



2019

JNOEJC

Journées Nord-Ouest Européennes
des Jeunes Chercheurs

20 et 21 juin

Organisées par la section Normandie de
la Société Chimique de France



UNIVERSITÉ
CAEN
NORMANDIE



Organisées par la **Section Normandie de la Société Chimique de France**, cette édition 2019 des Journées Nord Ouest Européen des Jeunes chercheurs se sont déroulées les 20 et 21 juin 2019 dans les locaux de l'Université de Rouen sur le campus de Mont-Saint-Aignan.

Avec 75 participants originaires de Normandie ou des Hauts-de-France, ces journées sont une chance unique de mettre en valeur les travaux de recherche des **doctorants/masters chimistes** de ces deux régions. C'est l'occasion pour eux d'échanger leurs idées, d'assurer une cohésion au niveau de la communauté des jeunes chimistes, mais surtout d'apporter une connaissance mutuelle des travaux effectués dans les différentes Universités et Unités de Recherche en Chimie.

Nous avons souhaité que ces journées abordent tous les domaines de la chimie et qu'elles soient les plus représentatives possibles des activités des chercheurs du grand Nord-Ouest.

Nous adressons nos plus vifs remerciements aux partenaires de cette manifestation pour leurs soutiens logistique ou financiers et leurs participations.

Nous tenons à remercier tout particulièrement Mme **Aline ROUGIER**, M. **Pierre AVENAS** et Mme **Hélène LEBEL** de s'être déplacés pour nous partager leurs travaux et leur passion pour la Chimie.

Nous vous souhaitons d'agréables JNOEJC 2019

Le comité d'organisation



Société Chimique de France
Le réseau des chimistes

SOMMAIRE

Conférences plénières.....	p 6 à 11
Résumés des présentations orales.....	p. 12 à 75
Résumés des présentations par posters.....	p. 76 à 96
Liste des participants.....	p. 97
Informations utiles / trajets.....	p. 98

Comités d'organisation des JNOEJC 2019

Tatiana BESSET
Julien BOUILLON
Jean-Philippe BOUILLON
Yohann CARTIGNY
Nadège FOLLAIN
Alice GONTIER
Pan XIAO

Société Chimique de France Section Normandie

Isabelle DEZ (présidente)
Jean-Philippe BOUILLON (vice-président)
Tatiana BESSET (secrétaire)
Nadège FOLLAIN (trésorière)
Yohann CARTIGNY (vice-trésorier)

Société Chimique de France Section Hauts de France

Axel Lofberg (président)
Muriel Bigan (vice-présidente)
Maël Penhoat (trésorier)
Véronique Bonnet (secrétaire)
Pascal Roussel (Correspondant communication
avec le siège)
Aurélien Moncomble (Correspondant actualité
chimique)
Cyrille Mercier et François Trouillet (membres)

Jeudi 20 juin

AMPHI, Animatrice : Véronique BONNET

9h45	O1	Pauline POUTREL	Organique	Copper Catalyzed Asymmetric Formation of Enantioenriched γ -CF ₃ Ester & Nitrile Derivatives	1 - Chimie Organique, Bioorganique, Réactivité et Analyse (France)
10h05	O2	Amina BAKHTIAR	Catalyse	Elaboration des photocatalyseurs hétérogène à base d'argile pour la dégradation des polluant organique en solution aqueuse	1 - Unité Matériaux Et Transformations (France)
10h25	O3	Guillaume LEMAHIEU	Chimie-physique	Novel method to extract crude oil ? Interfacial material? by three-phase microemulsion (WIII)	1 - Unité de Catalyse et de Chimie du Solide - UMR 8181 (France), 2 - Total Exploration & Production (France)

