

le programme

jeunes chercheuses et jeunes chercheurs 2005

**Chimie
(CSD 3)**



USAR
unité support de l'ANR



Chimie (CSD 3)

**Etude des phénomènes de confinement entrant en jeu
lors de la préparation et de l'utilisation de catalyseurs supportés
dans des matériaux mésoporeux organisés**

Juliette Blanchard

**Développement de sondes fluorescentes pour la détermination
des différentes formes d'arsenic et de sélénium inorganiques dans les eaux**

Jean-Luc Boudenne

**Modélisation et simulation d'actes chimiques élémentaires
en milieu liquide confiné dans des nanopores**

Anne Boutin

**Hydrogels supramoléculaires à base de complexes polymères/cyclodextrines
et à fonctionnalité ciblée et/ou permutable**

Cyril Brochon

**Spectroscopie RMN rapide pour l'étude de structure, dynamique, interaction,
et repliement de macromolécules biologiques**

Bernhard Brutscher

**Assemblage supramoléculaire
Nanostructurés d'Origine Végétale**

Bernard Cathala

le programme
jeunes chercheuses - jeunes chercheurs

**Le Carbure de Silicium Cubique : un tremplin
vers les Nitrures Cubiques à Grand Gap : AlN, GaN**

Didier Chaussende

**Polymères de coordination multifonctionnels
*structurés autoassemblés.***

Marie-Noëlle Collomb

**Détermination structurale de sites actifs
*par RMN du solide***

Christophe Coperet

**Nanostructured ceramics :
*materials of future in Solid Oxide Fuel Cells***

Guilhem Dezanneau

**Structures dendritiques pour l'élaboration
*de nanomatériaux de fonction***

Bertrand Donnio

**Maladies Neurodégénératives et Métaux :
*Apport des Spectroscopies de Résonance Paramagnétique Electronique***

Pierre Dorlet

**Exploration théorique et expérimentale
*d'une électronique mono-moléculaire à base de graphène***

Erik Dujardin

le programme
jeunes chercheuses - jeunes chercheurs

Fluides supercritiques, Frittage Flash et Ferroélectricité : vers une approche multi-échelle pour la réalisation de nouveaux nanocomposites fonctionnels

Catherine Elissalde

Glyco-Assemblages Dynamiques pour l'étude et l'exploitation des phénomènes de multivalence dans les interactions sucre/protéine

Sébastien Fort

Recyclage de catalyseurs métallodendritiques par leur greffage sur des nanoparticules magnétiques

Karine Heuze

Matériaux monomères photoactifs et microstructurables pour le stockage optique réversible de l'information

Eléna Ishow

Matériaux à résistance électrique modulable : vers un nouveau concept de mémoire non-volatiles de type RRAM

Etienne Janod

Nanocomposites photocatalytiques TiO₂-nanostructures valorisant la filière solaire pour la production d'hydrogène

Nicolas Keller

Développement de la diffraction de photoélectrons résonante pour l'étude de la structure électronique des surfaces

Peter Krüger

le programme
jeunes chercheuses - jeunes chercheurs

**Préparation ciblée de polyoxométallates fonctionnels
en vue d'applications en biologie et catalyse**

Emmanuel Lacôte

**Matériaux hybrides organique/inorganique à architecture contrôlable :
*Des nanocomposites modèles pour une
meilleure compréhension du renfort mécanique***

Cédric Lorthioir

**Étude de la solubilité des gaz
dans des liquides de volume nanométrique**

Sylvain Miachon

**Marquage spécifique d'oligosaccharides :
*applications en glycobiologie végétale
et étude de l'activité glycosyl-transférase***

Xavier Pannecoucke

**Synthèse d'iminosucres et dérivés à partir de nitrones :
*vers de nouveaux agents d'anti-adhérence cellulaire ?***

Sandrine Py

**Étude de la solvation
dans les liquides ioniques**

Anne-Laure Rollet

**Nouvelles architectures de cristaux liquides
à base d'oxo-clusters métalliques**

Laurence Rozes

le programme
jeunes chercheuses - jeunes chercheurs

**Nouveaux complexes porphyrine(s) - polyoxométallate.
*Études électrochimiques, photophysiques et photocatalytiques.***

Laurent Ruhlmann

**Métaux et Microorganismes :
*Chimie, Biologie et Applications Biotechnologiques
pour la Bioremédiation***

Isabelle Schalk

**GcpE et LytB, deux métalloenzymes,
*cibles pour de nouveaux agents antibactériens
et antiparasitaires***

Myriam Seemann

**Marqueurs fluorescents accordables
*pour l'imagerie biomédicale polychromatique :
nouvelle chimie du bore tétraédrique***

Gilles Ulrich

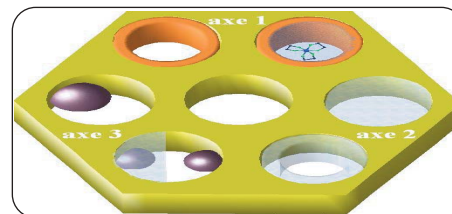
**"Click-glycosylation" :
*Vers l'oligomérisation rapide de monosaccharides
et la synthèse efficace de néoglycoconjugués***

Boris Vauzeilles

le programme
jeunes chercheuses - jeunes chercheurs

Etude des phénomènes de confinement entrant en jeu lors de la préparation et de l'utilisation de catalyseurs supportés dans des matériaux mésoporeux organisés

Juliette Blanchard



Les 3 axes du projet Conficat

Laboratoire de réactivité de surface

Acronyme	CONFICAT
Edition	2005
Durée du projet	36 mois
Financement	150 000 €
Personnels (H-m)	C + EC + IR : 64,8
	Autres IT :
	Recrutés : 28

Discipline Chimie

- Mots clés
- Matériaux mésoporeux
 - Catalyse hétérogène
 - Confinement du réactif
 - Préparation de catalyseurs
 - Confinement de l'eau

Résumé

Le projet de recherche CONFICAT vise à mettre en évidence les effets de confinement occasionnés par la porosité d'un support mésoporeux (diamètre des pores compris entre 2 et 7 nm) sur, d'une part la formation de la phase active en solution et d'autre part, sur la réactivité catalytique (activité et sélectivité) de la phase active. Le terme de confinement peut être employé lorsque la taille nanométrique des pores occasionne une modification des propriétés physico-chimiques des molécules présentes dans la porosité. Les effets de confinement n'entrent donc en jeu que lorsque la taille des pores du support est de l'ordre de quelques Angstroms à quelques nanomètres. Différents effets de confinement ont été rapportés dans la littérature, mais ces effets ont été le plus souvent observés

dans des zéolithes. Le but de ce projet est d'étendre l'étude des effets de confinement aux supports mésoporeux ordonnés (SBA-15 et MCM-41). Trois axes ont été étudiés. Axe (1) : le confinement de la phase aqueuse dans des mésopores pendant la préparation de catalyseurs (qui conduit à une modification des propriétés de l'eau) et ses conséquences sur la formation de la phase active. Axe (2) : la modification des paramètres cinétiques et diffusionnels d'une réaction catalytique (RMN à gradient de champ) par la taille des pores du support. Axe (3) : l'influence de la taille des pores sur la sélectivité et l'activité des réactions catalysées par des particules métalliques supportées.

le programme
jeunes chercheuses - jeunes chercheurs

Verrous scientifiques et technologiques, ou points durs

- Axe (1) : Cet axe nécessite la préparation d'alumines, de zircons et d'oxyde de titanes mésoporeux ordonnés. La synthèse directe de tels oxydes ne donnant pas des matériaux de porosité bien contrôlée nous avons choisi une voie de préparation par greffage d'alcoxydes sur des silices mésoporeuses ordonnées.
- Axe (3) Ce type d'études est compliqué par le fait que le confinement du réactif a lieu entre la surface métallique et les parois de silice. Cela a pour conséquence que seule une partie du réactif est confinée ce qui masque partiellement les effets (modification de sélectivité ou d'activité) que nous souhaitons étudier (figure 3).

Résultats majeurs

- Oxydes mésoporeux par greffage d'alcoxyde sur silice: seule une partie de la surface de silice est recouverte soit d'une couche d'oxyde (alumine) soit de nanoparticules (anatase et zircon).
- Le diamètre des pores ne change ni les pKa (alumines) ni la capacité surfacique d'adsorption d'un complexe de Ni mais modifie la constante d'adsorption de ce complexe (alumines et silices).
- Une augmentation du diamètre des pores de 32 à 44 Å conduit à un doublement du coefficient de diffusion mesuré par RMN à gradient de champ pulsé.
- En conversion du n-propylbenzène et pour des catalyseurs Pt^o/MCM-41, une légère augmentation de la sélectivité est observée quand la taille des pores diminue.

Production scientifique depuis le début du projet

Publications ACL/brevets

- [1] M. Baca, E. de la Rochefoucauld, E. Ambroise, J.-M. Krafft, R. Hajjar, P.P. Man, X. Carrier, J. Blanchard, *Microporous and Mesoporous Mater.* 110 (2008) 232-241.
- [2] E. de la Rochefoucauld, X. Carrier, J.-M. Krafft, J. Blanchard, *Stud. Surf. Sci. Catal.* (2006) 13-20.
- [3] B. Zebib, J.F. Lambert, J. Blanchard, M. Breysse, *Chem. Mater.* 18 (2006) 34-40.
- [4] M. Baca, X. Carrier, J. Blanchard, *Chem. Eur. J.* 14 (2008) 6142-6148.
- [5] Z. Adem, F. Guenneau, M.-A. Springuel-Huet, J. Blanchard, A. Gedeon, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 165 (2007) 203-206.
- [6] B. Zhu, F. Letellier, J. Blanchard, K. Fajerberg, C. Louis, D. Guillaume, D. Uzio, M. Breysse, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 162 (2006) 449-456.

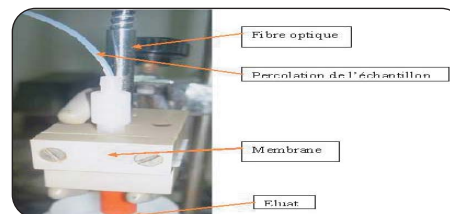
Conférences

Invitées

Colloques : 6

Développement de sondes fluorescentes pour la détermination des différentes formes d'arsenic et de sélénium inorganiques dans les eaux

Jean-Luc Boudenne



Analyseur sélénium

Laboratoire Chimie Provence (LCP), équipe « Chimie de l'Environnement Continental », UMR 6264, Aix-Marseille Université - CNRS

Acronyme	ARSENIUM	Discipline	Chimie
Edition	2005	Mots clés	<ul style="list-style-type: none">• Métalloïdes• Extraction sur Phase solide• Chimie analytique• Spectrofluorimétrie• Sélénium
Durée du projet	36 mois		
Financement	150 000 €		
Personnels (H-m)	C + EC + IR : 39,6 Autres IT : 12 Recrutés : 18		

Résumé

L'extraction sur phase solide est une technique répandue pour la préconcentration d'espèces minérales et organiques, utilisée à des fins analytiques. Cette étape de traitement de l'échantillon à analyser est suivie d'une élution permettant soit un dosage direct par chromatographie dans le cas de composés organiques, soit un dosage par complexométrie dans le cas des composés minéraux.

Le but du projet était d'éviter cette étape d'élution, source d'erreurs analytiques potentielles et d'utilisation de solvants ou d'acide, en synthétisant un matériau d'extraction permettant l'analyse directe sur support afin de concevoir un analyseur sur site de l'analyte ciblé (ici le sélénium).

La première étape a donc consisté à greffer sur une membrane un réactif fluorescent spécifique du sélénium (+IV), la 2,3-diaminonaphtalène (DAN), qui

a la particularité de former un benzopiazsélénole (naphto-2-séléno-1,3-diazole) en présence de cet analyte. Cette synthèse se fait en deux étapes : formation d'un sel de diazonium puis couplage avec le DAN.

La seconde étape a permis d'établir les conditions optimales de réaction entre le sélénium et le DAN, tout d'abord en milieu liquide, puis sur support solide : pH, température, vitesse de percolation, sont les paramètres prépondérants qui régissent la rétention du sélénium sur le support élaboré.

La troisième étape a eu pour but de déterminer les durées de vie des supports utilisés et plus particulièrement les conditions de régénération du support.

Enfin, la méthode a été validée sur des échantillons standards et en présence d'interférents potentiels.

le programme

jeunes chercheuses - jeunes chercheurs

Verrous scientifiques et technologiques, ou points durs

Le principal verrou a consisté à obtenir un support qui soit le moins coloré possible afin de permettre le dosage du benzopiazsélénol formé avec un seuil de sensibilité compatible avec les teneurs retrouvées dans le milieu naturel, et si possible, qui permette d'atteindre les normes de potabilité européennes ($10 \mu\text{g.L}^{-1}$).

Le second verrou a également consisté à trouver les conditions opératoires idoines pour régénérer le support. En effet, il ne s'agit pas d'une simple complexation du sélénium -auquel cas une élution à l'acide aurait suffi à extraire le sélénium du support- mais bien de la formation d'un composé covalent ; il fallait donc un moyen d'éluer le sélénium sans détruire le support et le DAN greffé.

Résultats majeurs

La voie de synthèse du matériau d'extraction optimisée a montré qu'en utilisant de fortes concentrations de sels de nitrite et en substituant l'anhydride acétique à l'acide sulfurique (au mélange classique $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$), il était possible d'obtenir des supports moins colorés.

Le support membranaire élaboré est bien spécifique du sélénium et ne présente aucune interférence avec les éléments minéraux (anioniques et cationiques) retrouvées dans les ressources en eau naturelles, contaminées ou non, à l'exception notable du Sn^{2+} . Ce dernier agirait comme agent réducteur du sélénium.

Le module d'extraction/détection a pu être mis au point : il est composé d'une fibre optique en forme de Y permettant d'irradier le support et de recueillir le faisceau d'émission ou d'absorption. Ces fibres sont directement reliées soit à un spectrofluorimètre de laboratoire, soit à un spectrophotomètre.

Production scientifique depuis le début du projet

Publications ACL/brevets

Conférences

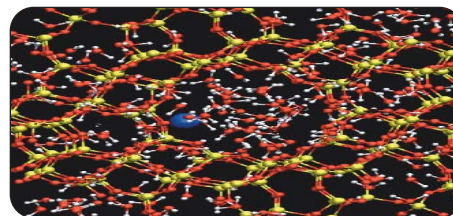
Invitées

- J.-L. Boudenne, B. Coulomb, G. Depecker, C. Branger, A. Margaillan, T. Pigot, S. Blanc, « Elaboration de matériaux d'extraction pour la détermination spectrophotométrique du sélénium inorganique dans les eaux », 7^e congrès international du Groupement de Recherche Universitaire sur les Techniques de Traitement et d'Épuration des Eaux, Pau, 29-31 octobre 2007.
- S. Blanc, T. Pigot, C. Branger, A. Margaillan, G. Depecker, J.-L. Boudenne, B. Coulomb, « Nouveaux matériaux hybrides pour l'extraction du sélénium inorganique dans les eaux : élaboration et caractérisations spectrales », Groupement de Recherche Matériaux Hybrides Organisés Multi-fonctionnels, Biarritz, 5-7 mai 2008.

Colloques :

Modélisation et simulation d'actes chimiques élémentaires en milieu liquide confiné dans des nanopores

Anne Boutin



Electron solvate (en bleu) dans de l'eau confinée dans une zéolithe

Laboratoire de Chimie Physique, UMR 8000, CNRS & Université de Paris Sud

Acronyme	RadioConf
Edition	2005
Durée du projet	36 mois
Financement	109 000 €
Personnels (H-m)	C + EC + IR : 72 Autres IT : Recrutés : 18

Discipline Chimie

Mots clés

- Simulation moléculaire
- Radiolyse en milieu confiné

Résumé

La spécificité d'un fluide confiné dans des cavités d'un matériau poreux réside dans le fait que le fluide subit un effet du confinement qui se rajoute à celui de l'interaction avec les surfaces. Dans un pore de taille nanométrique, on observe en effet de profondes modifications du comportement physico-chimique du fluide confiné, par rapport à ce que l'on connaît dans un fluide macroscopique libre. Ces modifications touchent la structure du liquide, la dynamique individuelle et collective des molécules, et donc la thermodynamique globale du fluide. Elles ne peuvent qu'avoir une influence sur le processus chimique qui s'y déroule. Celle-ci

est mal connue, et encore très peu étudiée. Nous avons développé des outils théoriques pour aider à la compréhension des effets combinés de surface et de confinement sur les actes chimiques élémentaires en phase liquide. Nous nous sommes intéressés à la radiolyse de l'eau en milieu poreux, qui constitue à la fois un problème fondamental intéressant et un problème appliqué important. Nous avons apporté des éclaircissements sur les mécanismes des actes élémentaires de la radiolyse de l'eau confinée, en liaison avec les expériences menées conjointement au laboratoire.

le programme
jeunes chercheuses - jeunes chercheurs

Verrous scientifiques et technologiques, ou points durs

Résultats majeurs

Nous avons étudié les propriétés structurales, spectroscopiques et dynamiques de l'électron hydraté en milieu confiné. Les matériaux choisis pour l'étude de l'effet du confinement sur les propriétés de l'électron hydraté sont des zéolithes, matériaux réguliers très bien caractérisés. Nous avons pu reproduire et interpréter le décalage des spectres d'absorption de l'électron hydraté observé en fonction du confinement.

L'étude des mécanismes de diffusion de l'électron hydraté nous a permis de comprendre le ralentissement important de la vitesse de diffusion de l'électron hydraté en milieu confiné que nous avons mis en évidence.

Production scientifique depuis le début du projet

Publications ACL/brevets

- F.-X. Coudert, R. Vuilleumier & A. Boutin - "Dipole moment, hydrogen bonding and IR spectrum of confined water." *Chem. Phys. Chem.* 7 (2006) 2464.
- F.-X. Coudert & A. Boutin. "Confinement effect on the hydrated electron behaviour." *Chem. Phys. Lett.* 428 (2006) 68.
- K.A. Tay, F.-X. Coudert & A. Boutin. "Mechanism and kinetics of hydrated electron diffusion." *J. Chem. Phys.* 129 (2008) 054505

Conférences

Invitées

- « Properties of confined water » François-Xavier Coudert, Workshop CECAM (Centre Européen de Calcul Atomique et Moléculaire), New developments for first principles molecular dynamics simulations in condensed matter and molecular physics, Lyon, du 15 au 18 mai 2006,
- « Simulation of radiolysis in confined water: structure, dynamics and reactivity ». Anne Boutin, Gordon Research Conference « Radiation Chemistry » 2006, Colby College, ME, USA, du 2 au 7 juillet 2006.
- « Mechanism and kinetics of hydrated electron diffusion ». Kafui Tay, Gordon Research Conference : « Radiation chemistry », Waterville Valley, NH, USA, 6-11 juillet 2008

Colloques : 6

Hydrogels supramoléculaires à base de complexes polymères/cyclodextrines et à fonctionnalité ciblée et/ou permutable

Cyril Brochon

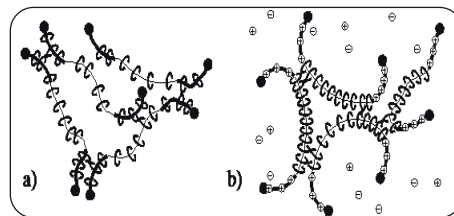


Schéma de la structure moléculaire d'un gel de polyrotaxanes « permutable » à (a) $\text{pH} > 7$ et (b) $\text{pH} < 4$.

LIPHT (UMR) CNRS/Université de Strasbourg

Acronyme	SUPRAGELS
Edition	2005
Durée du projet	36 mois
Financement	150 000 €
Personnels (H-m)	C + EC + IR : 61,2 Autres IT : 18 Recrutés : 24

Discipline Chimie

Mots clés

- Matériaux de fonction
- Polyrotaxane
- Cyclodextine
- Gel
- Chimie supramoléculaire

Résumé

L'objectif principal du projet est l'élaboration et la caractérisation de gels topologiques à fonctionnalité ciblée et/ou permutable à partir de polyrotaxanes (complexes d'inclusion de polymères avec des molécules cycliques) de cyclodextrine. L'introduction de telles fonctionnalités dans ces gels topologiques, déjà prometteurs de par leurs propriétés intrinsèques, permet d'envisager des applications dans des domaines divers (biomédical ou l'électronique plastique...). Le développement de ces nouveaux matériaux constitue la vraie originalité du projet, tout en se basant sur des compétences et des résultats obtenus depuis trois ans sur les gels « glissants » et sur la synthèse de

polyrotaxanes conjugués ainsi que sur l'expertise de laboratoires partenaires du LIPHT dans des domaines complémentaires. Le projet concerne deux types de gels à base de complexes polymère/CD :

- les hydrogels à point de réticulation mobile et à taux de gonflement permutable sous une influence externe,
- les hydrogels de polyrotaxanes conjugués et notamment l'élaboration de réseaux, à base de fullerène, donneur-accepteur à partir de ces hydrogels topologiques.

le programme
jeunes chercheuses - jeunes chercheurs

Verrous scientifiques et technologiques, ou points durs

Le projet a bien progressé de façon globale, notamment beaucoup de progrès concernant la compréhension des propriétés physico-chimiques des polyrotaxanes « modèles » et des gels correspondants, ont été accomplis. Cela dit l'avancement n'est pas homogène et il est moins important concernant les systèmes complètement conjugués ce qui a freiné un peu les interactions entre partenaires (1 et 2 surtout) car elles étaient surtout prévues sur ce point. Cependant une stratégie alternative consistant à utiliser des copolymères à blocs pour viser des systèmes conjugués et donc des propriétés optoélectroniques, a été développée et semble plus prometteuse.

