

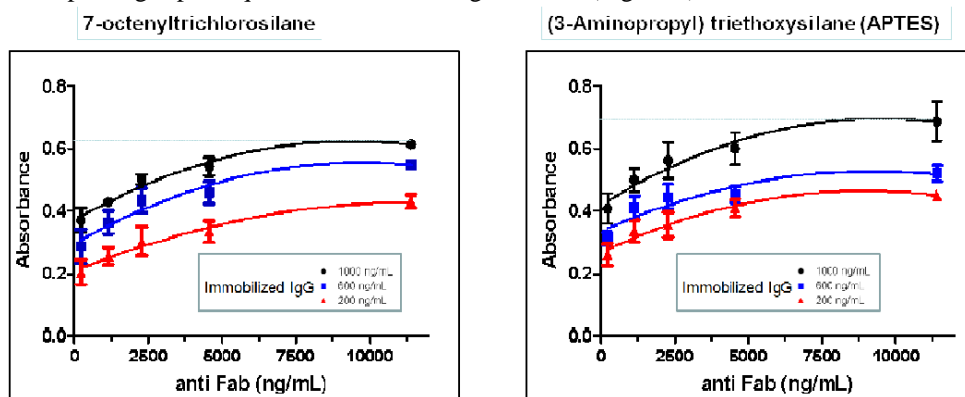


Figure 2 : Détermination de l'accessibilité des fragments Fab par immunoessais

Ces expériences ont montré que les fragments Fab des anticorps ainsi immobilisés étaient accessibles. Nous avons également constaté que, l'augmentation de la quantité d'anticorps modèles immobilisés ont conduit à une élévation du nombre de fragments impliqués dans la reconnaissance antigénique accessibles. La comparaison des deux types de silanes a montré que la fonctionnalisation par l'APTES a conduit à un plus grand nombre de fragment Fab présents à la surface de la plaque de silicium par comparaison avec le 7-octenyltrichlorosilane.