10h45

Pause Café poster

AMPHI, Animateur : Cyrille MERCIER

Salle divisible, Animateur : Maël PENHOAT

11h05	O4	Charlotte ROUPIE	Matériaux	Revêtements antibactériens pour les biomatériaux destinés à l'implantation osseuse	1 - Laboratoire « Polymères, Biopolymères, Surfaces » ? Université de Rouen ? INSA de Rouen, (France), 2 - Laboratoire « Polymères, Biopolymères, Surfaces » ? Université de Rouen ? INSA de Rouen (France), 3 - Polymères Biopolymères Surfaces (France)	O8	Julien ANNIBALETTO	Organique, Catalyse	Multicomponent organocatalytic synthesis of isoxazolidin-5-ones	1 - Chimie Organique et Bioorganique : Réactivité et Analyse (France)
11h25	O5	Ahmed OULD SALECK	Matériaux	Synthèse et étude structurale du nouveau phosphate Ca ₂ MgFe ₂ (PO ₄) ₄	1 - Laboratoire des Matériaux Céramiques et Procédés Associés - EA 2443 (France), 2 - Laboratoire de Chimie Appliquée des Matériaux, Centre des Sciences des Matériaux, Faculté des Sciences, Mohammed V University in Rabat (Maroc)	O9	Mississa BENATMANSE	Organique, Catalyse	Modified Pillararenes as supramolecular hosts in aqueous biphasic Rh-catalyzed hydroformylation of fatty alkenes	1 - Unité Matériaux et Transformations - UMR 8207 (France)
11h45	O6	Sébastien LEROY	Matériaux	Synthèse par voie Sol-Gel de La ₂ Ti ₂ O ₇ et étude de ses propriétés photocatalytiques	1 - Unité de Catalyse et de Chimie du Solide - Site Artois (France), 2 - Unité de Dynamique et Structure des Matériaux Moléculaires (France)	O10	Youssef BENRKIA	Catalyse	Compréhension des mécanismes mis en jeu lors de la co-électrolyse de l'eau et du CO ₂ dans les cellules EHT (Electrolyseurs Haute Température)	1 - Unité de Catalyse et Chimie du Solide (France)
12h05	O7	Vincent ANDRIEUX	Solide	Exploration des Propriétés Multifonctionnelles des composés de formulation Bi ₂ (x)LaxWO ₆	1 - Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (France), 2 - Unité de Catalyse et de Chimie du Solide - Site Artois (France), 3 - Unité de Catalyse et de Chimie du Solide - Site Artois (France)	O11	Wafa KSILA	Catalyse	Characterization and catalytic reactivity of catalysts based on acidified mesoporous zirconia with telluric acid: Acetic acid esterification with ethanol	1 - Younes (Tunisie), 2 - Rives (France), 3 - Ksibi (Tunisie)

12h30

Repas

14h00

Pause Café-Posters

14h30

Conférence plénière
Pr. Aline ROUGIER
Electrochromic Materials: adjustment of composition, structure and morphology for devices and applications (animatrice: Isabelle DEZ)

AMPHI, Animateur : Jean-François BRIERE

Salle divisible, animatrice Nadège FOLLAIN

15h30	O12	Mu-Yi CHEN	Organique	Pd-Catalyzed Thiocyanation Reaction of Acrylamides: A One-Pot Process to N-quinolyl-4-Arylisothiazolones	1 - Chimie Organique et Bioorganique : Réactivité et Analyse (France)	O15	Matthieu PELINGRE	Organique, Polymères	Copolymères (multi)blocs oligosaccharidiques de composition et propriétés ajustables	1 - Laboratoire de Glycochimie, des antimicrobiens et des agroressources (France), 2 - Laboratoire de Glycochimie, des Antimicrobiens et des Agroressources UMR 7378 CNRS (France)
15h50	O13	Mélanie ROSEAU	Organique	Ex-situ Trapping and Lifetime Quantification of o-Benzynes through Continuous Flow Process	1 - Miniaturisation pour la Synthèse, l'Analyse et la Protéomique - USR 3290 (France)	O16	Wissal ADHAMI	Polymères	Polyesters synthesis in flow using organo-catalysts	1 - Miniaturisation pour la Synthèse, l'Analyse et la Protéomique - USR 3290 (France), 2 - Laboratory of Applied Chemistry (Liban), 3 - Laboratory of Applied Chemistry (Liban)
16h10	O14	Batoul RKEIN	Organique	Dearomatization of Electron Poor Arenes by (4+2) Cycloaddition Reaction	1 - Université de Rouen Normandie (France)	O17	Ranin DABOUSSY	Polymères	Vanillin polymerization in flow as a model of lignin biosynthesis	1 - Miniaturisation pour la Synthèse, l'Analyse et la Protéomique - USR 3290 (France), 2 - Laboratory of Applied Chemistry (Liban), 3 - USR 3290 MSAP, Université Lille 1, Sciences et Technologies (France)