Résultats majeurs

Le projet a abouti à quatre résultats majeurs :

- La compréhension du comportement des polyrotaxanes à base de PEG et de cyclodextrines, en solution semi-diluée ainsi qu'après réticulation.
- La synthèse et la caractérisation en solution aqueuse de polyrotaxanes sensibles au pH, à partir d'un copolymère à blocs comportant une séquence de PEG et des séquences ionisables de type PEI.
- La synthèse et la caractérisation de dimères de cyclodextrines à partir d'une molécule de C_{60} .
- L'obtention d'un polyrotaxane présentant une séquence conjuguée et des séquences sensibles au pH, obtenu à partir d'un copolymère à blocs comportant une séquence conjuguée de type poly(para phénylène) et des séquences ionisables de type PEI.

Production scientifique depuis le début du projet

Publications ACL/brevets

- C. Travelet, G. Schlatter, C. Brochon, A. Lapp, G. Hadziioannou Soft Matter, 2008, 4 (9), pp. 1855-1860.
- G. Fleury, G. Schlatter, C. Brochon, G. Hadziioannou, Advanced Materials, 2006, 18 (21), pp. 2847-2851.
- G. Fleury, G. Schlatter, C. Brochon, C. Travelet, A. Lapp, P. Lindner, G. Hadziioannou, Macromolecules, 2007, 40 (3), pp. 535-543.
- K. Karaky, C. Brochon*, G. Schlatter, G. Hadziioannou, Soft Matter, 2008, 4, 1165-1168
- Yong Chen, Yali Wang, Pierre Sinaÿ, André Rassat, Yu Zhao, Yongmin Zhang. Tetrahedron 2006, 62, 2045-2049.
- Annamaria Quaranta, Yongmin Zhang, Yali Wang, Ruth Edge, Suppiah Navaratnam, E. J. Land, René V. Bensasson Chem. Physics 2008, acceptée

Conférences

Invitées

Colloques : 9

Spectroscopie RMN rapide pour l'étude de structure, dynamique, interaction, et repliement de macromolécules biologiques

Bernhard Brutscher

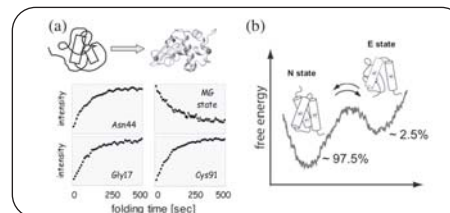
Institut de Biologie Structurale - J.-P. Ebel (CEA-CNRS-UJF), Grenoble.

Acronyme RMN rapide
Edition 2005
Durée du projet 36 mois
Financement 150 000 €
Personnels (H-m) C + EC + IR : 74,4
 Autres IT : 7,2
 Recrutés : 9

Discipline
Mots clés

Chimie

- Spectroscopie RMN multidimensionnelle
- Méthodologie RMN
- Structure de protéines
- Repliement de protéines
- Acides nucléiques



(a) Repliement d'une protéine suivi par RMN 2D en temps réel. (b) Caractérisation structurale d'un état excité partiellement déplié d'une protéine par RMN rapide.

Résumé

Ce projet était axé autour du développement de nouvelles méthodes de spectroscopie RMN multi-dimensionnelle permettant d'accélérer l'acquisition des données sur des échantillons biomoléculaires (protéines ou acides nucléiques) par plusieurs ordres de grandeur. Ces développements ont permis d'accélérer la cadence des études structurales de biomolécules par RMN ; ils ont également permis d'accéder à des systèmes moléculaires de plus grande taille. De plus, la RMN rapide permet l'étude de systèmes moléculaires intrinsèquement instables et de conformations transitoires qui apparaissent au cours du repliement de certaines protéines. Ces développements ont aussi un impact sur des études RMN à haut débit, permettant par exemple l'évaluation systématique d'un grand

nombre de conditions bio- et physico-chimique dans le cadre d'une étude structurale par RMN ou par cristallographie aux rayons X, ou d'identifier les ligands d'une molécule cible au sein d'une librairie de composés. Pour finir, la RMN ultra-rapide fournit un nouvel outil permettant l'étude avec une résolution atomique de processus cinétiques, comme le suivi en temps réel du repliement d'une protéine, des changements conformationnels en lien avec une activité enzymatique, ou encore des phénomènes d'échange hydrogène-deutérium qui donnent accès à des états de plus haute énergie, partiellement désordonnés et peuplés à très faible pourcentage dans des conditions natives.

le programme
jeunes chercheuses - jeunes chercheurs

Verrous scientifiques et technologiques, ou points durs

Résultats majeurs

- Mise au point d'une nouvelle technique, SOFAST 2D RMN, qui permet de suivre des cinétiques moléculaires, comme le repliement ou le dépliage d'une protéine en temps réel avec une résolution temporelle de l'ordre de la seconde à une résolution atomique.
- Caractérisation structurale d'un état excité de KIX, domaine fonctionnel de la protéine CBP (CREB binding protein) impliquée dans la régulation de la transcription.
- Mise au point d'un logiciel qui intègre un certain nombre d'outils spectroscopiques et d'analyse pour l'attribution rapide des spectres RMN de protéines.

Production scientifique depuis le début du projet

Publications ACL/brevets

- P. Schanda, V. Forge, B. Brutscher, Protein folding and unfolding studied at atomic resolution by fast 2D NMR spectroscopy, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* (2007) 104, 11257-11262.
- P. Schanda, B. Brutscher, R. Konrat, M. Tollinger, Folding of the KIX domain: Characterization of the equilibrium analog of a folding intermediate using $^{15}\text{N}/^{13}\text{C}$ relaxation dispersion and fast $^1\text{H}/^2\text{H}$ amide exchange NMR spectroscopy, *J. Mol. Biol.* (2008), 380, 726-741.
- E. Lescop, B. Brutscher, Hyperdimensional protein NMR Spectroscopy in peptide sequence space, *J. Am. Chem. Soc.* (2007) 129, 11916-11917.
- E. Lescop, R. Rasia, B. Brutscher, Hadamard amino-acid-type edited experiment for fast protein resonance assignment, *J. Am. Chem. Soc.* (2008) 130, 5014-5015.
- M. Gal, P. Schanda, B. Brutscher, L. Frydman, UltraSOFAST HMQC NMR and the Repetitive Acquisition of 2D Protein Spectra at Hz Rates, *J. Am. Chem. Soc.* (2007) 129, 1372-1377.
- P. Schanda, H. Van Melckebeke, B. Brutscher, Speeding up three-dimensional protein NMR experiments to a few minutes, *J. Am. Chem. Soc.* (2006) 128, 9042-9043.

Conférences

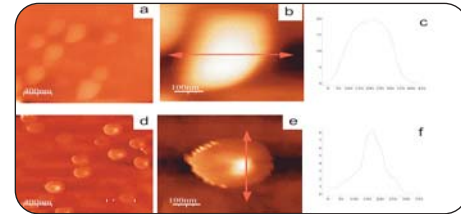
Invitées

- XXIIInd ICMRBS, San Diego (U.S.A.), 24-29 August 2008
- Gordon conference "Computational Aspects – Biomolecular NMR", Il Ciocco (Italy), 18-23 May 2008.
- EUROMAR, Taragona (Spain), 1-5 July 2007.
- XXInd ICMRBS, Göttingen (Germany), 20-25 August 2006.
- NMRnd drug discovery, Barcelona (Spain), 19-21 October 2006.

Colloques :

Assemblage supramoléculaire Nanostructurés d'Origine Végétale

Bernard Cathala



Mise en évidence par microscopie de force atomique de la structure en cœur couronne des nanoparticules Lignine de synthèse-xylanes. (Barakat et al, Biomacromolecules, 9(2), 487-493, 2008)

© C. Cathala/Plateforme BIOD, INRA, BIA Nantes

Institut National de Recherche Agronomique, Unité Biopolymères, Interactions et Assemblages.

Acronyme ASMNaNOV
Edition 2005
Durée du projet 36 mois
Financement 150 000 €
Personnels (H-m) C + EC + IR : 40
Autres IT :
Recrutés :

Discipline Chimie

Mots clés

- Biopolymères végétaux
- Assemblages
- Nanostructure
- Biomimétique

Résumé

Afin de répondre à toutes les exigences de leur développement (port aérien, résistance aux pathogènes, transferts de nutriments),... les végétaux ont élaboré au cours de l'évolution des structures fonctionnelles complexes et hiérarchisées (assises lipidiques, corpuscules protéiques, parois végétales primaires et secondaires, microtubules, ...). Toutes ces structures présentent des propriétés fonctionnelles aussi diverses que remarquables basées sur des organisations/structurations très élaborées des biopolymères qui les composent. Majoritairement les structures clés pour la création de ces fonctionnalités se situent aux échelles nano et microscopiques. L'objectif du projet était la compréhension de l'information fonctionnelle portée par ces polymères et

l'organisation associée. Le projet avait également pour ambition de développer des stratégies de structuration aux échelles nano et microscopiques de biopolymères ou d'ensembles déjà préassemblés (agrégats, cristaux, bicouches lipidiques,.. manipulés comme autant d'objets individuels). Ces approches ont permis de développer de nouveaux assemblages soit à visées biomimétiques pour permettre de mieux comprendre le vivant et favoriser une meilleure utilisation/valorisation des matières premières issues de la biomasse, ou bien dédiés à une fonction spécifique pour générer des nouveaux matériaux à base de polymères d'origine naturelle.

le programme
jeunes chercheuses - jeunes chercheurs

Verrous scientifiques et technologiques, ou points durs

Le point clef de ce projet réside dans l'interdisciplinarité qu'il sous-entend puisqu'il faut à la fois allier les techniques performantes de production et de modification des biopolymères avec des techniques de structuration et de caractérisation sophistiquées des assemblages.

Résultats majeurs

- Purification et modification enzymatique de biopolymères végétaux (pectine, homogalacturonane, extensines, arabinoxylanes, complexes polysaccharides/lignine de synthèse, nanocristaux de cellulose).
- Synthèse et caractérisation de nanoparticules modèles de parois secondaires.
- Elaboration de systèmes biomimétiques : a) des parois végétales primaires (i.e. interactions pectines/extensines , b) des parois végétales secondaires (composites à phase cristalline orientée)
- Construction d'assemblages nanostructurés à base de polymères végétaux possédant des nouvelles propriétés fonctionnelles (optiques).

Production scientifique depuis le début du projet

Publications ACL/brevets

- Characterization of arabinoxylan-DHP (dehydrogenation polymers = lignin model compounds) nanoparticles. A. Barakat, J. L. Putaux, L. Saulnier, B. Chabbert, B. Cathala, *Biomacromolecules* , 8 : 1236-1245, 2007.
- Effect of reaction media concentration on the solubility and the chemical structure of lignin model compounds A. Barakat, B. Chabbert, B. Cathala, *Phytochemistry* 68, 2118-2125, 2007
- Supramolecular organization of heteroxylan- Dehydrogenation Polymers (synthetic lignin) nanoparticles. Abdellatif Barakat, Cédric Gaillard, Didier Lairez, Luc Saulnier, Brigitte Chabbert, Bernard Cathala, *Biomacromolecules*,; 9(2), 487-493, 2008.

Conférences

Invitées

Colloques : 5

Le Carbure de Silicium Cubique : un tremplin vers les Nitrures Cubiques à Grand Gap : AlN, GaN

Didier Chaussende



Photographie de cristaux de 3C-SiC obtenus par nucléation spontanée à 2100°C en phase gazeuse (taille moyenne : 4 mm).

LMGP (UMR5628), Institut Polytechnique de Grenoble.

Acronyme	CarNiCub
Edition	2005
Durée du projet	36 mois
Financement	150 000 €
Personnels (H-m)	C + EC + IR : 58 Autres IT : 5 Recrutés : 10

Discipline Chimie

Mots clés

- Semi-conducteurs
- Cristallogenèse
- Modélisation
- Hétéro-épitaxie
- Liquide phase

Résumé

L'émergence d'une filière « semi-conducteurs à grand gap cubiques - β » (carbures, et nitrures) requiert la disponibilité de monocristaux de β -SiC (ou 3C-SiC) d'excellente qualité cristalline. Toutes les tentatives rapportées depuis plusieurs décennies n'ont pas conduit à des résultats probants. Elles ont toutes buté sur deux problèmes majeurs qui sont i) l'absence de germes de β -SiC et ii) l'absence d'un procédé de croissance adapté. L'objectif de ce projet est de démontrer les premiers cristaux massifs de β -SiC au monde par des méthodes originales, ainsi que d'en développer les différentes briques scientifiques et technologiques. Les travaux s'articulent autour de 3 axes principaux :

- Formation de germes β -SiC par hétéroépitaxie sur des substrats β -SiC commerciaux par un mécanisme de type Vapeur-Liquide-Solide.

- Développement des connaissances sur la phase cubique par voie gazeuse ainsi que des outils de caractérisation spécifique (comme la microscopie de biréfringence).

- Démonstration de la croissance massive du 3C-SiC en solution métallique à haute température.

Pour chaque axe, une attention particulière est portée sur l'étude détaillée des mécanismes physico-chimiques mis en jeu. Le dernier axe implique notamment une approche globale, couplant expérimentation, caractérisation et simulation/modélisation du procédé.

le programme
jeunes chercheuses - jeunes chercheurs

Verrous scientifiques et technologiques, ou points durs

Le principal verrou technologique est le procédé de croissance en solution haute température ($1600^{\circ}\text{C} < T < 2200^{\circ}\text{C}$). Il n'y a à notre connaissance qu'un seul laboratoire (Japon) possédant ce savoir-faire. Les deux principaux verrous scientifiques sont i) l'élimination des macles lors de la formation du germe de 3C-SiC car les deux possibilités pour poser l'axe ternaire du 3C-SiC sur l'axe d'ordre 6 d'un substrat 6H-SiC commercial sont équiprobables. ii) la stabilisation du front de croissance lors de la croissance du 3C-SiC massif en solution. Toutes les tentatives antérieures ont conduit à du polycristal après une centaine de micromètres. A noter que ces deux points n'ont jamais été « déverrouillés » dans la littérature.

Résultats majeurs

- Démonstration de couches hétéro-épitaxiées de 3C-SiC sur 6H-SiC, totalement exemptes de macles sur une surface de 1cm^2 . Ceci résout le problème de la disponibilité des germes de 3C-SiC.
- Démonstration de la croissance de 3C-SiC en phase gazeuse à très haute température (2100°C). Ceci remet en question de nombreux travaux antérieurs sur la stabilité de la phase 3C et notamment sur la transition $\alpha \rightarrow \beta$, qui devrait apparaître dans cette gamme de température.
- Démonstration d'un front de croissance stable sur plus de 20 heures en solution ($45\mu\text{m/h}$).
- Développement d'équipements de cristallogénèse et de savoir-faire uniques au monde, aussi bien sur les couches minces par mécanisme VLS que sur la croissance massive.

Production scientifique depuis le début du projet

Publications ACL/brevets

- D. Chaussende, F. Mercier, R. Madar and M. Pons, Comparative study of differently grown 3C-SiC single crystals with birefringence microscopy Materials Science Forum 600-603 (2009) p. 71-74.
- D. Chaussende, J. Eid, F. Mercier, R. Madar and M. Pons, Nucleation and Growth of 3C-SiC single crystals from the vapor phase, Proceedings of ECSCRM08, to be published in Materials Science Forum.
- J. Eid, I-G. Galben, G. Zoulis, T. Robert, D. Chaussende, S. Juillaguet, A. Tiberj and J. Camassel, Nitrogen doping of 3C-SiC single crystals grown by CF-PVT, proceedings of ECSCRM08, to be published in Materials Science Forum.
- O. Kim-Hak, G. Ferro, J. Dazord, P. Chaudouët and D. Chaussende, Effects of Temperature and Heating Rate on the Precipitation of 3C-SiC Islands on 4H-SiC(0001) From a Liquid Phase, Proceedings of ECSCRM08, to be published in Materials Science Forum.
- F. Mercier, D. Chaussende, J-M. Dedulle, M. Pons and R. Madar, Top Seeded Solution Growth of 3C-SiC single crystals, Proceedings of ECSCRM08, to be published in Materials Science Forum.

Conférences

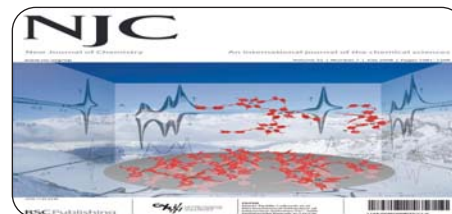
Invitées

- G. Ferro, M. Soueidan, O. Kim-Hak, F. Cauwet and Y. Monteil, "Growth of SiC from a liquid phase at low temperature", European Conference on Silicon Carbide and Related Materials, Newcastle (UK), Septembre 2006
- J-M. Dedulle, F. Mercier, D. Chaussende and M. Pons, Modeling of high temperature Crystal Growth process, COMSOL Conference (2007) Grenoble France.
- G. Ferro, O. Kim-Hak, M. Soueidan, D. Carole, V. Souliere, J. Dazord, F. Cauwet, "VLS growth of 3C-SiC on β -SiC substrate : from nucleation to twin elimination", Material Research Symposium, San Francisco (USA), Mars 2008
- D. Chaussende, J. Eid, F. Mercier, R. Madar and M. Pons, Nucleation and Growth of 3C-SiC single crystals from the vapor phase, 7th European Conference on Silicon carbide and Related Materials, September 7-11 (2008) Barcelona, Spain.

Colloques : 33

Polymères de coordination multifonctionnels structurés autoassemblés

Marie-Noëlle Collomb



Oligomeric structures being deposited onto a platinum electrode, represented here as a shiny disk. This depiction is housed in a cube formed by some of the cyclic voltammograms recorded during the electrodeposition process.

Laboratoire de Chimie Inorganique Rédox, Institut de Chimie Moléculaire de Grenoble - FR CNRS 2607

Acronyme	Polycomsa	Discipline	Chimie
Edition	2005	Mots clés	<ul style="list-style-type: none">• Photochimie• Electrochimie• Chimie de Coordination• Polymère• Propriétés électroniques
Durée du projet	36 mois		
Financement	150 000 €		
Personnels (H-m)	C + EC + IR : 118,8		
	Autres IT :		
	Recrutés :		

Résumé

L'objectif de notre projet était de synthétiser, de caractériser et d'étudier les propriétés de nouvelles architectures organisées basées sur des polymères de coordination « auto-assemblés » multifonctionnels dans le cadre d'applications à des dispositifs activables à l'échelle nanométrique. L'originalité de ces polymères repose sur leur multifonctionnalité avec des propriétés électro- et photo-activables grâce à la complexation conjointe et alternée de deux métaux différents ; la majorité des polymères décrits dans la littérature étant monométalliques. La construction de ces polymères est basée sur l'utilisation de ligands hétéroditopiques : un site bidentate (ligand bipyridine) pour complexer le Ru qui confère les propriétés photorédox au polymère, ce site étant relié de manière covalente à deux sites tridentate (ligands terpyridine) pour complexer le second

métal M ($M = \text{Zn}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}/3+$) qui apporte des propriétés variées comme des propriétés rédox en interaction avec le centre photorédox. Le second métal M assure aussi la polymérisation de coordination. Ce projet consistait également au développement de systèmes modèles de dimensions finies (complexes trinucéaires de type Ru-M-Ru), jusqu'à l'étude des propriétés électrochimiques et électroniques du complexe monométallique M (notamment dans le cas du manganèse). Par ailleurs, les systèmes à base de manganèse sont intéressants dans le cadre de la modélisation des transferts d'électrons dans le Photosystème II (centre d'oxydation de l'eau en oxygène) lors du cycle de la photosynthèse.

le programme
jeunes chercheuses - jeunes chercheurs

Verrous scientifiques et technologiques, ou points durs

La réalisation d'un tel projet demande des compétences variées : synthèse organique et inorganique, électrochimie, photophysique, photochimie, ainsi que l'utilisation de diverses spectroscopies (absorption UV-visible, Résonance Paramagnétique Electronique). La complémentarité des compétences des différents chercheurs et enseignant-chercheurs impliqués dans ce projet couvre ces différentes expertises. L'étape clé pour la synthèse des polymères a consisté en la synthèse des ligands hétéroditopiques.