16h30

Pause Café-Posters

Vendredi 21 juin

AMPHI, Animateur Jonathan POTIER					Salle divisible, animateur Jea-Philippe BOUILLON					
9h00	O18	Ziad MAHMOUD	Organique, Catalyse, Polymères, Analyse, Matériaux	Chemical depolymerization and analysis of synthetic and natural insoluble polymers by 1D and 2D high resolution FT-ICR mass spectrometry	1 - Miniaturisation pour la Synthèse, l'Analyse et la Protéomique - USR 3290 (France)	O24	Nesrine DHAOUADI	Organique Analyse	Aerobic oxidation of trifluoroborate salts by photocatalysis under continuous flow	1 - Miniaturisation pour la Synthèse, l'Analyse et la Protéomique - USR 3290 (France)
9h20	O19	Agathe MAZAUD	Autre	Hydrotropic extraction of carnosic acid from rosemary leaves using short chain alkyl polyethylene glycol (CtEj)	1 - Unité de Catalyse et de Chimie du Solide - UMR 8181 (France)	O25	Mahmoud HACHEM	Organique	Sterioselective arylation of γ -carboxylic enol ether by Myers coupling	1 - Chimie Organique et Bioorganique : Réactivité et Analyse (France)
9h40	O20	Chems Eddine GHERDAOUI	Environnement	Photolysis treatment of organochlorine aromatic compounds from mineral oils	1 - Unité Matériaux et Transformations - UMR 8207 (France)	O26	Tiphaine DEDOURS	Organique	Hydroboration régio- et stéréosélective d'énamides catalysée au cuivre. Application à la synthèse de nouveaux dérivés beta-aminoborés énanti enrichis.	1 - Unité de catalyse et chimie du solide (France)

10h00 **Pause Café-Posters**

AMPHI, animatrice Tatiana BESSET					Salle divisible, Animatrice Muriel BIGAN					
10h25	O21	Violaine Piotrowski	Organique	Reinforcement of composites with natural fibers by silk protein with Fibroin H from Bombyx mori and recombinant MaSp1 from Nephila clavipe	1 - Miniaturisation pour la Synthèse, l'Analyse et la Protéomique - USR 3290 (France), 2 - Unité de Glycobiologie Structurale et Fonctionnelle - UMR 8576 (France), 3 - Mäder Research (France)	O27	Anne GRIBOVAL	Catalyse	Etude des supports Si/Al ₂ O ₃ pour les catalyseurs d'HDS des gazoles	1 - Unité de Catalyse et de Chimie du Solide - UMR 8181 (France), 2 - MCEMA (Liban)
10h45	O22	Pan XIAO	Organique	Synthesis of γ -Trifluoromethylacrylates by Ligand-Free Palladium-Catalyzed Mizoroki-Heck Reaction	1 - Chimie Organique et Bioorganique : Réactivité et Analyse (France)	O28	Florian VENEL	Matériaux	Etude de la stabilité de composés hybrides poreux par Résonance Magnétique Nucléaire	1 - Unité de Catalyse et de Chimie du Solide - UMR 8181 (France)
11h05	O23	Marie YAMMINE	Analyse	Glycoproteomic study of Saccharomyces cerevisiae yeast cell wall mannoproteins	1 - Miniaturisation pour la Synthèse, l'Analyse et la Protéomique - USR 3290 (France)	O29	Florine NONQUE	Polymères	Création de matériaux 100% biosourcés à base d'isoboride	1 - Unité Matériaux et Transformations - UMR 8207 (France)

11h30 **Conférence plénière :
Pr. Hélène LABEL
Nitrogen-Containing Molecules: From Synthesis to Reaction (Animatrice Tatiana BESSET)**

12h30 **Repas**

14h00 **Pause Café-Posters**

14h30 **Remise du prix de thèse ORIL (Isabelle DEZ)**

AMPHI (Animatrice Isabelle DEZ)					
15h00	O30	Stanislas HELLE	Analyse	Intra-sample heterogeneity of potato starch reveals fluctuation of starch-binding proteins according to granule morphology	1 - Miniaturisation pour la Synthèse, l'Analyse et la Protéomique - USR 3290 (France), 2 - Unité de Glycobiologie structurale et fonctionnelle (France)
15h20	O31	Blandine FONTAINE	Matériaux	Synthèse, caractérisations structurales et propriétés photo-électrochimiques des oxydes M ₂ V ₂ O ₇ (M=Cu, Mg, Zn)	1 - Unité de Catalyse et de Chimie du Solide - Site Artois (France), 2 - Department of Mathematics, Statistics and Physics, College of Arts and Sciences (Qatar)
15h40	O32	Alice GONTIER	Polymères	Développement de systèmes micellaires mixtes thermo-sensibles à partir de lipide-b-poly(oxazoline)s et caractérisation physico-chimique par FRET	1 - Laboratoire PBS (France), 2 - Laboratoire COBRA (France)

16h00 **Clôture et remise des prix**

Conférence plénière 1 : Jeudi 20 juin 14h - Pr Aline ROUGIER

Journées Nord-Ouest Européennes des Jeunes Chercheurs – Rouen - 20-21 juin 2019

Electrochromic Materials: adjustment of composition, structure and morphology for devices and applications

A. Rougier *

CNRS, Univ. Bordeaux, Bx-INP, ICMCB UMR 5026, Pessac, F-33600, France

*aline.rougier@icmcb.cnrs.fr

Keywords: Electrochromic, Oxides, Devices, Hybrides, Applications

Electrochromism is known as a modulation of the optical properties under an applied voltage. Applications are multifold. In buildings and automobile industry, transmissive devices allow the control of light and heat transfer through windows while color changes in reflective devices offer great interest in the field of displays and printed electronics. In the infrared region, the optical properties modulation (i.e. modulation of emissivity) is well suitable for thermal control in satellites or IR furtivity. Targeting diverse applications requires to play both with the nature of the materials as well as the device configuration. Our approach combining both issues will be illustrated through various examples.

Starting from the “state of the art” oxide, namely WO_3 , that switch from a transparent to a blue state upon reduction, we will demonstrate how one need to optimize the synthesis route in respect of the substrate nature [1]. The key role plays by the stoichiometry on the electrochromic mechanism will be investigated in NiO based systems [2]. The use of organic materials will be discussed based on recent achievement considering the conductive polymer, poly(3,4-ethylenedioxythiophene, PEDOT. Successful activation of PEDOT based ECD thanks to a smart phone was achieved aiming at designing counterfeit labels. A step forward in improving the materials properties was addressed by combining oxides and conductive polymers allowing a fine tuning of the color [3]. Finally, extending the chromogenic property and the type of stimulus to temperature, the properties of vanadium oxides will be discussed in respect of the oxide stoichiometry, that is to say electrochromism for V_2O_5 and thermochromism for VO_2 [4].

[1] A. Danine, L. Cojocaru, C. Faure, C. Olivier, T. Toupance, G. Campet, A. Rougier (2014), Room Temperature UV treated WO_3 thin films for electrochromic devices on paper substrate, *Electrochimica Acta* 129 113.

[2] M. Da Rocha and A. Rougier (2016), Electrochromism of non-stoichiometric NiO thin film: as single layer and in full device, *Applied Physics A: Materials Science and Processing* 122(4),370.

[3] D. Levasseur, I. Mjejri, T. Rolland, A. Rougier (2019), Color tuning by oxide addition in PEDOT:PSS-based electrochromic devices, *Polymers* 11(1), 179.

[4] I. Mjejri, A. Rougier, M. Gaudon (2017), Low-Cost and Facile Synthesis of the Vanadium Oxides V_2O_3 , VO_2 , and V_2O_5 and Their Magnetic, Thermochromic and Electrochromic Properties, *Inorg. Chem.* 56(3), 1734.

Conférence plénière 2 : Jeudi 20 juin 17h – Pierre AVENAS

Journées Nord-Ouest Européennes des Jeunes Chercheurs – Rouen - 20-21 juin 2019

La prodigieuse histoire du nom des éléments

Pierre Avenas

ex. directeur de la R & D
à l'Ecole des Mines de Paris et dans l'industrie chimique

pier.avenas@orange.fr

Mots-clés: étymologie ; élément chimique ; métal ; histoire de la chimie

L'étymologie du nom des éléments et autres substances chimiques donne un éclairage sur les grandes découvertes de la chimie et leur histoire.

Au V^e siècle avant J.-C., le philosophe grec Empédocle affirmait l'existence de quatre éléments primordiaux : le feu, l'air, l'eau et la terre. Cette théorie, développée par Platon puis Aristote, est restée en vigueur pendant la période alchimiste jusqu'à la fin du XVIII^e siècle.

C'est à Lavoisier que l'on doit l'abandon des quatre éléments issus de l'Antiquité, au profit de la notion moderne d'élément chimique. Dans son *Traité élémentaire de chimie*, apparaissent de nouveaux éléments comme l'hydrogène, l'oxygène et l'azote, ainsi que des substances déjà connues, dont un certain nombre de métaux.

En effet, les Anciens connaissaient déjà 7 métaux, qu'ils associaient aux 7 astres non fixes (Soleil, Lune et 5 planètes) qu'ils pouvaient observer, représentant eux-mêmes 7 divinités importantes de la mythologie. Dans cet esprit, le chimiste allemand Klaproth a eu l'idée de nommer l'uranium à partir du nom de la planète Uranus, puis il y eut le neptunium et le plutonium portant les noms des dernières planètes, Neptune et de Pluton.