Résultats majeurs

Des polymères alternant un site $M(II)$ et $Ru(II)$ ont été obtenus avec un certain nombre de métaux, $M = Fe^{2+}$, Zn^{2+} et Co^{2+} à la fois sous forme soluble et à l'état solide. En effet, l'un des résultats marquants de ce projet est la génération de matériaux stables obtenus par fixation des polymères à la surface d'une électrode sous forme de films minces par une méthode électrochimique d'électrodéposition. Cette technique présente également l'avantage de contrôler la quantité d'espèces déposées. En solution ou sous forme de films, ces polymères présentent les propriétés ciblées puisqu'ils sont électro- et photoactivables. La procédure d'électrodéposition a été mise au point avec des polymères monométalliques de $Fe(II)$. Ce dernier travail publié dans *New J. Chem.* 2008, 32, 1117-1123, a fait l'objet de la couverture du journal du mois de juillet.

Production scientifique depuis le début du projet

Publications ACL/brevets

- J. Lombard, J.-C. Leprêtre, J. Chauvin, M.-N. Collomb, A. Deronzier - Photoredox vs. energy transfer in a $Ru(II)$ - $Fe(II)$ supramolecular complex built with an heteroditopic bipyridine-terpyridine ligand. *Dalton Transactions*, 2008, 658-666.
- C. Duboc, M.-N. Collomb, J. Pécaut, A. Deronzier, F. Neese - Definition of magneto-structural correlations for the $MnII$ ion. *Chem. Eur. J.* 2008, 14, 6498-6509.
- J. Lombard, J.-C. Leprêtre, D. Jouvenot, A. Deronzier, M.-N. Collomb. Electrochemical behaviour of interaction between Fe^{2+} with bisbipyridyl ligands in CH^3CN . Application to an easy electrochemical procedure for tailoring films of $Fe(bpy)^{32+}$ like cores ($bpy = 2,2'$ -bipyridine). *New J. Chem.* 2008, 32, 1117-1123.
- S. Romain, C. Duboc, F. Neese, E. Rivière, L. R. Hanton, A. G. Blackman, C. Philouze, J.-C. Leprêtre, A. Deronzier, M.-N. Collomb. An unusual stable mononuclear $MnIII$ bis-terpyridine complex exhibiting Jahn-Teller compression: electrochemical synthesis, physical characterization and theoretical study. *Chem. Eur. J.* 2008 in press.
- C. Duboc, M.-N. Collomb. Détermination des propriétés électroniques de complexes du manganèse. Spectroscopie de résonance paramagnétique électronique à haut champ (RPE-HF) et calculs théoriques : une combinaison gagnante. *L'actualité chimique*, 2009, sous presse.

Conférences

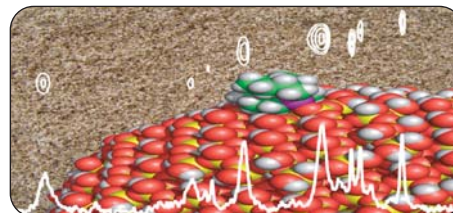
Invitées

- M.-N. COLLOMB- Complexes de manganèse modèles du photosystème II, l'apport de l'électrochimie. Journée d'Electrochimie 2007, Lyon-Villeurbanne, 2-6 juillet 2007 (Conférence thématique).
- M.-N. COLLOMB, C. BAFFERT, S. ROMAIN, J.-C. LEPRETRE, et A. DERONZIER. Evaluation of the true ability of the terpyridine binuclear complex $[Mn^{2+}_{III}-VO_2(terpy)_2(H^2O)_2]^3+$ to act as a catalyst for water oxidation. Gordon Research Conferences: Conference: renewable energy: solar fuels, Ventura Beach Marriott, Californie (USA), 21-26 janvier 2007
- M.-N. COLLOMB, S. ROMAIN, J.-C. LEPRETRE, J. CHAUVIN et A. DERONZIER. Electron transfer processes in multinuclear ruthenium-manganese complexes for modelling photosystem II. 40th Heyrovsky Discussion on Electrochemistry of Molecules with Multiple Redox Centers, Trest (République Tchèque) 10-14 juin 2007

Colloques : 13

Détermination structurale de sites actifs par RMN du solide

Christophe Coperet



Représentation schématique d'un catalyseur hétérogène bien-défini supporté sur silice et son spectre RMN.

Laboratoire de Chimie Organométallique de Surface, UMR 9986, Villeurbanne.

Acronyme	SAPREMANS
Edition	2005
Durée du projet	45 mois
Financement	150 000 €
Personnels (H-m)	C + EC + IR : 54 Autres IT : Recrutés : 29,5

Discipline Chimie

Mots clés

- RMN du solide
- Catalyseurs hétérogène à sites uniques
- Sites actifs
- Intermédiaires
- Métathèses

Résumé

La catalyse hétérogène fait partie des réponses évidentes aux problèmes environnementaux et au développement durable. Néanmoins, le développement de procédés plus efficaces et plus propres nécessite de comprendre à un niveau moléculaire la structure des sites actifs de tels catalyseurs afin de pouvoir les améliorer par une approche rationnelle. Dans ce cadre, nous avons développé des outils RMN du solide pour élucider la structure de sites actifs et

comprendre l'évolution structurale de ces sites actifs lors de la réaction catalytique. Plus particulièrement, ces nouveaux outils nous ont permis de 1) de déterminer la structure et la dynamique des sites actifs de catalyseurs hétérogènes bien-définis de métathèse des alcènes et des alcanes, 2) de comprendre l'évolution et la désactivation de ces catalyseurs.

le programme
jeunes chercheuses - jeunes chercheurs

Verrous scientifiques et technologiques, ou points durs

- Obtention de spectres RMN du solide haute résolution en proton.
- Obtention de spectres 2D (HETCOR et J-résolu), malgré des temps t^2 courts.
- Mesure de constantes de couplage dipolaire C-H et compréhension de la dynamique des systèmes, pour évaluer les distances C-H.
- Observation d'intermédiaires réactionnels et caractérisation d'espèces désactivées.

Résultats majeurs

- Mesure de la dynamique des sites actifs, et démonstration de la difficulté de mesurer des distances interatomiques (e.g. C-H) à cause de la présence de dynamique, même à basses températures (-80 °C).
- Evaluation d'un nouveau rapporteur de la présence de liaison agostique : l'anisotropie de δ .
- Observation des intermédiaires réactionnels de métathèse des alcènes sur un catalyseur hétérogène bien-défini, c.a.d. les métallacyclobutanes et les métallocarbènes.
- Distinction des espèces greffées et dégreffées, par mesure de t^2 , et mise en évidence de la désactivation par dégreffage.

Production scientifique depuis le début du projet

Publications ACL/brevets

- $\text{CH}_3\text{-ReO}_3$ on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: understanding its structure, initiation and reactivity in olefin metathesis. A. Salameh, J. Joubert, A. Baudouin, F. Delbecq, P. Sautet, J.-M. Basset, C. Copéret, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, 46, 3870.
- Dynamics of Silica Supported Catalysts Determined by Combining Solid State NMR Spectroscopy and Periodic DFT Calculations. F. Blanc, J.-M. Basset, C. Copéret, A. Sinha, Z. J. Tonzetich, R. R. Schrock, X. Solans-Monfort, E. Clot, O. Eisenstein, A. Lesage and L. Emsley *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130, 6288.
- High Resolution Solid State NMR Spectroscopy in Surface Organometallic Chemistry : Access to Molecular Understanding of Active Sites of Well-defined Heterogeneous Catalysts. F. Blanc, C. Copéret, A. Lesage, L. Emsley *Coord. Chem. Rev.* 2008, 37, 518.
- $\text{CH}_3\text{-ReO}_3$ on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: activity, selectivity, active site and deactivation in olefin metathesis. A. Salameh, A. Baudouin, J.-M. Basset, C. Copéret *J. Catal.* 2008, 253, 180.
- Direct Observation of reaction intermediates for a well-defined heterogeneous alkene metathesis catalyst. F. Blanc, R. Berthoud, C. Copéret, A. Lesage, L. Emsley, R. Singh, T. Kreickmann, R. R. Schrock *Proc. Nat. Acad. Sci.* 2008, 105, 12123.
- Structure-reactivity relationship in alkane metathesis using well-defined silica supported alkene metathesis catalyst precursors. F. Blanc, J. Thivolle-Cazat, J.-M. Basset, C. Copéret *Chem. Eur. J.* 2008, 14, 9030-9037.

Conférences

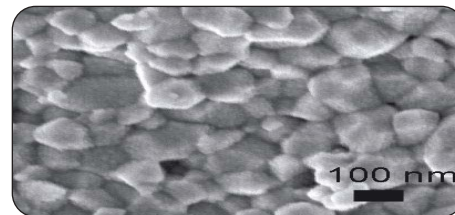
Invitées

- International Congress on Coordination Chemistry (ICCC) - 2008 (Jerusalem, Israel, 19-24/07/2008).
- Plenary lecture, 19th IUPAC International Conference on Physical Organic Chemistry (Santiago de Compostella, Spain, 13-18/07/2008).
- International Symposium on Creation and Control of Advanced Selective Catalysis (Kyoto, Japan, 8-12/07/2008).
- ISRIUM - 2007 (Ascona, Switzerland, 19-24/08/2007).
- International Symposium in Olefin Metathesis (ISOM-17) - 2007 (Pasadena, USA, 29/07-03/08/2007).

Colloques :

Nanostructured ceramics : materials of future in Solid Oxide Fuel Cells

Guilhem Dezanneau



Céramique dense nanostructurée de cériane gadolinée obtenue par frittage SPS.

Laboratoire Structures, Propriétés et Modélisation des Solides (SPMS) UMR 8580 CNRS Ecole Centrale de Paris

Acronyme NanoMat-SOFC
Edition 2005
Durée du projet 36 mois
Financement 150 000 €
Personnels (H-m) C + EC + IR : 30
Autres IT : 2
Recrutés : 18

Discipline Chimie

Mots clés

- Céramiques nanostructurées
- Conduction ionique
- Electrolytes
- Spark Plasma Sintering SPS

Résumé

Le but du projet NANOMAT-SOFC consistait essentiellement à voir dans quelle mesure la présence de joints de grains au sein de céramiques nanostructurées facilitait ou non le passage des anions oxygène. Nous avons travaillé sur la cériane gadolinée $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$ qui est un matériau désormais standard dans le domaine des piles à combustible. Lors de cette étude, j'ai fabriqué par la méthode de SPS des céramiques denses de tailles de grain inférieures à la centaine de nanomètres. Les mesures électriques de ces céramiques nano ont cependant montré que le caractère bloquant des joints de grains perpendiculaires au transport est prépondérant devant un possible effet de court-circuit des joints de grains parallèles au transport. J'ai également appliqué la méthode de frittage par Spark Plasma Sintering à la densification de composés difficilement

densifiables tels que les silicates de lanthane ou le zirconate de baryum. Dans le cas du composé $La_{0.33}Si_6O_{26}$, nous avons obtenu des céramiques denses (compacité de 100%) et transparentes dès 1200°C alors que les méthodes classiques de frittage imposaient une température minimale de 1600°C pour obtenir une densité supérieure à 95%. Nous avons également mesuré les propriétés électriques de ces phases et montré que la conductivité était supérieure à celle de la zircone à une température de 700°C. Les succès du projet ANR "jeunes chercheurs" nous ont amenés à appliquer les outils que nous avons développés pour la fabrication de nouvelles nanocéramiques fonctionnelles aux propriétés ferroélectriques, magnétiques, magnétorésistives ou de conduction ionique remarquables.

le programme
jeunes chercheuses - jeunes chercheurs

Verrous scientifiques et technologiques, ou points durs

Le principal point dur était l'obtention de céramiques denses avec des tailles de grain inférieures à 100 nm. Nous avons dépassé ce point de blocage en utilisant la technique de Spark Plasma Sintering et en développant une cellule de frittage haute pression.

Résultats majeurs

Nous avons pu obtenir des céramiques de conducteurs ioniques denses avec des tailles de grain inférieures à 100 nm. Les propriétés de conduction de ces céramiques sont inférieures à celles de céramiques de taille de grain micrométriques. Nous avons alors développé une cellule de frittage haute pression pour obtenir des tailles de grain inférieures à 50 nm afin de révéler le possible effet de court-circuit le long des joints de grains. Cette nouvelle cellule SPS haute pression permet le frittage jusqu'à 800°C sous 500 MPa. Nos travaux portent actuellement sur l'amélioration des performances de cette cellule afin de la rendre plus robuste.

Production scientifique depuis le début du projet

Publications ACL/brevets

- Influence of synthesis route and composition on electrical properties of $\text{La}_{9.33} + x\text{Si}_6\text{O}_{26} + 3x/2$ oxy-apatite compounds. A. Chesnaud, G. Dezanneau, C. Estournès, C. Bogicevic, F. Karolak, S. Geiger, G. Geneste. *Solid State Ionics*, 179, 2008, 1929-1939
- A versatile and low-toxicity route for the production of electroceramic oxide nanopowders. A. Morata, A. Chesnaud, A. Tarancon, S. Estradé, F. Peiró, J.R. Morante, G. Dezanneau. *Eur. J. Inorg. Chem.* 6, 954-960, 2008
- Preparation of transparent oxyapatite ceramics by combined use of freeze-drying and spark-plasma sintering. A. Chesnaud, C. Bogicevic, F. Karolak, C. Estournès, G. Dezanneau, *Chem. Commun.*, 15, 1550-1552, 2007
- Ab initio study of lanthanum-doped BaSnO₃ proton conductor. E. Bévilion, G. Geneste, Y. Wang, A. Chesnaud, G. Dezanneau. *Ionics* 14, 293-301, 2008
- Theoretical and experimental study of the structural, dynamical and dielectric properties of perovskite BaSnO₃. E. Bevilion, A. Chesnaud, YZ. Wang, G. Dezanneau, G. Geneste. *Journal of Physics-Condensed matter*, 20, art. n°145217, 2008

Conférences

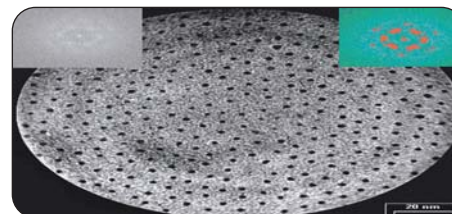
Invitées

- "Influence of microstructure and sintering routes on the transport properties of apatite materials for fuel cells" A. Chesnaud, C. Estournès, C. Bogicevic, F. Karolak, G. Geneste, G. Dezanneau. 3rd International Symposium Novel Materials and their Synthesis (NMS?III), 2007, Shanghai, China

Colloques : 3

Structures dendritiques pour l'élaboration de nanomatériaux de fonction

Bertrand Donnio



Auto-organisation spontanée en réseau hexagonal de nanoparticules d'or dendronisées de 2.1 nm de diamètre.

Institut de physique et chimie des matériaux de Strasbourg (IPCMS)

Acronyme	DENDRIMAT
Edition	2005
Durée du projet	36 mois
Financement	150 000 €
Personnels (H-m)	C + EC + IR : 94,8 Autres IT : Recrutés : 19

Discipline Chimie

Mots clés

- Dendrimères
- Auto-organisation
- Magnétisme
- Nanoparticules
- Molécule aimant

Résumé

Les buts et objectifs du projet : i) Conception de matériaux dendritiques fonctionnalisés et élaboration de méthodologies de synthèse ii) Obtention de nanomatériaux à fonctions intégrées pour d'éventuelles applications en biologie, électronique moléculaire, ou optique.

Les dendrons sont conçus afin d'induire des fonctions spécifiques comme la reconnaissance moléculaire (greffage de chélates spécifiques), la solubilité (greffage de chaînes aliphatiques, éther oxydes), le mésomorphisme (greffage de mésogènes) ou la luminescence (greffage de chromophores). Le choix des dendrimères est dû à leur structure hyperbranchée qui permet de rassembler un nombre élevé de groupes fonctionnels par unité de volume (hyperfonctionnalisation) et ainsi d'exalter ces propriétés (par effets additifs, coopératifs et/ou synergiques).

Selon les propriétés visées, différents types de matériaux dendritiques ont été envisagés :

- Dendrimères Janus dont l'un des lobes est fonctionnalisé par des chélates spécifiques de certains métaux pour accroître leur degré de reconnaissance moléculaire ;
- Dendrimères luminescents et auto-organisables obtenus par l'insertion en périphérie et/ou au sein même de l'arborescence de chromophores mésomorphes ;
- Hybrides dendritiques à cœur magnétique obtenus par le remplacement des centres dendritiques moléculaires organiques par des entités inorganiques multivalentes, comme des clusters polymétalliques ou des nanoparticules (métalliques, alliées, oxydes), et fonctionnalisés par des ligands structurants et/ou à propriétés physico-chimiques et optiques modulables ; ceci implique le développement d'une chimie spécifique pour le contrôle de la taille et de la forme des nanoparticules et de la fonctionnalisation de surface.

Le programme jeunes chercheuses - jeunes chercheurs

Verrous scientifiques et technologiques, ou points durs

- Echec des tentatives d'auto-organisation du Mn 12 sur surfaces (spin-cast, LB). De nouveaux ligands dendritiques, plus structurants et moins amphiphiles, sont en cours de synthèse.
- Difficulté du contrôle du greffage de ligands sur les nanoparticules de ferrite. Dans certains cas, problème de reproductibilité.
- Aucune théorie actuelle ne permet d'expliquer le magnétisme de l'or. Etude en cours pour augmenter le moment magnétique des particules d'or. Voir s'il existe une relation magnétisme-mésomorphisme.
- Difficulté d'interprétation des propriétés optiques linéaires et non-linéaires des dendrimères luminescents.

Résultats majeurs

- Méthodologie de greffage de ligands dendritiques luminescents et/ou mésomorphes à fonction d'ancrage phosphonate sur des nanocristaux d'oxyde de fer
- Propriétés ferromagnétiques et mésomorphes de particules d'or dendronisées (diamètre de 2.1 nm).
- Auto-organisation de basses dimensionnalités de molécules aimants "Mn12" fonctionnalisées.
- Conception et synthèse de chélateurs dendritiques amphiphiles pour le développement de matériaux magnétiques et agents de contraste IRM et organisation en films minces de type Langmuir et Langmuir-Blodgett.
- Conception et synthèse de radiopharmaceutiques dendritiques spécifiques du cerveau. Etude systématique des propriétés mésomorphes, luminescentes et photoconductrices de dendrimères portant divers chromophores périphériques.

Production scientifique depuis le début du projet

Publications ACL/brevets

- T. J. Daou, S. Buathong, D. Ung, B. Donnio, G. Pourroy, D. Guillon, S. Bégin Sensors Actuators B 2007 126 159–162 (Investigation of the grafting rate of organic molecules on the surface of magnetite nanoparticles as a function of the coupling agent)
- B. Donnio, P. García-Vázquez, J.-L. Gallani, D. Guillon, E. Terazzi Adv. Mater. 2007 19 3534-3539 (Dendronized ferromagnetic gold nanoparticles self-organized in a thermotropic cubic phase)
- E. Terazzi, C. Bourgogne, R. Welter, J.-L. Gallani, D. Guillon, G. Rogez, B. Donnio Angew. Chem. Int. Ed. 2007 47 490-495 (Single-molecule magnets with mesomorphic lamellar ordering)
- R. Deschenaux, B. Donnio, D. Guillon New J. Chem. 2007 31 1064-1073 (Liquid-crystalline fullerodendrimers)
- B. Donnio, S. Buathong, I. Bury, D. Guillon Chem. Soc. Rev. 2007 36 1495-1513 (Liquid crystalline dendrimers)
- T. J. Daou, J. M. Grenèche, G. Pourroy, S. Buathong, A. Derory, C. Ulhaq Bouillet, B. Donnio, D. Guillon, S. Bégin-Colin Chem. Mater. 2008 20 5869-5875 (Coupling agent effect on magnetic properties of functionalized magnetite-based nanoparticles)

Brevets : N° 06/08836 déposé le 9 octobre 2006

Conférences

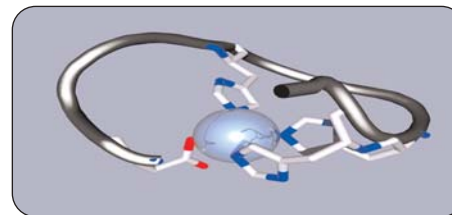
Invitées

- Functional Liquid Crystal: An International Workshop, Milan (I), 07/04/2008 (Liquid-crystalline single molecule magnets and metallic particles)
- CSC 2007, Winnipeg (Canada), 05/2007 (Nanostructured functional materials based on dendritic architectures).
- Gordon Research Conference on Liquid Crystals, Boston (USA), 06/2007 (Liquid crystalline dendritic architectures: from organic to hybrid materials).