Et pour nommer les autres éléments au fur et à mesure de leurs découvertes, on a continué à s'inspirer de l'astronomie et de la mythologie, grecque pour le titane, le tantale ou le prométhium, germanique pour le cobalt et le nickel, scandinave pour le thorium et le vanadium...

Mais les chimistes ont adopté bien d'autres façons de nommer les éléments : à partir du nom de minéraux et de minerais, ou de propriétés physiques, ou encore d'une origine géographique, comme pour le gallium et le germanium, dont l'existence avait été anticipée par Mendeleïev. Enfin, l'hélium et les autres gaz nobles ont été étudiés par le chimiste anglais Ramsay, qui les a nommés avec le plus grand soin.

Au-delà des éléments chimiques eux-mêmes, les substances en général sont aussi les éléments constitutifs de la nature et des matériaux artificiels. L'étymologie de leurs noms emmène vers des horizons où la chimie se mêle à d'autres disciplines, comme la physique ou les sciences naturelles...

d'après Pierre Avenas, avec la collaboration de Minh-Thu Dinh-Audouin, *La prodigieuse histoire du nom des éléments*, EDP Sciences/SCF, Paris, 2019

Nitrogen-Containing Molecules: From Synthesis to Reaction

Hélène Lebel*

Université de Montréal, Montréal, Qc, Canada

*helene.lebel@umontreal.ca

Keywords: nitrene, diazo, methylenation, C-H amination, aziridine.

Pr Lebel group is interested by the synthesis, but also the reactivity of nitrogen-containing molecules. The first part of the presentation will describe the use of *N*-sulfonyloxycarbamate reagents to perform metal-catalyzed C-H amination,^[1] aziridination^[2] as well as thioether and sulfoxide amination reactions.^[3] Mechanistic studies including DFT calculations will also be discussed.^[4] In the second part of the lecture the synthesis of diazo compounds and the reactivity of diazoniums will be presented.^[5] Diazoniums can be in-situ generated from an amine and a nitrite reagent in the presence of an acid. The trapping of aliphatic diazoniums with carboxylates, electron rich aromatics and other nucleophiles afforded various synthetic compounds in high yields. The optimization details and the scope of this methods will be described in the presentation.

- [1] (a) H. Lebel, C. Trudel, C. Spitz (2012): **Stereoselective intermolecular C-H amination reactions**, *Chem. Commun.* 48, 7799-7801. (b) H. Lebel, L. Mamani Laparra, M. Khalifa, C. Trudel, C. Audubert, M. Szponarski, C. Dicaire Leduc, E. Azek and M. Ernzerhof (2017): **Synthesis of oxazolidinones: rhodium-catalyzed C-H amination of *N*-mesyloxycarbamates**, *Org. Biomol. Chem.* 15, 4144-4158.
- [2] H. Lebel, C. Spitz, O. Leogane, C. Trudel, M. Parmentier (2011): **Stereoselective Rhodium-Catalyzed Amination of Alkenes**, *Org. Lett.* 13, 5460-5463.
- [3] (a) H. Lebel, H. Piras, J. Bartholoméüs (2014): **Rhodium-Catalyzed Stereoselective Amination of Thioethers with *N*-Mesyloxycarbamates: DMAP and Bis(DMAP)CH₂Cl₂ as Key Additives**, *Angew. Chem. Int. Ed.* 53, 7300-7304. (b) H. Lebel, H. Piras, M. Borduy (2016): **Iron-Catalyzed Amination of Sulfides and Sulfoxides with Azides in Photochemical Continuous Flow Synthesis**, *ACS Catal.* 6, 1109-1112.
- [4] E. Azek, M. Khalifa, J. Bartholomeus, M. Ernzerhof and H. Lebel (2019): **Rhodium(II)-catalyzed C-H aminations using *N*-mesyloxycarbamates: reaction pathway and by-product formation**, *Chem. Sci.* 10, 718-729.
- [5] (a) C. Audubert, O.J. Gamboa Marin, H. Lebel (2017): **Batch and Continuous-Flow One-Pot Processes using Amine Diazotization to Produce Silylated Diazo Reagents**, *Angew. Chem. Int. Ed.* 56, 6294-6297. (b) C. Audubert, H. Lebel (2017): **Mild Esterification of Carboxylic Acids via Continuous Flow Diazotization of Amines**, *Org. Lett.* 19, 4407-4410.

Copper Catalyzed Asymmetric Formation of Enantioenriched β -CF₃ Ester & Nitrile Derivatives

Pauline Poutrel, Xavier Pannecoucke, Philippe Jubault, and Thomas Poisson*

Normandie Univ., INSA Rouen, UNIROUEN, CNRS, COBRA (UMR 6014), Rouen, France

*thomas.poisson@insa-rouen.fr

Keywords: fluorine, asymmetric synthesis, copper catalysis

Due to its unique properties, the fluorine atom is nowadays widely used in medicinal chemistry [1]. That is why the synthesis of fluorinated moieties has become a considerable challenge. In particular, the trifluoromethyl group is one of the most common in drug structures. Although the construction of non-stereogenic C-CF₃ has been extensively studied [2], catalytic asymmetric methodologies for the synthesis of chiral -CF₃ centers at a distant position from a carbonyl group remain underdeveloped, with for instance catalytic asymmetric hydrogenations or the use of chiral N-heterocyclic carbene catalysts [3]. Consequently, we focused our work on the enantioselective reduction of β -CF₃ ester and nitrile derivatives by forming in-situ a chiral copper-hydride complex. This smooth methodology leads to the desired products with good yields and excellent selectivity.



[1] a) Meanwell N. A. (2018): **Fluorine and Fluorinated Motifs in the Design and Application of Bioisosteres for Drug Design**, *J. Med. Chem.* 61, 5822–5880. b) Wang J., Sánchez-Roselló M., Aceña J. L., del Pozo C., Sorochinsky A. E., Fustero S., Soloshonok V. A., Liu H. (2014): **Fluorine in Pharmaceutical Industry: Fluorine-Containing Drugs Introduced to the Market in the Last Decade (2001–2011)**, *Chem. Rev.* 114, 2432–2506.

[2] a) Furuya T., Kamlet A. S., Ritter T. (2011): **Catalysis for Fluorination and Trifluoromethylation**, *Nature* 473, 470–477. b) Tomashenko O. A., Grushin V. V. (2011): **Aromatic Trifluoromethylation with Metal Complexes**, *Chem. Rev.* 111, 4475–4521.

[3] a) For catalytic asymmetric hydrogenation: Dong K., Li Y., Wang Z., Ding K. (2013): **Catalytic Asymmetric Hydrogenation of α -CF₃- or β -CF₃-Substituted Acrylic Acids using Rhodium(I) Complexes with a Combination of Chiral and Achiral Ligands**, *Angew. Chem. Int. Ed.* 52, 14191–14195. b) For the use of chiral N-heterocyclic carbene catalysts: Chen J., Yuan P., Wang L., Huang Y. (2017): **Enantioselective β -Protonation of Enals via a Shuttling Strategy**, *J. Am. Chem. Soc.* 139, 7045–7051.

Elaboration of new heterogeneous catalyst TiO₂/Sepiolite for abatement of azoic dye from aqueous solution

Amina BAKHTIAR^{1,2}, Zohra BOUBERKA^{1,2*}, Zohra TAIBI¹, Ulrich MASCHKE^{1,2*}
underline presenting author, mark corresponding author with * and enter the email address below, give the affiliations for all authors)

¹Laboratoire Physico-Chimie des Matériaux-Catalyse et Environnement (LPCMCE), Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf (USTO-MB), El M'naouar, 31000 Oran, Algeria, Email : bouberkazohra@yahoo.fr

²Unité Matériaux et Transformations – UMET, UMR 8207 (CNRS), Université Lille 1 – Sciences et Technologies, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France, Email : ulrich.maschke@univ-lille.fr

*aminabakhtiar1992@gmail.com

Keywords: photocatalyseur, TiO₂, sepiolite, solution aqueuse

The main objective of this research work is the preparation and characterization of new heterogeneous TiO₂/Sepiolite catalyst composites by the Sol-Gel method. Different characterization techniques have been used to identify the crystalline phases and the structural and textural properties of the elaborated materials, namely X-ray diffraction, solid-state UV-visible spectroscopy, Thermogravimetric analysis (TGA), Differential thermal analysis (DTA), chemical analysis and zeta potential. The obtained results show that the materials prepared and calcinated at 500°C exhibit a well-crystallized structure with an anatase phase of TiO₂ in the case of TiO₂/Sepiolite composites (10 and 15mmole TiO₂ par g Sepiolite). The appearance of the crystalline phases of TiO₂ at the temperature of 500°C makes the supports photoactive.