Colloques : une trentaine

Maladies Neurodégénératives et Métaux : Apport des Spectroscopies de Résonance Paramagnétique Electronique

Pierre Dorlet



Coordination du Cu(II) au peptide A, à pH 6.5.

Laboratoire de chimie inorganique – Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay (UMR 8182)

Acronyme NEUROARPE
Edition 2005
Durée du projet 36 mois
Financement 130 000 €
Personnels (H-m) C + EC + IR : 36
Autres IT : 18
Recrutés : 12

Discipline Chimie

Mots clés

- RPE
- Chimie Bioinorganique
- Spectroscopie
- Cuivre
- Maladies Neurodégénératives

Résumé

Les maladies neurodégénératives (maladie d'Alzheimer, maladies du prion...) sont devenues un problème médical et social de premier plan pour nos sociétés occidentales vieillissantes. Elles sont caractérisées par le dépôt dans le cerveau d'agrégats protéiques présentant une concentration élevée en métaux de transition (fer, cuivre, zinc en particulier). Sont également associées des modifications importantes dans la régulation des mécanismes de défense contre le stress oxydant des cellules et la production d'espèces réactives de l'oxygène. Les protéines retrouvées dans les agrégats existent sous forme soluble dans les cerveaux sains et la transformation sous forme pathogène n'est pas encore comprise. Les métaux de transitions jouent un rôle clé dans cette transformation

et la production d'espèces réactives de l'oxygène. Le projet présenté ici se propose d'utiliser les spectroscopies de résonance paramagnétique électronique (RPE, ENDOR et ESEEM) pour caractériser les sites de fixation du Cu(II) au sein de peptides modèles sous-séquences des protéines impliquées dans ces maladies (prion, β -amyloïde) : nature des ligands, mode de coordination, informations structurales, pour tenter de comprendre le rôle de ces métaux dans les mécanismes d'agrégation et au niveau de la toxicité. Dans cette optique, ces techniques seront également utilisées pour mettre en évidence et caractériser la formation d'espèces radicalaires liées au stress oxydant.

le programme
jeunes chercheuses - jeunes chercheurs

Verrous scientifiques et technologiques, ou points durs

Il s'agit surtout ici d'arriver à déterminer les ligands de l'ion Cu(II) dans ses sites de fixation de haute affinité dans la protéine du prion (encéphalopathie spongiforme) ou le peptide amyloïde beta (maladie d'Alzheimer), dans leurs formes cellulaires solubles dans un premier temps. La nature de ces ligands fait l'objet de grandes controverses dans la littérature et aucun consensus n'a pu être atteint jusqu'à présent. Pour identifier le plus directement possible la sphère de coordination du cuivre, nous avons eu recours à des peptides synthétisés chimiquement pour lesquels nous avons également réalisé des marquages isotopiques à des positions spécifiques.

Résultats majeurs

Outre des études sur des petits peptides de référence (GHK, DAHK), nous avons étudié la coordination de l'ion Cu(II) aux peptides GGGTH et GGGTHSQW, sous-séquences de la protéine du prion au niveau de His96, montrant une coordination 3N1O à pH 6.7 et une coordination 4N à haut pH. La comparaison avec le spectre obtenu sur la protéine est en faveur d'une coordination 3N1O à pH physiologique (N His, deux N amidures et O carbonyle). En ce qui concerne la fixation de l'ion Cu(II) au peptide A β , les mesures par RPE à impulsions sur différents peptides marqués montrent la coordination du carboxylate de Asp1 et des trois résidus His à pH 6.5. A plus haut pH d'autres formes apparaissent avec coordination d'un carbonyle puis du N-term d'Asp1.

Production scientifique depuis le début du projet

Publications ACL/brevets

- Hureau, C.,* Charlet, L.,* Dorlet, P.,* Gonnet, F., Spadini, L., Anxolabéhère-Mallart, E., Girerd, J.-J. "A spectroscopic and voltammetric study of the pH-dependent Cu(II) coordination to the peptide GGGTH : relevance to the fifth Cu(II) site in the prion protein" *Journal of Biological Inorganic Chemistry* (2006) 11, 735-744.
- Hureau, C., Mathé, C., Faller, P., Mattioli, T.A., Dorlet, P.* "Folding of the Prion Peptide GGGTHSQW around the Cu(II) ion: identifying the oxygen donor ligand at neutral pH and probing the proximity of the tryptophan residue to the copper ion" *Journal of Biological Inorganic Chemistry* (2008) 13, 1055-1064

Conférences

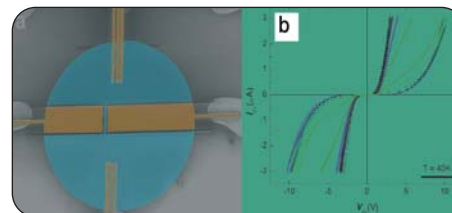
Invitées

- Colloque "Implication du cuivre dans les maladies neurodégénératives". Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques. 30 juin 2006 à Paris (France). Présentation orale.
- Séminaire au Mellon Institute Chemistry Department. 8 février 2007 à Pittsburgh (USA). "EPR studies of metalloenzyme active sites and model complexes"
- 9th European Congress of Biological Inorganic Chemistry (EUROBIC-9). Abstract sélectionné pour une présentation orale par le comité d'organisation. "EPR studies of copper binding sites in peptides related to neurodegenerative diseases"

Colloques : 7

Exploration théorique et expérimentale d'une électronique mono-moléculaire à base de graphène

Erik Dujardin



Premier transistor à double grille latérale en graphène multi-couche.
© 2008 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim]

Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales - CEMES, CNRS UPR 8011

Acronyme GRAPHOLOGIC
Edition 2005
Durée du projet 36 mois
Financement 150 000 €
Personnels (H-m) C + EC + IR : 50,5
Autres IT : 49
Recrutés : 12

Discipline Chimie

Mots clés

- Graphène
- Chimie théorique
- Matière condensée
- Nanoélectronique
- Chimie organique

Résumé

Le projet Graphologic proposait la mise en place d'une nouvelle approche expérimentale du concept d'électronique mono-moléculaire dans lequel un composant moléculaire réalise non seulement un ensemble de composants électroniques simples organisés en fonctions logiques mais aussi l'ensemble des interconnexions nécessaires de sorte que l'interface molécule / électrodes métalliques soit rejetée à l'échelle macroscopique. Pour cela, Graphologic a réuni des compétences en physique expérimentale et chimie théorique.

D'une part, nous avons produit des structures de graphène multi-ou mono-feuillets, fabriqué par lithographie à faisceaux d'ions focalisé (FIB) des

composants par reprise de contact et nanostructuration des structures d'accueil et circuits en graphite de dimensions latérales nanométriques et caractérisé leur propriétés électroniques par mesures EFM (Microscopie à force électrique) et de cryotransport.

D'autre part, nous avons mis au point un moteur de recherche d'architectures logiques graphéniques et modélisé le comportement des architectures à fonction complexe en graphène par la méthode N-ESQC (N-electrode Elastic Scattering Quantum Chemistry).

le programme
jeunes chercheuses - jeunes chercheurs

Verrous scientifiques et technologiques, ou points durs

Planifié fin 2004 et démarré début 2006, le projet Graphologic reposait sur l'obtention de monofeuillet de graphène sur substrat isolant, un matériau que seuls 2-3 groupes dans le monde possédaient en quelques échantillons depuis quelques mois. La synthèse du graphène monocouche était donc le seul véritable mais crucial verrou. L'obtention de dimensions latérales suffisantes ($> 10 \times 10 \text{ \AA}$) requises est plus exigeante que dans la plupart des groupes travaillant encore à l'heure actuelle sur le graphène et même si elle n'est pas une absolue routine, nous en maîtrisons désormais une production suffisante.

D'autres verrous secondaires étaient l'intégration des étapes de lithographie FIB et le choix d'une technologie compatible avec UHV. Pour la partie théorique, la parallélisation de ESQC pour permettre des simulations sur feuillets de graphène de diamètre $> 10 \text{ nm}$ n'a pu être résolue qu'avec l'appui logistique de Fujitsu Europe. Enfin, la conception d'une architecture non-CMOS compatible avec une logique booléenne reste un défi que Graphologic permet en ce moment de relever.

Résultats majeurs

(1) Réalisation, caractérisation en cryotransport et modélisation du premier transistor à double grille latérale en graphène multi-couche. (2) Confirmation du comportement du transistor à double grille sur monocouche par mesures statiques EFM. (3) Parallélisation du code ESQC permettant de simuler les transparences sur des systèmes multiélectrode de plus de 12 000 orbitales. (4) Mise au point d'un algorithme de recherche de structure graphéniques réalisant une table de vérité de fonction logique complexe, réalisation de l'optimiseur et identification de structures réalisant les fonctions logiques simples, 1/2 additionneur ou même SWAP.

Production scientifique depuis le début du projet

Publications ACL/brevets

- Side-Gated Transport in Focused-Ion-Beam-Fabricated Multilayered Graphene Nanoribbons. J.-F. Dayen, A. Mahmood, D. S. Golubev, P. Salles, I. Roch-Jeune and E. Dujardin. *Small*, 2008, 4, 716-720.
- Few layers graphite on silicon carbide, graphite and graphene: a Raman scattering study. C. Faugeras, A. Nèrière, M. Potemski, A. Mahmood, E. Dujardin, C. Berger, W.A. De Heer. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 92, 011914.
- Invited review: Staring at a blank graphene sheet. C. Soldano, A. Mahmood, E. Dujardin. *Carbon*, 2009, in press.

Conférences

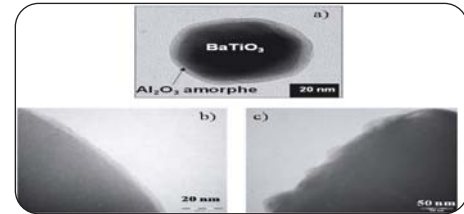
Invitées

- Spanish Molecular Electronic Symposium, SMS 2007, Toulouse, France, January 2007. Graphene nanoelectronics. E. Dujardin.
- Matériaux et Nanostructures p-Conjugués (MNPC07), Grou du Roi, France, September 2007. Graphene-based nanoelectronics. E. Dujardin.
- 7th Japan-France Workshop on Nanomaterials, Strasbourg, France, October 2007. Graphene-based nanoelectronics: a pencil sketch for integrated mono-molecular electronics. E. Dujardin.
- French-American Young Engineering Scientists Symposium, Washington DC, USA, July 2008. Graphene-based nanoelectronics. E. Dujardin.
- ElecMol08, Grenoble, France, December 2008. Graphene-based nanoelectronics: a pencil sketch for integrated mono-molecular electronics. E. Dujardin, A. Mahmood, J. F. Dayen, C. Soldano, C. Joachim, N. Renaud, I. Duchemin.

Colloques : 9

Fluides supercritiques, Frittage Flash et Ferroélectricité : vers une approche multi-échelle pour la réalisation de nouveaux nanocomposites fonctionnels

Catherine Elissalde



Contrôle de la nanostructuration en surface de nanoparticules de BaTiO₃ en milieux fluides supercritiques : du plot (c) à la coque homogène (a,b).

Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB) – UPR9048

Acronyme NANO4F
Edition 2005
Durée du projet 36 mois
Financement 150 000 €
Personnels (H-m) C + EC + IR : 84
 Autres IT : 3,6
 Recrutés : 22

Discipline
Mots clés

Chimie

- Synthèse en milieux Fluides Supercritiques
- Frittage Flash
- Propriétés ferroélectriques
- Nanocomposites fonctionnels
- Modélisation multi-échelle

Résumé

Les oxydes ferroélectriques, de par leur non linéarité (champ électrique/température), sont des candidats prometteurs pour la réalisation de nouveaux matériaux fonctionnels dans le domaine de l'électronique et des télécommunications (condensateurs à capacité variable, résonateurs, ...). Une des limitations reste cependant des pertes diélectriques trop élevées, susceptibles d'entraîner une dissipation d'énergie dans le circuit. Les cahiers des charges pour des applications industrielles, en termes de miniaturisation, de performances et de multifonctionnalité, imposent la mise au point de matériaux aux caractéristiques, structures ou architectures à la fois nouvelles, complexes et maîtrisées.

Dans ce contexte, le projet NANO4F vise l'élaboration de nouveaux nanocomposites céramiques denses constitués de grains ferroélectriques (BaTiO

[BT], Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ [BST]) enrobés d'une fine couche d'un matériau diélectrique Al₂O₃ afin de diminuer les pertes diélectriques ($\tan\delta < 1\%$) et répondre aux exigences des télécommunications. La mise en œuvre de ce projet pluridisciplinaire s'appuie sur une approche multi-échelle. Il est basé sur l'association i) d'une voie de synthèse permettant une architecture cœur@écorce contrôlée dans les matériaux ferroélectriques, la synthèse en milieux fluides supercritiques [FSC] (composition du cœur, structure et nature de la coque) ii) d'une technique de mise en forme très spécifique, le frittage flash, permettant une densification optimale tout en préservant l'architecture du composite iii) la modulation des propriétés diélectriques ($\tan\delta \ll 1\%$; accordabilité maximale) et, dans une approche prédictive, iv) la modélisation des processus aux différentes échelles (cinétique des réactions chimiques, croissance, ...).

le programme

jeunes chercheuses - jeunes chercheurs

Verrous scientifiques et technologiques, ou points durs

L'adaptation du modèle de prédiction de la taille des nanoparticules, à la croissance de nanoparticules de BT nécessite de connaître le degré de sursaturation (en BaTiO_3), paramètre déterminant dans les mécanismes de croissance par précipitation. La quantification de ce paramètre reste néanmoins difficile en raison de notre manque de connaissance actuel de ce type de mélange.

Résultats majeurs

Les paramètres de synthèse en milieux fluides supercritiques ont été optimisés tant pour l'obtention de particules ferroélectriques de composition contrôlée que pour l'enrobage de particules commerciales par une couche diélectrique d'alumine de cristallinité et d'architecture modulables.

Les mécanismes de formation des particules ont été appréhendés et un modèle de prédiction de la taille des nanoparticules a été initié.

Des céramiques nanostructurées de qualité (compacité > 90 %) ont été obtenues par frittage flash avec des propriétés diélectriques en bonne adéquation avec le cahier des charges initialement proposé (Température de Curie non modifiée, permittivité de 3000, $\tan\delta < 1\%$, accordabilité de 15 %).

Des composites BST/MgO/BST et BST/MgO (3D) frittés SPS se sont avérés très prometteurs tant du point de vue des propriétés diélectriques des céramiques que de la qualité des interfaces. Ces résultats ont conduit à la synthèse de particules BT@MgO en milieux fluides supercritiques.

Production scientifique depuis le début du projet

Publications ACL/brevets

- Continuous Supercritical Synthesis and Dielectric Behavior of the Whole BST Solid Solution, H. Reverón, C. Elissalde, C. Aymonier, C. Bousquet, M. Maglione and F. Cansell, Nanotechnology 17 3527-3532, 2006.
- Tailoring dielectric properties of multilayer composites using spark plasma sintering, C. Elissalde, C. Estournès and M. Maglione, J. Am. Ceram. Soc., 90[3], 973-976, 2007
- Processes using supercritical fluids: a sustainable approach for the design of functional Nanomaterials, C. Aymonier, A. Erriguible, A. Loppinet-Serani, F. Cansell, Int. J. Chem. Reactor Eng., 5, A77, 2007.
- Tuning Al_2O_3 crystallinity under supercritical fluid conditions: effect on sintering, C. Bousquet, C. Elissalde, C. Aymonier, M. Maglione, F. Cansell, J. M. Heintz, J. Eur. Ceram. Soc., 28, 223, 2008.
- Low losses, highly tunable $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3/\text{MgO}$ composite, U-Chan Chung, C. Elissalde, C. Estournès, M. Paté, J. P. Ganne and M. Maglione, Applied Physics Letters, 92, 042902, 2008
- Monodisperse model to predict the growth of inorganic nanostructured particles in supercritical fluids through a coalescence and aggregation mechanism, A. Erriguible, F. Marias, F. Cansell, C. Aymonier, J. Supercrit. Fluids, 2008, doi: 10.1016/j.supflu.2008.09.014.

Conférences

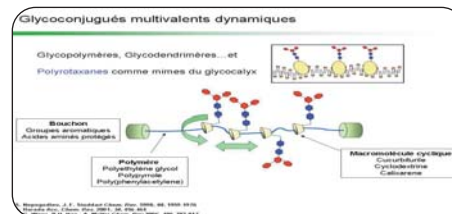
Invitées

- C. Aymonier, Supercritical fluids and advanced nanostructured materials. iNANO school, Inorganic nanomaterials, Ebeltoft, Denmark, 10-15 June 2007.
- C. Aymonier, New trends in inorganic materials science using supercritical fluids: from nanopowders to more complex nanoarchitectures, SCFM 2007, Summer school, Arcachon, France, 25-29 June 2007.

Colloques : 14

Glyco-Assemblages Dynamiques pour l'étude et l'exploitation des phénomènes de multivalence dans les interactions sucre/protéine

Sébastien Fort



Mimes du glycocalyx.

Centre de Recherche sur les Macromolécules Végétales CERMAV UPR5301

Acronyme	GAD	Discipline	Chimie
Edition	2005	Mots clés	<ul style="list-style-type: none"> • Polyrotaxanes • Oligosaccharides • Multivalence • Lectines • Cyclodextrines
Durée du projet	36 mois		
Financement	150 000 €		
Personnels (H-m)	C + EC + IR : 55,2		
	Autres IT :		
	Recrutés : 27		

Résumé

De nombreux processus biologiques tels que l'inflammation, le développement de certains cancers ou encore l'infection par certains pathogènes mettent en jeu des mécanismes de reconnaissance cellulaire impliquant des interactions multivalentes entre oligosaccharides et lectines. Afin de mieux comprendre ces mécanismes et permettre le développement de biocapteurs pour le diagnostic ou d'inhibiteurs d'adhésion virale ou microbienne, il est nécessaire de disposer de systèmes de présentation multivalente d'épitopes saccharidiques capables de mimer le manteau cellulaire. Dans ce contexte, notre projet a pour objectif de

concevoir des glyco-assemblages adaptatifs basés sur la préparation de polyrotaxanes. Les polyrotaxanes sont des assemblages supramoléculaires nanostructurés composés de molécules cycliques (généralement des cyclodextrines) enfilées sur une chaîne de polymère tel un collier de perles. Ces « perles » peuvent se déplacer librement ou s'organiser le long de la chaîne sous l'influence d'un stimulus extérieur. Nous avons donc choisi de préparer des polyrotaxanes porteurs d'épitopes saccharidiques et d'étudier leur affinité avec des lectines.

le programme
jeunes chercheuses - jeunes chercheurs

Verrous scientifiques et technologiques, ou points durs

Bien que la préparation et la caractérisation physico-chimique des polyrotaxanes soient des domaines de recherche particulièrement documentés, peu d'exemples de telles structures fonctionnalisées par des sucres en vue d'applications biologiques ont été rapportés à ce jour. De plus, les approches mises en œuvre pour la préparation des polyrotaxanes ne permettent généralement pas de contrôler le taux d'inclusion et ainsi de rationaliser l'activité biologique des espèces produites. Un des défis de ce projet consiste donc à développer une approche permettant de moduler à façon le nombre de ligands saccharidiques présents sur l'édifice multivalent pour une étude plus fine des interactions sucre/protéine.

Résultats majeurs

Une série de polyrotaxanes ayant différents taux de fonctionnalisation a pu être obtenue à partir d'un seul complexe d'inclusion composé d'une cyclodextrine glycosylée et d'un décane bloqué à l'une de ses extrémités par un groupe saccharidique et fonctionnalisé par groupe azide à l'autre extrémité. Le bouchage ou alors la condensation du complexe sur lui-même par l'intermédiaire de bras espaceurs de longueurs variables via une réaction de click chemistry a permis d'isoler et caractériser des espèces fonctionnalisées par 3, 5, 6 ou 7 groupes lactosyles. Des tests ELLA avec la lectine PNA ont montré une affinité croissante des polyrotaxanes pour la lectine directement liée avec le nombre de ligands lactosyles. En revanche, un faible effet de multivalence a été observé et de nouvelles structures de plus haut poids moléculaires et présentant une plus grande mobilité des cyclodextrines le long de la chaîne sont envisagées.