The elaborated TiO₂/Sepiolite catalyst composites were applied to investigate photodegradation of a selected organic dye molecule, Orange G. At first, the dye underwent exposure to UV irradiation in the absence of photocatalyst and also in the presence of pure Sepiolite. As a result, these preliminary experiments did not show any decrease of the initial dye concentration. Only in the case of simultaneous presence of TiO₂/Sepiolite catalyst composites and UV irradiation, a total disappearance of Orange G was observed.

Novel method to extract crude oil “interfacial material” by three-phase microemulsion (WIII)

Guillaume LEMAHIEU¹, Jesus F. ONTIVEROS¹, Valérie MOLINIER², Jean-M. AUBRY¹
 (1) Univ. Lille, CNRS, Centrale Lille, ENSCL, Univ. Artois, UMR 8181– UCCS– Unité de
 Catalyse et Chimie du Solide, F-59000 Lille, France
 (2) Total Exploration Production, Pôle d’Etudes et de Recherche de Lacq, B.P. 47, 64170,
 Lacq, France
guillaume.lemahieu@univ-lille.fr

Keywords: Interfacial material; WIII microemulsion; Extraction; Crude oil

Crude oils are well-known as complex oils composed of thousands of molecules with some of them exhibiting interfacial properties. This “interfacial material” is the source of the activity of crude oils at the interface already discussed in the literature, especially in relation to the high stabilization of W/O emulsions during crude oil extraction and production [1]. In order to understand these interactions, a clear description of the chemical species involved is needed. To reach this characterization, a selective extraction of these compounds is required which is not so easy due to the continuum nature of petroleum oils. Different methods have been developed in the past years to achieve this characterization, such as liquid-liquid extraction [2], emulsification [3] or the wet-silica extraction method [4]. Our work highlights a new way to extract this “interfacial material” by formulating a WIII microemulsion with crude oil and an ultra-pure non-ionic surfactant (C₁₀E₄). The WIII microemulsion obtention is achieved by measuring the phase inversion temperature of C₁₀E₄/Crude oil/Decalin/Water systems by conductivity. After extraction at low temperature in aqueous media, the “interfacial material” is characterized by High Resolution Mass Spectrometry (HRMS) which provides useful information on the structure of interface active molecules in crude oils. The strength of this method is the fast achievement of the crude oil based WIII microemulsion and the associated simplicity of extraction as well as the precision of the HRMS characterization.

[1] SJÖBLOM, J., ASKE, N., AUFLEM, I. H., BRANDAL, Ø., HAVRE, T. E., SÆTHER, Ø., ... & KALLEVIK, H. Our current understanding of water-in-crude oil emulsions.: Recent characterization techniques and high pressure performance. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2003, vol. 100, p. 399-473.

[2] SAAB, J., MOKBEL, I., RAZZOUK, A. C., AINOUS, N., ZYDOWICZ, N., & JOSE, J. Quantitative extraction procedure of naphthenic acids contained in crude oils. Characterization with different spectroscopic methods. *Energy & fuels*, 2005, vol. 19, no 2, p. 525-531.

[3] WU, X. Investigating the stability mechanism of water-in-diluted bitumen emulsions through isolation and characterization of the stabilizing materials at the interface. *Energy & fuels*, 2003, vol. 17, no 1, p. 179-190.

[4] JARVIS, J. M., ROBBINS, W. K., CORILO, Y. E., & RODGERS, R. P. Novel method to isolate interfacial material. *Energy & Fuels*, 2015, vol. 29, no 11, p. 7058-7064.

Revêtements antibactériens pour les biomatériaux destinés à l'implantation osseuse

C. Roupie^{1,2*}, B. Labat², P. Thebault¹, et G. Ladam²

¹Université de Normandie Uniroouen, Laboratoire CNRS UMR6270 laboratoire Polymères Biopolymères Surfaces (PBS), équipe BRICS, Mont-Saint-Aignan, France

²Université de Normandie Uniroouen, Laboratoire CNRS UMR6270 laboratoire Polymères Biopolymères Surfaces (PBS), équipe BIOMMAT, Evreux, France

*charlotte.roupie@etu.univ-rouen.fr

Keywords: modifications de surfaces ; Layer-by-Layer ; antibactérien ; ostéogénique.

La création d'un revêtement bioactif à la surface de biomatériaux est une thématique actuelle et majeure qui vise à limiter les rejets implantatoires. Ces échecs post-opératoires sont causés principalement par deux types de facteur : (1) le facteur aseptique, lié à la dégradation de la prothèse, dont les résidus vont créer une zone inflammatoire ; (2) le facteur septique, lié à la contamination du biomatériau par des microorganismes pathogènes ou opportunistes [1].