Production scientifique depuis le début du projet

Publications ACL/brevets

- Interference with carbohydrate/protein interactions by polyvalent glycoconjugates; French Brazilian Polymer Meeting FBPol 2008 Florianopolis Brésil ; Sébastien Fort

Conférences

Invitées

Colloques : 1

Recyclage de catalyseurs métallodendritiques par leur greffage sur des nanoparticules magnétiques

Karine Heuze



Institut des Sciences Moléculaires UMR CNRS 5255, Université de Bordeaux I

Acronyme	MAGNECAT	Discipline	Chimie
Edition	2005	Mots clés	<ul style="list-style-type: none">• Catalyseurs• Recyclage• Nanoparticules magnétiques• Dendrons• Palladium
Durée du projet	36 mois		
Financement	150 000 €		
Personnels (H-m)	C + EC + IR : 66,6 Autres IT : 5,4 Recrutés : 25		

Résumé

Ce projet de recyclage de catalyseurs dendritiques a été mené au cours de ces derniers 36 mois. Il a été réalisé en deux principales étapes. La première étape a consisté à démontrer l'efficacité du greffage de dendrons sur des nanoparticules superparamagnétiques (MNPs) de type cœur-écorce. La synthèse de dendrons porteurs en périphérie de trois ou quatre groupements fluorescents a été réalisée et nous avons démontré que leur greffage sur ces MNPs permettait d'une part de conserver l'intégrité des propriétés magnétiques, et d'autre part de caractériser une augmentation de la surface de fonctionnalisation par rapport au greffage d'un analogue linéaire. Dans la deuxième étape de ce projet, nous avons

synthétisé des dendrons porteurs de sites catalytiques (principalement des complexes diphosphino palladium II) puis nous les avons greffés sur ces mêmes MNPs. Ensuite, ces catalyseurs dendritiques supportés ont été testés dans différentes réactions de couplage C-C. Par exemple, nous avons eu de très bonnes réactivités de ces catalyseurs dans des réactions de type Suzuki. Le recyclage de ces catalyseurs à l'aide d'un simple aimant s'est également révélé très efficace car nous n'observons pas de perte significative de l'activité catalytique après 25 cycles de recyclage/réutilisation du catalyseur.

le programme
jeunes chercheuses - jeunes chercheurs

Verrous scientifiques et technologiques, ou points durs

La synthèse de composés dendritiques porteurs de fonctions carbéniques a été abandonnée. En effet, les premières tentatives de synthèse ont été réalisées sur des dendrons polyamides et n'ont pas conduit aux résultats attendus. Il faudra sans doute passer par d'autres types de dendrons.

Résultats majeurs

Ce projet ambitieux, car étant à l'interface entre la chimie organique, la chimie des nanoparticules magnétiques et la catalyse s'est révélé être très prometteur car il ouvre de nombreuses perspectives quant à ses applications en catalyse. En effet, nous avons montré que le greffage de MNPs de type cœur-écorce permettait la formation de catalyseurs stables et ayant de bonnes performances en termes de réactivité et de recyclabilité. A titre d'exemple, nous avons pu effectuer des catalyses de type Suzuki en présence de dérivés chlorés et nous avons pu recycler ces catalyseurs au moins 25 fois sans perte significative de leur activité catalytique.

Production scientifique depuis le début du projet

Publications ACL/brevets

- K. Heuzé, D. Rosario-Amorin, S. Nlate, M. Gaboyard, A. Bouter, R. Clérac. New.J.Chem, 2008, 32, 383.

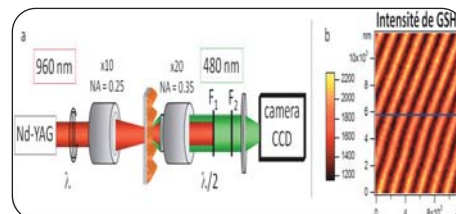
Conférences

Invitées

Colloques : 2

Matériaux monomères photoactifs et microstructurables pour le stockage optique réversible de l'information

Eléna Ishow



Génération de motifs anisotropes dans des films monomères photoisomérisables.

Laboratoire de Photophysique et Photochimie Macromoléculaires et Supramoléculaires (PPSM) – UMR CNRS 8531 ; Ecole Normale Supérieure de Cachan

Acronyme	MAPHOMI	Discipline	Chimie
Edition	2005	Mots clés	• Photochromisme
Durée du projet	42 mois		• Fluorescence
Financement	150 000 €		• Structuration de surface
Personnels (H-m)	C + EC + IR : 55,8 Autres IT : 18 Recrutés : 12		• Matériaux fonctionnels
			• Verres moléculaires

Résumé

Ce projet réunissant chimistes et opticiens de l'Ecole Normale Supérieure de Cachan visait à développer un nouveau concept d'enregistrement réversible et de lecture non destructive de l'information en s'appuyant sur le déplacement photoinduit de matière au sein de matériaux photochromes et émissifs. Les systèmes moléculaires développés appartiennent à la nouvelle génération des matériaux monomères organiques constitués de petites molécules encombrées fonctionnelles. Ces molécules sont des entités photochromes, aptes à changer de structure et à migrer sous l'effet d'une irradiation interférentielle de faible

puissance. Suite à des effets de filtre interne ou de réorientation, leur migration en phase solide conduit à une structuration sub-micrométrique d'un signal d'émission à un ou deux photons provenant d'entités émissives introduites. L'utilisation de la technique d'évaporation sous vide permet d'élaborer de manière parfaitement reproductible et contrôlée des matériaux amorphes anisotropes ou multi-couches possédant une excellente qualité de surface indispensable pour des applications dans l'enregistrement holographique de données.

le programme
jeunes chercheuses - jeunes chercheurs

Verrous scientifiques et technologiques, ou points durs

Le point clé de ce projet réside dans l'obtention de précurseurs moléculaires fonctionnels performants répondant aux critères définis. Leur combinaison au sein d'une même molécule s'est heurtée à une extinction nette des signaux de fluorescence par les entités photochromes avant même migration, ce qui nous a conduits à développer des structures plus complexes, et à étendre la période consacrée aux synthèses.

Résultats majeurs

Les verres monomères photochromes donnent naissance à des migrations de matière spectaculaires en des temps dix fois plus rapides que ceux jusqu'alors observés dans des systèmes polymères. Les structures périodiques obtenues peuvent atteindre des hauteurs jusqu'à six fois l'épaisseur initiale des films irradiés. Leur combinaison avec des entités fluorescentes a conduit à la réalisation de systèmes dits « tout optiques » où l'image structurée en fluorescence ou en génération de second harmonique est la parfaite réplique des modifications structurales du matériau, imprimées sous irradiation holographique. Les unités fluorescentes constitutives ont également été utilisées en mélange pour former des films minces et des nanoparticules émettant un signal multicolore sous excitation UV.

Production scientifique depuis le début du projet

Publications ACL/brevets

- E. Ishow, R. Camacho-Aguilera, J. Guérin, A. Brosseau, K. Nakatani Spontaneous Formation of Complex Periodic Superstructures under High Interferential Illumination of Small Molecule-Based Photochromic Materials *Adv. Func. Mater.* sous presse.
- E. Ishow, A. Brosseau, G. Clavier, K. Nakatani, P. Tauc, C. Fiorini-Debuisschert, S. Neveu, O. Sandre, A. Léaustic Multicolor Emission of Small Molecule-Based Amorphous Thin Films and Nanoparticles with a Single Excitation Wavelength. *Chem. Mater.* 2008, 20 (21), 6597-6599.
- E. Ishow, A. Brosseau, G. Clavier, K. Nakatani, R. P. Pansu, D. Chauvat, E. Piovesan, C. Mendonça Two-Photon Fluorescent Holographic Rewritable Patterning. *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129 (29), 8970-8971.
- L.-H. Liu, K. Nakatani, R. Pansu, J.-J. Vachon, P. Tauc, E. Ishow Fluorescence Patterning by Photoinduced Migration of Squaraine-Functionalized Azo Derivatives. *Adv. Mater.* 2007, 19 (3), 433-436.
- E. Ishow, B. Lebon, Y. He, X. Wang, L. Bouteiller, L. Galmiche, K. Nakatani Structural and photoisomerization cross studies of polar photochromic monomeric glasses forming surface relief gratings. *Chem. Mater.* 2006, 18 (5), 1261-1267.

Conférences

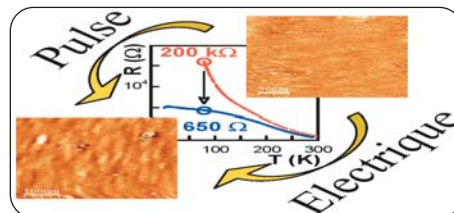
Invitées

- E. Ishow, Two-photon holographic recording using azo bulk photomigration Universiteit van Amsterdam (équipe de A. Brouwer), 26 novembre 2007
- E. Ishow, Verres organiques monomères photoactifs, Université de Rennes I, Rennes (équipe de Hubert LE Bozec), 08-09 février 2007
- E. Ishow, Les matériaux organiques pour le stockage optique de l'information : concepts et systèmes, LASIR, Lille (équipe de Guy Buntinx), 01 février 2007.
- E. Ishow, Verres organiques monomères photoactifs, séminaire invité CEA Saclay, (équipe F. Charra) 09 janvier 2007.

Colloques : 14

Matériaux à résistance électrique modulable : vers un nouveau concept de mémoire non-volatiles de type RRAM

Etienne Janod



Résistivités électrique et images STM du composé GaTa_4Se_8 avant et après application de pulse électrique : ces derniers induisent une transition isolant-métal associée à une séparation de phase électronique.

Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN)- CNRS

Acronyme	NV-CER
Edition	2005
Durée du projet	36 mois
Financement	150 000 €
Personnels (H-m)	C + EC + IR : 82,8 Autres IT : Recrutés : 24

Discipline
Mots clés

- Chimie
- Transition résistive
 - Supraconductivité induite par pulses électriques
 - Mémoires non-volatiles RRAM
 - Séparation de phase électronique
 - Effet électrostrictif

Résumé

Le domaine des mémoires non-volatiles est actuellement dominé par la technologie Flash (clés USB, ...). Les mémoires RRAM constituent cependant un candidat crédible pour leur succéder. Elles utilisent une propriété de switching résistif induit par pulses électriques (EPIRS). A ce jour, le problème central du mécanisme à l'origine de cet effet reste incompris.

Le présent projet vise à mieux comprendre l'effet EPIRS afin de trouver d'autres composés présentant cet effet. Il propose une approche originale combinant :

- la caractérisation approfondie de l'effet EPIRS, découvert récemment par les

membres de ce projet, dans le composé modèle GaV_4S_8 afin de déterminer avec certitude la nature de l'état transité de basse résistance.

- une approche matériaux visant à sélectionner et valider les paramètres pertinents dans l'effet EPIRS. Pour cela, quatre classes de matériaux présentant une combinaison différente de paramètres sélectionnés ont été testés

Au-delà du présent projet, la connaissance acquise du phénomène EPIRS permettra une recherche rationnelle de nouvelles familles de matériaux pour des applications de type mémoire RRAM.

le programme
jeunes chercheuses - jeunes chercheurs

Verrous scientifiques et technologiques, ou points durs

- compréhension du mécanisme à l'origine de l'effet de transition résistive induite par pulses électriques,
- extension du nombre de matériaux présentant un effet EPIRS pour trouver le meilleur candidat pour des applications de type mémoires non-volatiles RRAM.

Résultats majeurs

- découverte de l'effet de transition résistive induite par pulse (EPIRS) dans 4 autres composés AM_4X_8 (GeV_4S_8 , $GaNb_4Se_8$ et $GaTa_4Se_8$, voir brevet), de la possibilité de cyclage à température ambiante et de temps de commutation courts (100 ns), ce qui ouvre la porte aux applications mémoires RRAM,
- découverte de supraconductivité induite par pulse électrique dans $GaTa_4Se_8$ (voir publication n°1),
- en collaboration avec l'équipe de D. Roditchev (INSP), découverte de séparation de phase électronique induite par pulses et d'un effet électrostrictif géant induit par une pointe STM,
- dans les AM_4X_8 , le mécanisme associé à l'effet EPIRS diffère de ceux proposés dans la littérature ; il est apparenté à celui d'une transition de Mott induite par effet de pression.

Production scientifique depuis le début du projet

Publications ACL/brevets

- Electric pulse driven electronic phase separation, insulator-metal transition and possible superconductivity in a Mott insulator C. Vaju, L. Cario, B. Corraze, E. Janod, V. Dubost, T. Cren, D. Roditchev, D. Braithwaite, O. Chauvet, *Advanced Materials* 20, 2760 (2008).
- Metal-Metal bonding and correlated metallic behavior in the new deficient spinel $Ga_{0.87}Ti_4S_8$ C. Vaju, J. Martial, E. Janod, B. Corraze, V. Fernandez, L. Cario, *Chemistry of Materials* 20, 2382 (2008).
- Electric-Pulse-Induced Resistive Switching and Possible Superconductivity in the Mott Insulator $GaTa_4Se_8$ C. Vaju, L. Cario, B. Corraze, E. Janod, V. Dubost, T. Cren, D. Roditchev, D. Braithwaite and O. Chauvet, *Microelectronics Engineering*, in press. doi:10.1016/j.mee.2008.09.026

Brevets : n° 07101819 extension internationale PCT/EP2008/052968

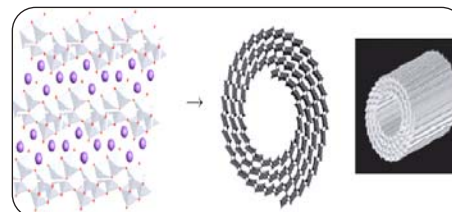
Conférences

Invitées

Colloques : 10

Nanocomposites photocatalytiques *TiO₂-nanostructures valorisant la filière solaire pour la production d'hydrogène*

Nicolas Keller



Transformation des nanofeuillets de titanates $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ en nanotubes de titanates $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$.

Laboratoire des Matériaux, Surfaces et Procédés pour la Catalyse (LMSPC), CNRS, UMR 7515 CNRS-Université de Strasbourg

Acronyme	NAPHO-SOLPHY	Discipline	Chimie
Edition	2005		
Durée du projet	36 mois	Mots clés	<ul style="list-style-type: none">• Photocatalyse hétérogène• Production d'hydrogène• Semiconducteur• Photodissociation de l'eau• Nanotubes de titanates
Financement	150 000 €		
Personnels (H-m)	C + EC + IR : 14,4 Autres IT : 3,6 Recrutés : 21		

Résumé

Ce projet s'inscrit dans une logique de développement durable par la production d'une énergie d'origine solaire alternative, renouvelable et non polluante, indépendante des ressources fossiles, l'un des défis du 21^e siècle. L'hydrogène est le carburant possédant la capacité énergétique la plus importante par unité de masse, dont la combustion uniquement en eau pour produire de l'électricité est non polluante et ne produit pas de gaz à effet de serre. Cette approche séduisante suscite un intérêt croissant et sera exaltée d'avantage lorsque le problème crucial de son stockage deviendra plus facile. L'une des possibilités qu'offre la photocatalyse est la conversion de l'énergie lumineuse rayonnée par le soleil à la surface de la Terre en énergie chimique et donc son stockage dans des liaisons

entre atomes d'hydrogène, réaction de type up-hill. avec augmentation de l'énergie libre de Gibbs. L'exemple le plus connu en est certainement la photosynthèse et de plus en plus de recherches se focalisent sur l'imitation de ce procédé, par exemple pour la production d'hydrogène à partir d'eau. Ce projet consiste à valoriser la filière solaire pour la production d'hydrogène par dissociation photocatalytique de l'eau, en développant de nouveaux nanomatériaux photocatalytiques activable dans le domaine du visible, à base de TiO_2 et de nanotubes de titanates, matériau prometteur qui est l'objet d'un engouement important à l'échelle mondiale.

le programme
jeunes chercheuses - jeunes chercheurs

Verrous scientifiques et technologiques, ou points durs

Les points durs à dépasser concernent en premier lieu le transfert de l'activation du matériau photocatalytique des UV-A au domaine du visible, afin de permettre une activation solaire, tout en évitant de favoriser la recombinaison des porteurs de charge photogénérés. Ensuite il est nécessaire de permettre l'évolution à la fois de l'hydrogène ($H^+ + e^- \rightarrow 1/2 H_2$) et de l'oxygène, et d'éviter également la réaction retour, ($H_2 + 1/2 O_2 \rightarrow H_2O$) favorisée thermodynamiquement. Les points durs ont donc principalement consisté en des points durs de type 'synthèse' et 'matériaux'.

Résultats majeurs

La synthèse de structures unidimensionnelles de type nanotubes de titanates permettant le transfert de l'activation des UV-A au domaine du solaire jusqu'à environ 600-650 nm a été réalisée. Ces structures offrent une grande surface spécifique disponible pour les réactions de surface et procurent des canaux pour un transfert amélioré des électrons photogénérés favorable à leur délocalisation spatiale et limitant ainsi leur probabilité de recombinaison avec les trous. Une production d'hydrogène à raison d'environ $120 \mu\text{mol}/\text{min}$, soit $7.2 \text{mmol}/\text{h}$, a été obtenue à température ambiante. Ces résultats sont très encourageants, également d'un point de vue de l'obtention de nouvelles structures photo-catalytiques qui montrent un potentiel très intéressant pour d'autres applications de la photocatalyse.

Production scientifique depuis le début du projet

Publications ACL/brevets

- Porogen Template Assisted TiO₂ Rutile Coupled Nanomaterials for Improved Visible and Solar Light Photocatalytic Applications. M. Grandcolas, M. Le Du, F. Bosc, A. Louvet, N. Keller, V. Keller. Catal. Letters, 123 (2008) 65.

Conférences

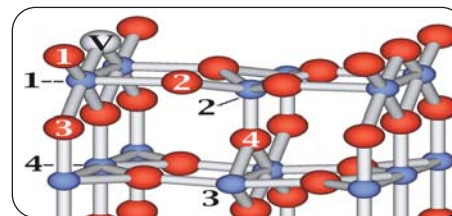
Invitées

- Centre de Recherches de Lafarge, mardi 27 janvier 2009, Saint-Quentin Fallavier (69).

Colloques : 3

Développement de la diffraction de photoélectrons résonante pour l'étude de la structure électronique des surfaces

Peter Krüger



Structure de la surface $\text{TiO}_2(110)$ avec une lacune d'oxygène (V).

Institut Carnot de Bourgogne, UMR 5209 CNRS – Université de Bourgogne.

Acronyme	RPED
Edition	2005
Durée du projet	36 mois
Financement	72 000 €
Personnels (H-m)	C + EC + IR : 55,8 Autres IT : Recrutés : 18

Discipline Chimie

- Mots clés
- Science des surfaces
 - Défauts et impuretés
 - Photoémission résonante
 - Diffraction de photoélectrons

Résumé

L'objectif de ce projet a été de développer une nouvelle méthode d'analyse des surfaces : la diffraction de photoélectrons résonante (RPED). L'idée a été de combiner une technique d'analyse structurale (diffraction des photoélectrons) avec une spectroscopie électronique (photoémission résonante) afin de pouvoir analyser les états électroniques de valence du système en séparant les contributions des différents atomes. Une expérience de RPED nécessite l'utilisation de rayonnement synchrotron et des meilleurs détecteurs d'électrons avec résolution angulaire. Nous avons effectué des expériences de RPED sur plusieurs surfaces, soit propres [$\text{TiO}_2(100)$, $\text{TiO}_2(110)$, $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$] soit avec adsorbat [$\text{Na/TiO}_2(110)$]. Pour les surfaces de TiO_2 , nous avons pu déterminer la

distribution de charge de l'état de défaut ; pour Fe_3O_4 nous avons pu montrer que le dernier état occupé est localisé sur un site de fer octaédrique. Parallèlement à ces études expérimentales, nous avons formulé une théorie de la RPED dans l'approximation de l'électron indépendant et nous avons développé la première méthode de calcul pour la RPED dans le cadre de la théorie de la diffusion multiple. Ce travail a, en outre, donné lieu à une nouvelle méthode de calcul pour la diffraction de photoélectrons de valence non résonante. Ces nouvelles méthodes de calcul ont été testées avec succès sur les systèmes $\text{Cu}(111)$ et $\text{TiO}_2(110)$.

le programme
jeunes chercheuses - jeunes chercheurs

Verrous scientifiques et technologiques, ou points durs

Résultats majeurs

Par une série d'expériences nous avons pu démontrer que la diffraction de photoélectrons résonante (RPED) permet de résoudre la structure électronique d'une surface à la fois d'un point de vue énergétique et spatial. A l'exemple de la surface $\text{TiO}_2(110)$ nous avons montré que l'on peut déterminer la distribution de charge des états de défaut, qui est une information très importante pour tout matériau semi-conducteur [P. Krüger et al, Phys. Rev. Lett. 100, 055501]. Nous avons développé la première théorie et la première méthode de calcul ab initio pour la RPED ainsi qu'une nouvelle méthode de calcul pour la diffraction de photoélectrons de valence (non-résonante). Les premières applications de ces méthodes de calculs [au $\text{Cu}(111)$ et $\text{TiO}_2(110)$] ont donné de bons résultats.

Production scientifique depuis le début du projet

Publications ACL/brevets

- [1] "Theoretical study of resonant x-ray emission spectroscopy of Mn films on Ag", M. Taguchi, P. Krüger, J.-C. Parlebas, and A. Kotani, Phys. Rev. B 73, 125404 (2006).
- [2] "Defects at the $\text{TiO}_2(100)$ surface probed by resonant photoelectron diffraction", P. Krüger, S. Bourgeois, B. Domenichini, H. Magnan, D. Chandesris, P. Le Fèvre, L. Floreano, A. Cossaro, A. Verdini, and A. Morgante, Surface Science 601, 3952 (2007).
- [3] "Understanding the 2p core-level spectra of manganese: photoelectron spectroscopy experiments and Anderson impurity model calculations", A. K. Shukla, P. Krüger, R. S. Dhaka, D. I. Sayago, K. Horn, and S. R. Barman, Phys. Rev. B 75, 235419 (2007).
- [4] "Defect states at the $\text{TiO}_2(110)$ surface probed by resonant photoelectron diffraction", P. Krüger, S. Bourgeois, B. Domenichini, H. Magnan, D. Chandesris, P. Le Fèvre, A. M. Flank, J. Jupille, L. Floreano, A. Cossaro, A. Verdini, and A. Morgante, Phys. Rev. Lett. 100, 055501 (2008).

Conférences

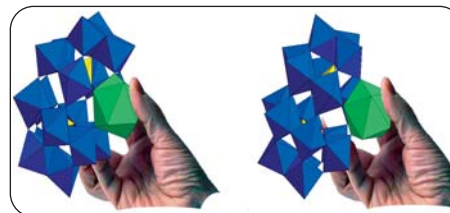
Invitées

- "Localizing vacancy-induced states at oxide surfaces", J. Jupille, représentant les coauteurs de la publication [4], Conference: Surface diffraction and spectroscopic methods for nanoscience, Elettra, Trieste, Italie, 03-04/10/08.

Colloques : 6

Préparation ciblée de polyoxométallates *fonctionnels en vue d'applications en biologie et catalyse*

Emmanuel Lacôte



Reconnaissance chirale de POMs fonctionnels

UMR 7611 (UPMC, CNRS), Laboratoire de chimie organique

Acronyme POM Hybride
Edition 2005
Durée du projet 36 mois
Financement 75 000 €
Personnels (H-m) C + EC + IR : 68,4
Autres IT :
Recrutés : 12

Discipline Chimie

Mots clés

- Polyoxométallates
- Hybrides organiques/inorganiques
- Acides de Lewis
- Chiralité
- Inhibition de kinase

Résumé

Le but de la recherche que nous avons menée dans le cadre de ce projet était de préparer des polyoxométallates (POMs) fonctionnalisés spécifiques à des applications ciblées. Les POMs sont des clusters nanométriques d'oxygène et de métaux de transition des premières périodes de haut degré d'oxydation. Ils ont des propriétés physiques variées (électroniques, rédox, électrostatiques) ainsi que des activités biologiques qui peuvent être modulées par la synthèse et qui peuvent être utilisées de manière avantageuse.

Nos objectifs à long terme sont i) de greffer des propriétés acides de Lewis à des POMs chiraux, de manière à obtenir des catalyseurs asymétriques inorganiques ; ii) de préparer des hybrides organique/inorganique spécifique en vue d'application en chimie biologique.

le programme
jeunes chercheuses - jeunes chercheurs

Verrous scientifiques et technologiques, ou points durs

Résultats majeurs

- En introduisant un cation acide de Lewis dans un POM, nous avons mis en évidence un nouveau type de catalyse par ces derniers. Les acides de Lewis obtenus sont extrêmement chimiosélectifs.
- Nous avons mis au point des conditions pour le couplage d'un POM plateforme à n'importe quelle molécule organique. La formation des hybrides se fait à partir d'un acylpolyoxotungstate par simple ligation à une amine primaire.
- Les POMs forment une nouvelle classe d'inhibiteurs sélectifs nanomolaires de la kinase CK2. Contrairement aux inhibiteurs organiques, les POMs ne se fixent pas sur le site catalytique de l'enzyme.

Production scientifique depuis le début du projet

Publications ACL/brevets

- "Identification of Polyoxometalates as Nanomolar Non-competitive Inhibitors of Protein Kinase CK2" Prudent, R.; Moucadel, V.; Laudet, B.; Barette, C.; Lafanechère, L.; Hasenknopf, B.; Li, J.; Bareyt, S.; Lacôte, E.; Thorimbert, S.; Malacria, M.; Gouzerh, P.; Cochet, C. *Chem. Biol.* 2008, 15, 683-692 (cover article). Picked up as a press release by CNRS: <http://www2.cnrs.fr/presse/communique/1387.htm>.
- "Regioselective Activation of Oxo Ligands in Functionalized Dawson Polyoxotungstates" Boglio, C.; Micoine, K.; Derat, E.; Thouvenot, R.; Hasenknopf, B.; Thorimbert, S.; Lacôte, E.; Malacria, M. *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 4553-4561.
- "Sensing the Chirality of Dawson Lanthanide Polyoxometalates $[\alpha\text{-LnP}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{7-}$ by Multinuclear NMR Spectroscopy" Boglio, C.; Hasenknopf, B.; Lenoble, G.; Rémy, P.; Gouzerh, P.; Thorimbert, S.; Lacôte, E.; Malacria, M.; Thouvenot, R. *Chem. Eur. J.* 2008, 14, 1532-1540.
- "A General Strategy for Ligation of Organic and Biological Molecules to Dawson and Keggin Polyoxotungstates" Micoine, K.; Hasenknopf, B.; Thorimbert, S.; Lacôte, E.; Malacria, M. *Org. Lett.* 2007, 9, 3981-3984.
- "Lanthanide Complexes of Monovacant Dawson Polyoxotungstate $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$, as Selective and Recoverable Catalysts for Lewis-Acid Promoted Organic Transformations" Boglio, C.; Lemière, G.; Hasenknopf, B.; Thorimbert, S.; Lacôte, E.; Malacria, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, 45, 3324-3327.
- "Efficient Preparation of Functionalized Hybrid Organic/Inorganic Wells-Dawson-Type Polyoxotungstates" Bareyt, S.; Pifligkos, S.; Hasenknopf, B.; Gouzerh, P.; Lacôte, E.; Thorimbert, S.; Malacria, M. *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 6788-6794.

Conférences

Invitées

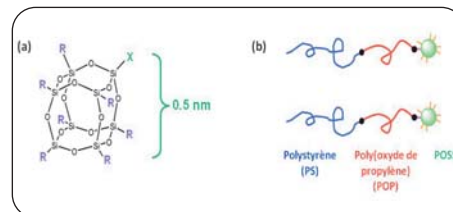
- Development of Stereocontrolled Tools for Biological Problems, Workshop ERA-Chemistry 2006, Young Researchers, Madrid (Espagne), 13.03.2006, Emmanuel Lacôte.
- Development of Synthetic Tools using Sulfur, Phosphorus and Hybrid Polyoxometalates, French American Chemical Society Meeting FACS XI, Paris (France), 6.06.2006, Emmanuel Lacôte.
- Chemistry with Lacunary Dawson Polyoxotungstate, American Chemical Society Meeting, Boston (États-Unis), 23.08.2007, Bernold Hasenknopf.
- New Chemistry and Biology with Classic Polyoxometalates, 38th International Conference for Coordination Chemistry, Jerusalem (Israel), 20-25.07.2008, Bernold Hasenknopf.
- Polyoxometalates as new ligands for lanthanides, Université La Sapienza, Rome (Italie), 8.10.2006, S. Thorimbert.

Colloques : 6

Matériaux hybrides organique/inorganique à architecture contrôlable : Des nanocomposites modèles pour une meilleure compréhension du renfort mécanique

Cédric Lorthioir

Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est (UMR 7182 CNRS/Université Paris XII)



Représentation schématique d'une nanoparticule POSS; R et X désignent des groupes organiques non réactifs (R) et réactifs (X); (b) Structures cibles: Matériaux hybrides copolymère à bloc – nanoparticule POSS.

Acronyme	COPOLYPOSS
Edition	2005
Durée du projet	42 mois
Financement	149 947 €
Personnels (H-m)	C + EC + IR : 67,2 Autres IT : 21 Recrutés : 12

Discipline
Mots clés

Chimie

- Polymères nanostructurés
- Matériaux hybrides organique / inorganique
- Nanocharges
- Dynamique de chaînes polymères
- Spectroscopie RMN

Résumé

L'objectif de ce projet est d'élaborer de nouvelles structures nanocomposites présentant un état de dispersion optimale et contrôlable d'une charge inorganique de taille nanométrique au sein d'une matrice polymère peu polaire. Ces matériaux constituent des systèmes modèles permettant d'étudier la dynamique de chaînes au voisinage de nanocharges, en particulier les mouvements segmentaires impliqués dans la transition vitreuse. De telles informations permettraient une meilleure compréhension de l'origine moléculaire de l'augmentation du module mécanique observée dans les nanocomposites. Pour cela, l'approche proposée consiste à synthétiser des diblocs A-B dans lesquels A est un polymère peu polaire (polystyrène, PS) et B, un polymère amorphe,

incompatible avec A et caractérisé par une température de transition vitreuse T_g subambiante (polyoxyde de propylène, POP). L'extrémité libre du bloc B sera, dans un second temps, fonctionnalisée par une nanoparticule POSS ("Polyhedral oligomeric silsesquioxane").

L'auto-organisation de ces diblocs en phases ordonnées permet de répartir les particules POSS au sein de domaines régulièrement répartis dans la matrice A (PS). La mobilité des segments de chaînes au voisinage des nanoparticules POSS est étudiée par RMN à l'état fondu, pour les systèmes POP-POSS, et par RMN en phase solide, pour la cible PS-POP-POSS.

le programme
jeunes chercheuses - jeunes chercheurs

Verrous scientifiques et technologiques, ou points durs

Synthèse des copolymères diblocs PS-POP, par voie anionique. Des blocs de PS ont été obtenus dans des conditions contrôlées (masse moléculaire, indice de polymolécularité) et avec une fonctionnalisation à 100 % de l'une des extrémités de chaînes par une unité oxyde d'éthylène. En revanche, la synthèse du bloc POP pose problème (réaction de transfert au monomère). Un copolymère dibloc présentant des caractéristiques moléculaires satisfaisantes a pu être obtenu, en faible quantité. Cependant, les autres synthèses ont toujours conduit à des rendements faibles et à un mélange de chaînes de copolymères, d'homopolymères de POP et de PS. Il s'est par ailleurs avéré difficile de purifier de façon satisfaisante le dibloc PS-POP des homopolymères par extraction.

Résultats majeurs

Des chaînes de POP ont pu être fonctionnalisées soit par une, soit par deux nanoparticule(s) POSS monofonctionnelles, placée(s) à l'une ou aux deux extrémités de chaînes. Dans ces systèmes modèles, une partie des particules POSS est dispersée dans la matrice amorphe tandis que l'autre partie forme des cristallites. Les expériences de RMN ont montré que l'incorporation de ces cages en bout de chaîne induit une diminution globale de leur mobilité. Des expériences de RMN à deux dimensions (corrélations ^1H - ^1H notamment) ont permis d'étudier, sélectivement, la dynamique segmentaire à des distances variables, comptées depuis les nanocharges. Le gradient de mobilité induit par ces particules POSS a ainsi pu être précisé et devrait être corrélé aux propriétés rhéologiques de ces matériaux.

Production scientifique depuis le début du projet

Publications ACL/brevets

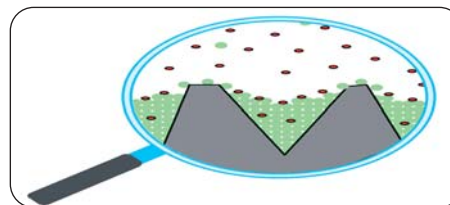
Conférences

Invitées

Colloques : 1

Étude de la solubilité des gaz dans des liquides de volume nanométrique

Sylvain Miachon



Représentation schématique de l'augmentation de la solubilité des gaz à l'échelle nanométrique. Les molécules de gaz sont représentées en rouge, les molécules de solvant en vert et le solide de confinement en gris.

Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYon), UMR 5256 CNRS –
Université de Lyon 2

Acronyme	SURSOL-NANO	Discipline	Chimie
Edition	2005		
Durée du projet	48 mois	Mots clés	<ul style="list-style-type: none">• Catalyse homogène, hétérogène• Procédés et matériaux microporeux• Matériaux à propriétés magnétiques et nanomatériaux• Mécanique des fluides et transferts• Génie des procédés
Financement	150 000 €		
Personnels (H-m)	C + EC + IR : 12 Autres IT : Recrutés : 32 Etudiants en master : 32		

Résumé

Dans ce projet, nous avons étudié, pour des systèmes de dimensions nanométriques, un phénomène fondamental dans un grand nombre de procédés industriels et processus naturels : la solubilité des gaz dans les liquides. Nous avons observé que les valeurs de solubilité mesurées sur des systèmes gaz/liquide de dimensions nanométriques sont très supérieures à celles connues à l'échelle macroscopique. Cette augmentation apparente de la solubilité peut être expliquée, pour la grande majorité de systèmes testés, à partir du confinement de l'interface gaz/liquide dans un solide mésoporeux (alumine,

silice, MCM). Les liquides testés ont été l'eau, l'éthanol, le chloroforme, le tétrachlorure de carbone et le n-hexane. Les résultats obtenus suggèrent la possibilité de stocker des quantités importantes d'hydrogène dans des « nanoliquides » à température ambiante. Par ailleurs, ce phénomène apparaît aussi pertinent pour le captage sélectif du CO₂ dans des gaz issus de procédés pré- ou de post-combustion, ainsi que pour expliquer la performance améliorée de certaines configurations gaz/liquide dans des réacteurs catalytiques membranaires.

le programme
jeunes chercheuses - jeunes chercheurs

Verrous scientifiques et technologiques, ou points durs

Sur le plan expérimental, le principal verrou a été la mesure de la solubilité des gaz dans des liquides mésoconfinés. En effet, la première méthode utilisée, fondée sur la RMN du proton, a indiqué la pertinence de cette augmentation de solubilité, mais ne permettait pas de réaliser de mesures faciles à interpréter, et la technique était elle-même limitée à des solvants non protonés.

L'adaptation d'une technique fondée sur la micro-volumétrie, financée grâce à ce projet, nous a permis de résoudre tous ces inconvénients. Le deuxième verrou a été lié à l'interprétation du phénomène lui-même. Quoique des études plus approfondies soient en cours, nous pouvons avancer que le phénomène de sursolubilité est dû, pour une grande majorité de systèmes, au confinement de l'interface gaz/liquide à l'échelle nanométrique.

Résultats majeurs

Dans ce projet, nous avons mesuré et publié pour la première fois la mesure de la solubilité des gaz dans des liquides à l'échelle nanoscopique. Nous avons observé une augmentation de la solubilité des gaz de l'ordre de 2-5 fois par rapport aux valeurs macroscopiques quand le liquide est confiné dans les cavités d'un matériau mésoporeux, cette augmentation pouvant atteindre dans certains cas jusqu'à un facteur de 40. Dans la majorité de systèmes étudiés, cette augmentation n'est observée que pour des dimensions du volume de solvant inférieures à 15 nm. Bien que la concentration de gaz dissous ne suive pas la loi de Henry (ne respecte pas la constante de Henry macroscopique) à l'échelle nanométrique, celle-ci évolue linéairement avec la pression jusqu'au moins 5 bars.

Production scientifique depuis le début du projet

Publications ACL/brevets

- S. Miachon, V.V. Syakae, A. Rakhmatullin, M. Pera-Titus, S. Caldarelli, J.-A. Dalmon. Higher gas solubility in nanoliquids? *ChemPhysChem*. 9 (2008) 78-82.
- M. Pera-Titus, S. Miachon, J.-A. Dalmon. Increased gas solubility in nanoliquids: improved performance in catalytic membrane contactors. *AIChE J.* (2008) (sous presse).

Brevet : FR 08 57011 (2008)

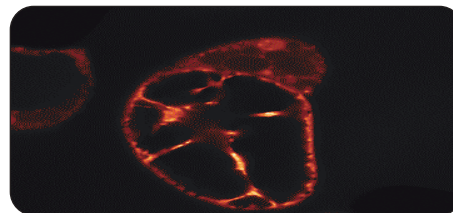
Conférences

Invitées

Colloques : 10

Marquage spécifique d'oligosaccharides : applications en glycobiologie végétale et étude de l'activité glycosyl-transférase

Xavier Pannecoucke



Visualisation par microscopie confocale de cellules après réaction de la sonde fluorescente avec les parties glycaniques marquées in vivo par un groupement azoture.

IRCOF, Institut de Recherche en Chimie Organique Fine de Rouen

Acronyme ACTIVITE GT
Edition 2005
Durée du projet 36 mois
Financement 150 000 €
Personnels (H-m) C + EC + IR : 81
Autres IT : 18
Recrutés : 30

Discipline Chimie

Mots clés

- UDP-Glycosides non naturels
- Galactosyl transférase
- Glycoprotéine
- Staudinger
- Marquage

Résumé

Ces dernières années, afin d'étudier les biomolécules, est apparue une stratégie alternative impliquant l'incorporation d'une fonction chimique reportrice bioorthogonale dans une biomolécule cible en utilisant la machinerie biosynthétique cellulaire. Les fonctions chimiques reportrices bioorthogonales sont des groupements chimiques non naturels et non perturbants qui peuvent être modifiés dans le milieu cellulaire via des réactions très sélectives avec une sonde exogène. Ce processus en deux étapes peut être appliqué, suivant la nature de la sonde, à l'isolement ou la détection de biomolécules cibles (protéines, glycanes, lipides...). Actuellement, il existe peu de motifs chimiques répondant aux critères de biocompatibilité et de sélectivité vis-à-vis d'une fonction complémentaire dans

le milieu physiologique. Parmi ceux-ci, l'un des plus intéressants est le groupement azoture.

Les spécificité et efficacité des couplages chimiques décrits ci-dessus entre sondes et fonctions reportrices sont mises à contribution pour résoudre des problèmes de première importance dans le domaine de la glycobiologie végétale et de la glycochimie, en parallèle avec le développement de nouvelles fonctions reportrices.

Deux applications biologiques ont été développées : l'isolement et l'étude de glycoprotéines et des polysaccharides de la paroi végétale ainsi que la caractérisation d'activités glycosyltransférases (GT).

le programme
jeunes chercheuses - jeunes chercheurs

Verrous scientifiques et technologiques, ou points durs

Le principal verrou a été organisationnel avec l'impossibilité de financer l'étudiant en thèse pour 3 ans prévu dans le projet.

Du point de vue scientifique, la difficulté a été la disponibilité des galactosyltransférases mutantes. Nous n'avons pu mener nos études qu'avec des enzymes commerciales alors que la tolérance de ces dernières vis-à-vis de substrats modifiés est faible.

Résultats majeurs

Marquage par feeding : L'incorporation d'azidosucres in vivo dans les glycoprotéines a pu être réalisée via ajout de sucres azidés peracétylés dans le milieu de culture de cellules de tabac BY-2. Ces glycoprotéines ont pu être 1. détectées sur des gels d'électrophorèse grâce à la sonde biotinylée, 2. visualisées par microscopie à épifluorescence ou confocale grâce à la sonde fluorescente.

Marquage via les glycosyltransférases : Après avoir réalisé la synthèse et la purification d'azido- et d'alcyngalactose-UDP, les essais de transfert sur un substrat accepteur comportant une N-acétylglucosamine ont été concluants. Le couplage entre la fonction azoture et la sonde biotinylée a pu être démontré par spectrométrie de masse.

Production scientifique depuis le début du projet

Publications ACL/brevets

- " Azido D-galactose transfer to N-acetyl-D-glucosamine derivative using commercially available, β -1,4-galactosyltransferase " Tetrahedron Lett. 2008, 49, 2294-97. M. Bosco, S. Le Gall, C. Rihouey, S. Couve-Bonnaire, M. Bardor, P. Lerouge, X. Pannecoucke.

Conférences

Invitées

- Lerouge P. Seminar Genoplante 2008. 1-3 avril 2008 "Glyco-chloroplast identification of signals controlling the protein trafficking between the secretory pathway and the chloroplast".

Colloques : 3

Synthèse d'iminosucres et dérivés à partir de nitrones : vers de nouveaux agents d'anti-adhérence cellulaire ?

Sandrine Py



Ella.

DCM (UMR 5250)

Acronyme	IMINO (ANR-05-JCJC-0130-01)	Discipline	Chimie
Edition	2005	Mots clés	<ul style="list-style-type: none">• Iminosucres• Nitrones• Diiodure de samarium• Lectines• Adhérence cellulaire
Durée du projet	36 mois		
Financement	146 000 €		
Personnels (H-m)	C + EC + IR : 49,2 Autres IT : 28,8 Recrutés : 34 Doctorants : 28,5		

Résumé

Ce projet concernait la synthèse d'iminosucres de structures spécifiques selon une approche originale, à partir de nitrones cycliques comme intermédiaires clés, ces nitrones étant elles-mêmes préparées à partir de sucres abondants et peu onéreux. Le programme visait en particulier la synthèse d'iminosucres qui pourraient être reconnus par la lectine bactérienne PA-IIL (collaboration avec le Dr. A. Imberty, CERMAV, Grenoble). Cette lectine, spécifique de substrats fucosylés, est impliquée dans les phénomènes de reconnaissance et d'adhérence

du pathogène sur des cellules hôtes. Elle est essentielle chez *Pseudomonas aeruginosa*, une bactérie opportuniste particulièrement virulente chez les patients atteints de la mucoviscidose. Des iminosucres capables d'entrer en compétition avec le L-fucose au niveau de son site de reconnaissance dans la lectine représenteraient de potentiels agents « d'anti-adhérence bactérienne », et pourraient être considérés comme anti-bactériens potentiels.

le programme
jeunes chercheuses - jeunes chercheurs

Verrous scientifiques et technologiques, ou points durs

- Verrou n°1 (synthèse) : préparer des nitrones cycliques présentant le profil de substitution adéquat pour être précurseurs d'iminosucres susceptibles de mimer le L-fucose.
- Verrou n°2 (synthèse) : une fois ces nitrones en main, développer une chimie nouvelle, permettant de les transformer en iminosucres.
- Verrou n°3 (évaluation biologique) : évaluer la validité de l'hypothèse selon laquelle les iminosucres visés seraient reconnus par la lectine PA-III, l'affinité d'iminosucres vis-à-vis de lectines étant restée totalement inexplorée jusqu'à nos travaux.

Résultats majeurs

Ce programme a conduit à la préparation d'une dizaine de nitrones cycliques dérivées de sucres, dont la plupart n'étaient pas connues. Elles ont ensuite été utilisées en synthèse par nous, mais aussi par d'autres équipes.

Ces nitrones ont permis la préparation d'iminosucres dans les séries ciblées (mimes du L-fucose) mais aussi l'étude méthodologique de leur réactivité et stéréosélectivité (additions de nucléophiles insaturés, en particulier d'alkynylalanes ; umpolung de nitrones). Leur déprotection par BCl_3 a permis la préparation et l'évaluation biologique de nouveaux glycomimétiques potentiels, jamais décrits avant ces travaux.

Les objectifs synthétiques ont été atteints, mais nous n'avons malheureusement pas mis en évidence de molécules présentant l'activité biologique escomptée.

Production scientifique depuis le début du projet

Publications ACL/brevets

- Diastereoselective addition of alkynylalanes to sugar-derived nitrones. Pillard, C.; Desvergnès, V.; Py, S. *Tetrahedron Lett.* 2007, 48, 6209-6213.
- Stereoselective Synthesis of β 1-C-Substituted 1,4-Dideoxy-1,4-Imino-D-Galactitols and Evaluation as UDP-Galactopyranose Mutase Inhibitors. Desvergnès, S.; Desvergnès, V.; Martin, O. R.; Itoh, K.; Liu, H-w.; Py, S. *Bioorg. Med. Chem.* 2007, 15, 6443-6449.
- Novel polyhydroxylated cyclic nitrones and N-hydropyrrolidines through BCl_3 -mediated deprotection. Desvergnès, S.; Vallée, Y.; Py, S. *Org. Lett.* 2008, 10, 2967-2970.
- A direct and versatile access to α , α -disubstituted 2-pyrrolidinyl-methanols by SmI_2 -mediated reductive coupling. Burchak, O. N.; Philouze, C.; Chavant, P. Y.; Py, S. *Org. Lett.* 2008, 10, 3021-3023.
- Synthesis and X-ray structure of (2R, 3R, 4R, 5R)-3,4,5-tris-benzyloxy-2-benzyloxymethyl-piperidin-1-ol, the N-hydroxy-analogue of 2,3,4,6-tetra-O-benzyl-1-deoxymannojirimycin. Racine, E.; Philouze, C.; Py, S. *J. Chem. Cryst.* 2008, sous presse.

Conférences

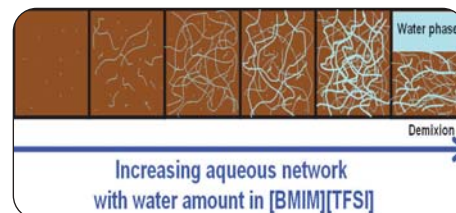
Invitées

- Umpolung de nitrones induit par SmI_2 : applications en synthèse. Py, S. GECO47, Merlimont (Côte d'Opale), 28 août 2006.
- Reversing the electrophilicity of nitrones: SmI_2 -induced umpolung of the C=N bond. Py, S. The University of Hong-Kong, 25 octobre 2007.
- SmI_2 -Promoted Umpolung of Nitrones: Applications for the Synthesis of Amino Alcohols, Amino Acids, and Iminosugars. Py, S. French American Chemical Society Meeting (FACS XII), Santa Barbara (California) June 8-12, 2008.
- SmI_2 -Promoted Umpolung of Nitrones: Applications for the Synthesis of Amino Alcohols, Amino Acids, and Iminosugars. Py, S. The Shanghai Institute of Organic Chemistry, Shanghai, 23 octobre 2008.
- SmI_2 -Promoted Umpolung of Nitrones: Applications for the Synthesis of Amino Alcohols, Amino Acids, and Iminosugars. Py, S. Department of Organic Chemistry, Université de Genève, 4 décembre 2008.

Colloques : 11

Étude de la solvation dans les liquides ioniques

Anne-Laure Rollet



De droite à gauche, une vue schématique de la microstructure du système [BMIM][TFSI] + eau pour une quantité croissante en eau. [BMIM][TFSI] est représenté par le fond marron et l'eau par le bleu.

Centre de recherches sur les matériaux à haute température (CRMHT)

Acronyme	Solvaliquion
Edition	2005
Durée du projet	36 mois
Financement	150 000 €
Personnels (H-m)	C + EC + IR : 38,2 Autres IT : Recrutés : 6

Discipline
Mots clés

Chimie

- Liquides ioniques à température ambiante
- Solvation
- Structure locale
- RMN
- Diffusion

Résumé

Ce projet concerne la caractérisation des propriétés de solvation des liquides ioniques (LI). Ceux-ci constituent une nouvelle classe de solvants dont le développement connaît actuellement un essor remarquable en raison de leur potentiel d'application. Les propriétés physico-chimiques des LI sont finement ajustables selon la nature des ions qui les constituent. Il s'agit ici d'étudier précisément leurs propriétés en tant que solvants, en établissant les paramètres qui gouvernent les interactions entre les anions, les cations et les solutés (qu'il s'agisse de molécules neutres, de sels ou de polymères), et comment ces interactions régissent les propriétés du système. Une palette de techniques de résonance magnétique nucléaire (RMN) a été mise en œuvre afin de comprendre comment la structuration des LI influence le transport dans ces milieux par l'obtention :

- d'informations structurales concernant l'orientation relative des molécules ou ions, déduites d'expériences de transfert d'aimantation NOESY et HOESY
- d'informations de dynamique à l'échelle macroscopique, déduites de la mesure des coefficients d'auto-diffusion des espèces qu'il faudra parvenir à déterminer dans une gamme de valeurs bien inférieures à celles observées classiquement dans l'eau.

Nos études ont porté sur une gamme de LI purs caractéristiques, qui constituent notre système de référence, et en présence de solutés : d'autres solvants moléculaires parmi les plus courants (eau, éthanol, acétone), des espèces ioniques (d'autres LI, de petits ions ou des ions d'intérêt nucléaire), enfin des protéines solubles ou membranaires.

le programme
jeunes chercheuses - jeunes chercheurs

Verrous scientifiques et technologiques, ou points durs

- Développement de séquence d'impulsions adaptées au transfert d'aimantation dans ces liquides.
- Dissolution de protéines de petites tailles, qu'il soit possible de marquer ^{15}N , dans les LI et étude RMN dans un système chargé et visqueux.

Résultats majeurs

- Mise en évidence de la structure non homogène des mélanges de liquides ioniques avec d'autres liquides type eau, éthanol. Ceci apparaît que la miscibilité entre les 2 liquides soit partielle ou totale.
- Mise en évidence d'une structuration forte (quasicristalline) du liquide en présence de protéine type LTP.
- Développement d'une séquence d'impulsions RMN qui élimine la diffusion de spins intramoléculaires - Détermination de l'agencement des anions et des cations.

Production scientifique depuis le début du projet

Publications ACL/brevets

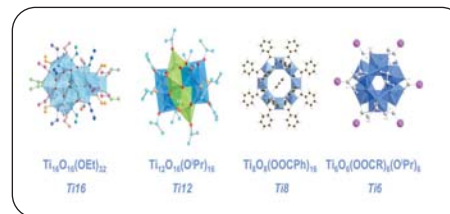
- Anomalous Diffusion of Water in [BMM][TFSI] Room-Temperature Ionic Liquid; Anne-Laure Rollet, Patrice Porion, Michel Vaultier, Isabelle Billard, Michael Deschamps, Catherine Bessada, Laurence Jouvensal, J. Phys. Chem. B, 2007, 111 (41), 11888 -11891,. (DOI: 10.1021/jp075378z)

Conférences

Colloques : 1

Nouvelles architectures de cristaux liquides à base d'oxo-clusters métalliques

Laurence Rozes



Représentation des différents oxo-clusters de titane étudiés.

Laboratoire Chimie de la Matière Condensée de Paris, Université Pierre et Marie Curie, CNRS UMR 7574

Acronyme	LIQCRISTHYB	Discipline	Chimie
Edition	2005	Mots clés	<ul style="list-style-type: none"> • Hybrides organiques-inorganiques • Oxo-clusters de titane • Ligands organiques fonctionnels • Matériaux nanostructurés • Cristaux liquides
Durée du projet	36 mois		
Financement	100 000 €		
Personnels (H-m)	C + EC + IR : 57,6 Autres IT : Recrutés : 15		

Résumé

Les oxo-clusters métalliques sont des espèces condensées de taille (généralement de 1 à 5 nm) et de structure parfaitement définies. Ces clusters sont formés d'un cœur oxo métallique (liaisons M-O-M, M = Si, Ti, Sn...) et présentent en surface une couronne de ligands organiques. La labilité de ces groupements organiques permet, via des réactions d'échange, de générer de nouvelles espèces tout en conservant la structure du cœur oxo. En fonction du

choix des groupes organiques introduits, l'objectif était d'exalter l'anisotropie intrinsèque des clusters et ainsi d'élaborer les premiers cristaux liquides hybrides. Le but n'est pas de greffer des molécules mésogènes sur les cœurs oxo-métalliques mais d'associer à propos des entités minérales et organiques pour former les premiers cristaux liquides hybrides.

le programme
jeunes chercheuses - jeunes chercheurs

Verrous scientifiques et technologiques, ou points durs

Résultats majeurs

Les travaux ont essentiellement porté sur des systèmes formés d'oxo-clusters de titane. La littérature offre une large gamme de clusters de titane, qui diffèrent de par leur nucléarité, le mode de connection des octaèdres, la géométrie du cœur oxo ou encore de par la nature et le mode de connection des ligands organiques présents à la surface du cœur oxo. Ainsi, il a été possible à partir des différents clusters étudiés de générer un grand nombre de composés hybrides où l'anisotropie du cœur oxo a été accrue en introduisant par exemple des chaînes longues carbonées. La post-modification de certains clusters permet d'obtenir des briques fonctionnelles qui peuvent dans un second temps s'associer pour former des architectures parfaitement bien organisées.

Production scientifique depuis le début du projet

Publications ACL/brevets

- L. Rozes, S. Cochet, T. Frot, G. Fornasieri, C. Sassoie, M. Popall, C. Sanchez. In *Organic/Inorganic Hybrid Materials-2007*, Ed. R.M. Laine, C. Sanchez, C. Barbé, U. Schubert, Warrendale, PA. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 2007, 1007, S15-02. « Titanium oxo-clusters : versatile nano-objects for the design of hybrid compounds »

Conférences

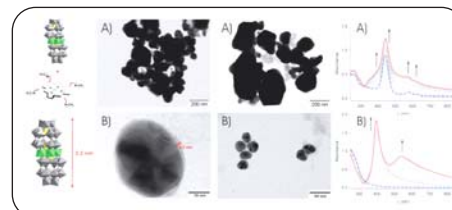
Invitées

- E-MRS 2008 Spring Meeting, 26-30 mai 2008, Strasbourg, France, « How the optical and mechanical properties of hybrid nanocomposites can be tuned by the use of nano-objects and by the control of the hybrid interface », L. Rozes, et al
- MRS Spring meeting, 9-13 avril 2007, San Francisco, CA, USA, « Design of nanohybrids from well defined nanobuilding blocks », L. Rozes, et al.
- Matériaux 2006 ; 13-17 novembre 2006 ; Dijon « Nouveaux matériaux hybrides nanostructurés à base d'oxo-clusters métalliques fonctionnels », L. Rozes, et al.
- 11th International Ceramics Congress, CIMTEC 2006 ; 4-9 juin 2006 ; Acireale, Sicile, « Design of nanohybrids from well defined nanobuilding blocks », L. Rozes, et al.

Colloques : 5

Nouveaux complexes porphyrine(s) - polyoxométallate. Etudes électrochimiques, photophysiques et photocatalytiques

Laurent Ruhlmann



Images TEM et suivi UV-visible obtenus après illumination d'une solution aérée contenant A) $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_4(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{52})]^{16-}$ ($0,8 \cdot 10^{-3}$ M) et $[\text{ZnTMePy}]^{2+}$ ($3,2 \cdot 10^{-3}$ M) en présence du donneur sacrificiel propan-2-ol (0,13 M) et d'un excès de Ag^+ ($3,2 \cdot 10^{-4}$ M). B) $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_4(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{52})]^{16-}$ ($0,8 \cdot 10^{-3}$ M) en présence du propan-2-ol (0,13 M) et de Ag^+ ($1,28 \cdot 10^{-4}$ M).

Laboratoire de Chimie Physique, Université Paris Sud

Acronyme	NCP POM
Edition	2005
Durée du projet	36 mois
Financement	150 000 €
Personnels (H-m)	C + EC + IR : 79,2 Autres IT : Recrutés :

Discipline Chimie

Mots clés

- Porphyrine
- Polyoxométallate
- Electrochimie
- Photochimie
- Photocatalyse

Résumé

Ce projet a pour but de créer de nouveaux systèmes hybrides organique – inorganique, porphyrine(s) – polyoxométallate (POM), pour des applications en photocatalyse, notamment dans le domaine environnemental (purification des eaux). Les unités porphyrines sont utilisées comme photosensibilisateurs capables de céder sous l'action de la lumière des électrons aux polyoxométallates, connus pour être de forts accepteurs d'électrons. Les polyoxométallates réduits peuvent alors servir à catalyser des réactions, comme par exemple la réduction des NO_x . Trois classes de systèmes selon le type de liaison ou d'interaction qui assure

l'assemblage porphyrine – POM ont été développées : complexes coulombiens, de coordination ou purement covalents. Les propriétés électrochimiques et photophysiques (à l'échelle nanoseconde) des complexes ont été étudiées. Une étude photocatalytique vis-à-vis de la réduction de métal tel que $\text{Ag}(I)$ a été initiée et montre des résultats intéressants et prometteurs. Par exemple, la photoexcitation des unités porphyrines, du complexe de charges porphyrine(s) – POM, en présence de 2-propanol (donneur sacrificiel), a effectivement permis la photocatalyse de la réduction de $\text{Ag}_+ \text{ en } \text{Ag}_n^0$.

le programme
jeunes chercheuses - jeunes chercheurs

Verrous scientifiques et technologiques, ou points durs

Des difficultés de synthèses ont dû être surmontées. La formation de complexes hybrides porphyrine(s) – POM n'a pas été une affaire aisée. En raison des solubilités assez disjointes des unités porphyrines et POM, le choix du solvant pour la réaction de couplage est assez limité. Nous avons pu néanmoins jouer sur la nature du contre-ion du POM pour en faire varier sa solubilité. Un second problème de synthèse important a été la purification du complexe final, l'emploi de colonnes chromatographiques est pratiquement impossible. L'obtention des complexes a été donc un jeu de recrystallisations. Les résultats obtenus au cours de ce projet ont néanmoins montré qu'il est possible de lever l'ensemble de ces difficultés.

Résultats majeurs

L'enjeu de ce projet a été le développement d'une nouvelle classe de photocatalyseurs du type complexes hybrides organique – inorganique, porphyrine(s) – polyoxométallate (POM), plus performants vis-à-vis des réactions de dépollution et actifs dans le domaine visible de la lumière. La stratégie d'élaboration de ces complexes a reposé essentiellement sur des assemblages non covalents (interactions de coordination ou de charges) ou covalents.

Un test photocatalytique vis-à-vis de la réduction de Ag(I) a été mené à partir de ces systèmes et a montré une bonne efficacité pour la réduction des ions Ag(I) pour photoexcitation des unités porphyrines dans le domaine du visible.

Production scientifique depuis le début du projet

Publications ACL/brevets

- L. Ruhlmann, C. Costa-Coquelard, J. Canny, R. Thouvenot, "Mixed-Metal Dawson Sandwich Complexes: Synthesis, Spectroscopic Characterization and Electrochemical Behaviour of $\text{Na}_6[\text{M}^{\text{II}}\text{Co}_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]$ ($\text{M} = \text{Mn, Co, Ni, Zn and Cd}$).", *Eur. J. Inorg. Chem.* 2007, 1493-1500 (couverture du journal).
- L. Ruhlmann, C. Costa-Coquelard, J. Canny, R. Thouvenot "Electrochemical and Electrochemical Investigations on the Tri-manganese Sandwich Complex $[\text{NaMn}_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{17-}$." *J. Electroanal. Chem.* 2007, 603, 260-268.
- J. Hao, A. Giraudeau, Z. Ping, L. Ruhlmann, "Supramolecular assemblies obtained by large counter anion incorporation in a well oriented polycationic copolymer", *Langmuir*, 2008, 24, 1600-1603.
- C. Allain, S. Favette, L.-M. Chamoreau, J. Vaissermann, L. Ruhlmann, B. Hasenknopf "Hybrid organic-inorganic porphyrine-polyoxometalates complexes" *Eur. J. Inorg. Chem.* 2008, 22, 3433-34441 (couverture du journal).
- L. Ruhlmann, J. Hao, Z. Ping, A. Giraudeau, "Self-oriented Polycationic copolymers obtained from bipyridinium meso-substituted-octaethylporphyrins" *J. Electroanal. Chem.* 2008, 621, 22-30.
- C. Costa-Coquelard, D. Schaming, I. Lampre, S. Sorgues, L. Ruhlmann. "Photocatalytic Reduction of Ag_2SO_4 by $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ and tetracobalt complex" *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, 84, 835.

Conférences

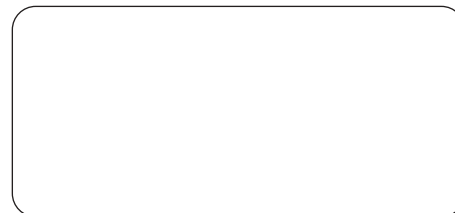
Invitées

- L. Ruhlmann, C. Costa-Coquelard, S. Sorgues, I. Lampre « Photocatalytic reduction of Ag_2SO_4 by Dawson-derived sandwich complex » Conférence invitée, 12th IUPAC International Symposium on Macromolecular Complexes, MMC-12, Fukuoka, Japon, 27-31 août 2007.
- S. Favette, C. Allain, B. Hasenknopf, L. Ruhlmann, « Polyoxometalates as molecular building blocks. » ACS Meeting, Division of Polymer Chemistry, Boston (USA), August 19-23, 2007.
- B. Hasenknopf, "The Versatility of the Polyoxometalate -1- $[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$, au 9th FIGPAS Meeting in Inorganic Chemistry, Vienne, Autriche, 4 au 7 juillet 2007.
- L. Ruhlmann, C. Costa-Coquelard, D. Schaming, S. Sorgues, I. Lampre, « Photocatalytic reduction and recovery of silver by Dawson-derived sandwich complex. Mechanistic implications. » CIAM (Catalysis In Aqueous Media), Toulouse, 30 novembre – 1 décembre 2007.

Colloques : 21

Métaux et Microorganismes : Chimie, Biologie et Applications Biotechnologiques pour la Bioremédiation

Isabelle Schalk



Institut Gilbert-Laustriat, Strasbourg

Acronyme	Bioremédiation	Discipline	Chimie
Edition	2005	Mots clés	<ul style="list-style-type: none">• Bioremédiation• Sidérophores• Transport de métaux• Protéines membranaires• Pseudomonas
Durée du projet	36 mois		
Financement	150 000 €		
Personnels (H-m)	C + EC + IR : 81 Autres IT : 102 Recrutés : 14		

Résumé

De nombreuses activités humaines, industrielles et agricoles sont à l'origine de certaines pollutions des sols, des nappes phréatiques, des cours d'eau et des eaux usées urbaines, en métaux toxiques. Ainsi, la teneur en ces métaux dans les sols dépasse en certains endroits le seuil de concentration fixé par la réglementation et représente un danger pour les êtres vivants. Notre groupe, avec son expertise du transport du fer chez les bactéries Gram négatives, s'était proposé d'étudier les propriétés et les spécificités de chélation des métaux toxiques par les sidérophores et leur transport via les voies d'assimilation du fer. Les possibilités

d'utiliser les sidérophores (ou des analogues de synthèse) et plus particulièrement des sidérophores fluorescents dans des tests de détection ou de titration de métaux toxiques dans les eaux ou les boues, devaient également être étudiées. Enfin, nous devons étudier les possibilités d'utiliser les bactéries et plus particulièrement les bactéries en biofilm dans des procédés de bioremédiation. Ce projet se situait à l'interface de la chimie, de la biologie et de la microbiologie et comprenait une part importante de recherche fondamentale pour comprendre le transport des métaux chez les bactéries Gram négatives.

le programme
jeunes chercheuses - jeunes chercheurs

Verrous scientifiques et technologiques, ou points durs

Nous avons étudié l'effet des métaux lourds sur les cultures de *Pseudomonas aeruginosa* uniquement en culture planctonique, nous n'avons pas abordé les cultures en biofilm, par manque de temps et également parce que les résultats obtenus pour les cultures planctoniques ont été plus intéressants que nous n'espérions.

Résultats majeurs

Nous avons montré que les sidérophores avaient une très large spécificité de chélation vis-à-vis des métaux. De ce fait ces molécules doivent jouer un rôle essentiel dans la solubilité et la mobilité des métaux dans les sols. Pour l'incorporation des métaux dans les bactéries, nous avons montré que les transporteurs à la surface des microorganismes peuvent lier les sidérophores en complexe avec différents métaux, mais qu'il existait une sélectivité très serrée vis-à-vis du métal au niveau de l'étape de transport : uniquement le fer est transporté. Ceci nous conduit actuellement à nous orienter vers des procédés de bioremédiation impliquant des bactéries productrices de sidérophores et des plantes hyperaccumulatrice de métaux. De premiers résultats prometteurs ont été obtenus avec cette combinaison. En parallèle, nous avons également synthétisé des chélateurs de métaux moyennement intéressants pour la bioremédiation, mais extrêmement intéressants pour leurs propriétés biomédicales (brevet).

Production scientifique depuis le début du projet

Publications ACL/brevets

- A. BRAUD, S. NOËL, G. L. A. MISLIN, I. J. SCHALK The *Pseudomonas aeruginosa* pyochelin-iron uptake pathway and its metal specificity (2008) *J Biol Chem*, soumis
- A. BRAUD, F. HOEGY, K. JEZEQUEL, T. LEBEAU, I. J. SCHALK The *Pseudomonas aeruginosa* pyoverdine-iron uptake pathway and its metal specificity. (2008) *Environ Microbiol* accepté pour publication
- J. GREENWALD, F. HOEGY, M. NADER, L. JOURNET, G. L. A. MISLIN, P. L. GRAUMANN AND I. J. SCHALK Real-time FRET Visualization of ferric-pyoverdine uptake in *Pseudomonas aeruginosa*: a role for ferrous iron. (2007) *J Biol Chem*. 282, 2987-95.
- Z. A. YOUARD, G. L. A. MISLIN, P. A. MAJCHERCZYK, I. J. SCHALK, C. REIMMANN *Pseudomonas fluorescens* CHA0 produces enantio-pyochelin, the optical antipode of the *Pseudomonas aeruginosa* siderophore pyochelin. (2007) *J Biol Chem*, 282, 35546-53.
- M. NADER, W. DOBBELAERE, M. VINCENT, L. JOURNET, H. ADAMS, D. COBESSI, J. GALLAY, I. J. SCHALK Identification of residues of FpvA involved in the different steps of Pvd-Fe uptake in *Pseudomonas aeruginosa*. (2007) *Biochemistry*, 46, 11707-17.
- C.F. TSENG, AL. BURGER, G. L. A. MISLIN, I. J. SCHALK, S.F. YU, S. I. CHAN, M. A. ABDALLAH Bacterial siderophore : the solution stoichiometry and coordination of the Fe(III) complexes of pyochelin and related compounds. (2006) *J. Biol. Inorg. Chem*. 11, 419-32.

Brevets : déposé le 11.10.2007, numéro 07.58229

Conférences

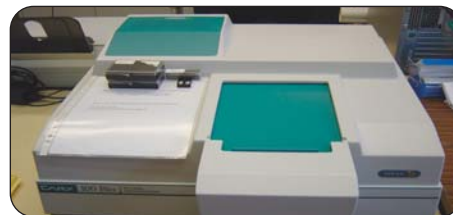
Invitées

- CERLIB (Club d'Etude des Radicaux Libres en Biologie), Houches (France) 19-24 mars 2006. « Membrane iron trafficking in gram negative bacteria : a biochemical and structural view »
- EUROBI8 (European Biological Inorganic Conference), Aveiro, Portugal, 2-6 juillet 2006. « Membrane iron trafficking in gram negative bacteria : a biochemical and structural view »
- GDR2478 « Protéines Membranaires : Propriétés moléculaires dans des environnements amphiphiles. » Guitte (Bretagne), 4-8 juin 2007. « Membrane siderophore trafficking in Gram negative bacteria ».
- ICBC 13th International Conference on Biological Inorganic Chemistry, Vienne, Autriche, 15-20 juillet 2007. « Membrane ferric-siderophore trafficking in Gram-negative bacteria : The fate of ferric-pyoverdine followed by real time fluorescence resonance energy transfer in *Pseudomonas aeruginosa*. »
- 236th ACS National Meeting (American Chemical Society), Philadelphia, USA, 17-21 août 2008. « Membrane ferric-siderophore trafficking in *Pseudomonas aeruginosa* followed by fluorescence »

Colloques : 14

GcpE et LytB, deux métalloenzymes, cibles pour de nouveaux agents antibactériens et antiparasitaires

Myriam Seemann



Spectrophotomètre UV/Visible Cary 100 financé par l'ANR.

Institut de Chimie de Strasbourg (UMR 7177), CNRS /Université Louis Pasteur

Acronyme Cibles GLP
Edition 2005
Durée du projet 45 mois
Financement 150 000 €
Personnels (H-m) C + EC + IR : 57,6
Autres IT :
Recrutés : 16

Discipline Chimie

Mots clés

- Chimie Biologique
- Biomolécules-cibles et médicaments
- Biosynthèse
- Métalloenzymes
- Enzymologie

Résumé

Dans un certain nombre de bactéries pathogènes et de bactéries opportunistes ainsi que chez le parasite *Plasmodium falciparum* et dans les plastides de plantes, les précurseurs pour la synthèse de terpénoïdes essentiels sont synthétisés selon la voie du méthylérythritol phosphate (MEP). Cette voie est absente chez l'être humain et représente donc une cible pour de nouveaux agents antibactériens et antiparasitaires. Les deux dernières étapes de la voie du MEP

sont catalysées par deux métallo-enzymes GcpE et LytB qui contiennent un centre Fe/S. Les mécanismes catalysés par ces deux dernières enzymes nécessitent toutes deux un double transfert d'un électron mettant en jeu des intermédiaires radicalaires. Nous avons proposé d'élucider les mécanismes d'action de ces deux protéines dans le but de concevoir de nouveaux inhibiteurs.

le programme
jeunes chercheuses - jeunes chercheurs

Verrous scientifiques et technologiques, ou points durs

Les expériences réalisées sur les métalloenzymes GcpE et LytB (production des enzymes, tests enzymatiques, cristallogénèse, préparations des échantillons) sont très délicates et doivent être effectuées sous atmosphère inerte de préférence dans une boîte à gants.

Résultats majeurs

Nous avons mis au point une méthode de purification de GcpE et de LytB d'*Escherichia coli* dans une boîte à gants contenant moins de 2ppm d'oxygène. Nous avons montré par spectroscopie Mössbauer que GcpE et LytB contenaient un centre $[4\text{Fe-4S}]^{2+}$ in vivo qui est relié à la protéine par 3 cystéines et un ligand inconnu. Nous avons développé un nouveau test enzymatique pour LytB en utilisant la spectroscopie UV/Visible pour la détermination de l'activité. Un premier inhibiteur a déjà pu être testé en utilisant la méthode spectroscopique et il montre un K_i d'environ $1\mu\text{M}$. Nous avons réalisé les premières expériences de cristallogénèse. Nous avons également identifié la ferrédoxine comme partenaire rédox de GcpE chez la plante *Arabidopsis thaliana*. Ces résultats ont conduit à proposer de nouveaux mécanismes.

Production scientifique depuis le début du projet

Publications ACL/brevets

- M. Seemann, B. Tse Sum Bui, M. Wolff, M. Miginiac-Maslow & M. Rohmer (2006). Isoprenoid biosynthesis in plant chloroplasts via the MEP pathway: Direct thylakoid/ferredoxin-dependent photoreduction of GcpE/IspG. *FEBS Letters* 580, 1547-1552.
- M. Seemann & M. Rohmer (2007). Isoprenoid biosynthesis via the methylerythritol phosphate pathway: GcpE and LytB, two novel iron-sulphur proteins. *C.R. Chimie* 10, 748-755.
- C. Rivasseau, M. Seemann, A.M. Boisson, P. Streb, E. Gout, R. Douce, M. Rohmer, R. Bligny. Accumulation of 2-C-methyl-D-erythritol 2,4-cyclodiphosphate (MEcDP) in illuminated plant leaves at supraoptimal temperatures reveals a bottleneck of the prokaryotic methylerythritol 4-phosphate (MEP) pathway of isoprenoid biosynthesis. *Plant, Cell & Environment* (sous presse).

Conférences

Invitées

- M. Seemann*. Isoprenoid biosynthesis through the methylerythritol phosphate pathway: The (E)-4-hydroxy-3-methylbut-2-enyl diphosphate synthase (GcpE/IspG) and the (E)-4-hydroxy-3-methylbut-2-enyl diphosphate reductase (LytB/IspH) are two [4Fe-4S] proteins. Workshops ERA-Chemistry 2006, 'Stereo-controlled chemistry related to the solution of major biological problems', Madrid, Espagne, 13-15 mars 2006.
- M. Seemann*. Isoprenoid Biosynthesis through the Methylerythritol Phosphate Pathway : GcpE/IspG and LytB/IspH are two [4Fe-4S] proteins. Technische Universität Kaiserslautern, Fachbereich Physik, Kaiserslautern, Allemagne, 7 juillet 2006.
- M. Seemann*. The methylerythritol phosphate pathway for isoprenoid biosynthesis: a neglected metabolism with metalloenzymes catalyzing unprecedented reactions. Max-Planck-Institut für terrestrische Mikrobiologie, Marburg, 3 décembre 2007.
- M. Seemann*. Biosynthèse des isoprénoides par la voie du méthylérythritol phosphate et métalloenzymes. Université Pierre et Marie Curie, Paris, 14 janvier 2008.

Colloques : 3

Marqueurs fluorescents accordables pour l'imagerie biomédicale polychromatique : nouvelle chimie du bore tétraédrique

Gilles Ulrich



Fioles contenant différents fluorophores, exemple de gamme chromatique, excitation 360 nm.

UMR 7509, ECPM/ULP/CNRS,

Acronyme BORSUPSTOKES
Edition 2005
Durée du projet 36 mois
Financement 125 000 €
Personnels (H-m) C + EC + IR : 66
Autres IT :
Recrutés : 10

Discipline Chimie

Mots clés

- Synthèse organique
- Fluorescence
- Bore
- Marquage

Résumé

L'objectif de ce projet était de développer de nouveaux fluorophores pour des applications biomédicales possédant une bande d'absorption et une émission de fluorescence modulables indépendamment l'une de l'autre. Cette modularité doit permettre d'adapter l'absorption à toutes les sources lumineuses (laser, diode...) et la grande différence d'énergie entre cette bande d'absorption et les différentes longueurs d'ondes d'émission (déplacement de Stokes) devrait permettre de s'affranchir de l'utilisation de séquences de filtres spécifiques lors d'un marquage multicolore. Nous avons développé de nouveaux systèmes basés

sur la modification de fluorophores de la famille des BODIPY®, présentant une très grande brillance et une bonne stabilité photochimique. En associant ces émetteurs très efficaces à d'autres chromophores servant d'antennes, nous avons pu obtenir des systèmes « cassettes », qui peuvent être excités loin de la longueur d'onde d'émission de la partie BODIPY. La clef de ce projet a été le développement d'une nouvelle chimie permettant la fonctionnalisation sur l'atome de Bore de ces fluorophores. Ceci nous permet maintenant de créer « à façon » des fluorophores, pour nous adapter à un cahier des charges précis.

le programme
jeunes chercheuses - jeunes chercheurs

Verrous scientifiques et technologiques, ou points durs

- développer une méthodologie synthétique permettant de synthétiser à haut rendement des boradiazaindacènes substitués au niveau du Bore et associer cette chimie avec d'autre modification sur le fluorophore,
- rendre les nouveaux fluorophores hydrosolubles,
- montrer que l'on peut obtenir un transfert d'énergie efficace entre deux unités fluorescentes de l'UV jusqu'au proche IR.

Résultats majeurs

- Obtention de cascades énergétiques présentant un très large déplacement de Stokes (excitation 360 nm, émission jusqu'à 780 nm).
- Modulation « à façon » de la longueur d'onde d'excitation et d'émission dans les systèmes « cassettes » associant deux fluorophores,
- Obtention de fluorophores simples (une longueur d'onde d'excitation) hydrosoluble, chimiquement stable et possédant une fonction permettant le greffage sur une biomolécule cible.
- Optimisation de la méthode permettant l'ajout de substituants sur le centre Bore des boradiazaindacènes .

Production scientifique depuis le début du projet

Publications ACL/brevets

- J. Org. Chem., 2007, 72, 313-322, Cover page. Tetrahedral boron chemistry for the preparation of highly efficient "cascadelle" devices. Christine Goze, Gilles Ulrich, Raymond Ziessel
- Synlett., 2007, 1517-1520 Synthesis of Bisoindolomethene dyes bearing Anisole or Ethylthiophene Residues for Red and Near-IR Fluorescence Gilles Ulrich, Sébastien Goeb, Antoinette De Nicola, Pascal Retailleau and Raymond Ziessel
- Org. letters, 2008, 10, 2183-2186 Tailoring the properties of boron-dipyrromethene dyes with acetylenic functions at the 2,6,8 and 4-B substitution positions. Bonardi, Laure; Ulrich, Gilles; Ziessel, Raymond
- Org. letters, 2006, 8, 4445-4448 Unusual Fluorescent Monomeric and Dimeric Dialkynyl Dipyrromethene-Borane Complexes. Christine Goze, Gilles Ulrich, and Raymond Ziessel
- Angew Chem, Int. Ed., 2008, 47, 7, 1184-1201: The Chemistry of Fluorescent Bodipy Dyes: Versatility Unsurpassed Gilles Ulrich, Raymond Ziessel and Anthony Harriman
- J. Am. Chem. Soc., 2006, 128, 10321-10239 Synthesis and Photophysical Properties of Borondipyrromethene Dyes Bearing Aryl Substituents at the Boron Center. Christine Goze, Gilles Ulrich, Laura J. Mallon, Anthony Harriman and Raymond Ziessel

Brevets :

- Demande de brevet international, 24 août 2006, PCT/WO 2006/087459A2, Unsaturated dipyrromethene-boron borocarbon.
- Demande de brevet international, 24 août 2006, PCT/WO 2006/087458A2, Unsaturated dibenzopyrromethene-boron borocarbons.

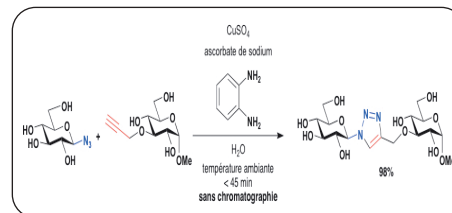
Conférences

Invitées

- « Chemistry on the Boron center of BODIPY : supplementary dimension for luminescence devices. » XIII IMEBORON 24 septembre 2008, Platja d'Aro, Espagne
- « Bodipy fluorophores : unexpected versatility » Kyushu University, Fukuoka Japon, 13 mai 2008
- "Recent advanced in Chemistry of BODIPY dyes: open avenue for fluorescent molecular architectures" Kyoto University, Kyoto Japon, 14 mai 2008
- « Bodipy fluorophores : unexpected versatility » Institute of Pharmaceutical Science, Tokyo University, Tokyo, 16 mai 2008

"Click-glycosylation" : Vers l'oligomérisation rapide de monosaccharides et la synthèse efficace de néoglycoconjugués

Boris Vauzeilles



"Préparation d'un néodisaccharide par "click-glycosylation" dans l'eau".

LG2M-ICMMO, Université Paris-Sud 11, Orsay ; CNRS

Acronyme	GlycoClick
Edition	2005
Durée du projet	36 mois
Financement	150 000 €
Personnels (H-m)	C + EC + IR : 57,6 Autres IT : 2 Recrutés : 25 Autres : 26

Discipline
Mots clés

Chimie

- Saccharides
- Click-chemistry
- Néoglycoconjugués
- Purification non chromatographique
- Inhibiteurs de glycoenzymes

Résumé

L'étude des interactions oligosaccharide-protéine ou glycoconjugué-protéine a montré que ce type d'événements était à la base de nombreux phénomènes de reconnaissance biologique, normaux ou pathologiques, incluant notamment la reconnaissance cellulaire, les interactions hôte-pathogène ou hôte-symbiote, le cancer et les métastases.

Parallèlement à ces découvertes de glycobiologie, les glycochimistes ont mis au point des approches permettant la synthèse d'oligosaccharides de structure toujours plus élaborée. De telles stratégies restent cependant relativement complexes et toute nouvelle cible requiert souvent le développement et l'optimisation de nouvelles méthodes.

Afin de développer de nouveaux outils pour étudier la reconnaissance d'oligosaccharides, notre projet utilise la "click-chemistry", une chimie de couplage simple, efficace et robuste, pour connecter, entre elles ou avec d'autres éléments de construction, des unités saccharidiques non protégées. Dans ce cadre, la cycloaddition 1,3-dipolaire de dérivés azotures sur des alcynes terminaux, catalysée par le Cu^I, s'est avérée être une puissante technique de couplage chimique.

le programme
jeunes chercheuses - jeunes chercheurs

Verrous scientifiques et technologiques, ou points durs

- Synthèse en milieu aqueux
- Purification par filtration, sans recours aux techniques chromatographiques
- Manipulation de dérivés saccharidiques non protégés
- Synthèse rapide et parallèle de glycothèques d'inhibiteurs
- Création d'une nouvelle équipe et obtention de locaux

Résultats majeurs

Au cours de ce travail, nous avons mis au point une méthode permettant de connecter un dérivé saccharidique non protégé à une autre molécule en utilisant des réactifs simples et bon marché, dans l'eau pure quand la solubilité le permet, et nous avons découvert qu'un additif très simple, l'o-phénylènediamine, permettait à la fois d'accélérer la réaction, et de purifier les produits sans recourir à la chromatographie. Nous étudions l'extension de cette méthode à des oligosaccharides d'intérêt biologique. Nous avons d'autre part préparé une glycothèque de dérivés de 1-désoxynojirymicine (DNJ), inhibiteurs potentiels de glycoenzymes, qui seront testés contre des maladies lysosomales et la mucoviscidose.

Production scientifique depuis le début du projet

Publications ACL/brevets

- - Phenylendiamine catalysis of "click glycosylations" in water : Practical and direct access to unprotected neoglycoconjugates, A. Baron, Y. Blériot, M. Sallougob, B. Vauzeilles*, Org. Biomol. Chem., 2008, 1898-1901.

Brevets : Une demande de brevet est en cours de préparation.

Conférences

Invitées

- Usines vivantes et Synthèse assistée par la cible : de nouveaux outils pour la Glycobiologie Chimique, Boris Vauzeilles, Séminaire du Département de Chimie, Ecole Normale Supérieure, 2 mai 2007, Paris

Colloques : 9



USAR
unité support de l'ANR



CNRS USAR
3 rue Michel Ange
75794 Paris CEDEX 16