Ainsi, le projet développé par le laboratoire PBS repose sur la conception d'un revêtement, sous forme de film LbL (Layer-by-Layer), venant recouvrir la surface du biomatériau. Celui-ci servira de nano-réservoir à des molécules bioactives ostéogéniques et antibactériennes. Le caractère ostéogénique du revêtement va permettre de renforcer l'intégration de l'implant, tandis que le caractère antibactérien va permettre de limiter les infections nosocomiales. Ces films LbL sont formés à partir d'un polyélectrolyte faisant partie de la matrice extracellulaire osseuse : la Chondroïtine Sulfate A (CSA). Cet anion participe notamment à la différenciation des ostéoblastes, qui produiront à leur tour de la matrice osseuse [2]. Le second polyélectrolyte d'intérêt est la Poly-L-Lysine (PLL), un polypeptide cationique qui favorise l'adhésion cellulaire [2]. D'autre part, le film LbL est réticulé par la génipine, créant des liaisons covalentes entre les amines de la PLL, offrant ainsi une surface mécano-compatible pour l'adhésion et l'ensemble des processus cellulaires ultérieurs [2]. La construction du film LbL et l'adsorption des différents éléments qui le compose a été étudiée par Microbalance à Cristal de Quartz avec Dissipation (QCM-D). Concernant la propriété antibactérienne du film LbL, elle est assurée par un peptide antibactérien : la nisine [3]. L'activité antibactérienne des films contre *Staphylococcus aureus* est évaluée par dénombrement bactérien et par un test live-dead observable en microscopie épi-fluorescente. La cytotoxicité du film sur des pré-ostéoblastes est déterminée, là encore, par un test live-dead.

[1] J. Raphel, M. Holodniy, S. B. Goodman and S. C. Heilshorn (2016): **Multifunctional coatings to simultaneously promote osseointegration and prevent infection of orthopaedic implants**, *Elsevier - Biomaterials vol 84*, pages 301-314.

[2] B. Labat, S. Morin-Grognet, F. Gaudière, L. Bertolini-Forno, O. Thoumire, J-P. Vannier, G. Ladam and H. Atmani (2016): **Synergistic influence of topomimetic and chondroitin sulfate-based treatments on osteogenic potential of Ti-6Al-4V**, *Journal of Biomedical Materials vol 104*, issue 8.

[3] S. Omardien, J. Wouter Drijfhout, S. A. Zaat and S. Brul (2018): **Cationic amphipathic antimicrobial peptides perturb the inner membrane of germinated spores thus inhibiting their outgrowth**, *Frontiers in Microbiology vol 9*, issue 2277.

Synthèse et étude structurale du nouveau phosphate $\text{Ca}_2\text{MgFe}_2(\text{PO}_4)_4$

A. OULD SALECK^{1,2}, C. FOLLET¹, A. ASSANI², M. SAADI², C. MERCIER¹ et L. EL AMMARI^{2*}

¹Laboratoire des Matériaux Céramiques et Procédés Associés - EA 2443 - LMCPA, Université Polytechnique Hauts-de-France, F-59313 Valenciennes, France;

²Laboratoire de Chimie Appliquée des Matériaux, Centre des Sciences des Matériaux, Faculté des Sciences, Mohammed V University in Rabat, Avenue Ibn Battouta, BP 1014, Rabat, Maroc

*l_elammari@yahoo.fr

Mots clés : phosphate ; synthèse ; monocristal ; poudre ; diffraction de rayons X.

Les cristaux du nouveau composé $\text{Ca}_2\text{MgFe}_2(\text{PO}_4)_4$ ont été synthétisés par fusion directe. La détermination structurale par diffraction des rayons X sur monocristal montre que ce composé cristallise dans un système orthorhombique de groupe d'espace $Pbca$. Sa structure est formée de tétraèdres PO_4 , d'octaèdres FeO_6 , de pyramides à base rectangulaire $(\text{Fe}/\text{Mg})\text{O}_5$ et de bipyramides à base triangulaire MgO_5 . L'ensemble de ces polyèdres conduit à une structure tridimensionnelle libérant des cavités occupées par les ions Ca^{2+} (Figure 1). La poudre cristalline de ce composé a été également synthétisée et son diagramme de diffraction de rayons X montre une bonne concordance avec celui calculé (Figure 2).

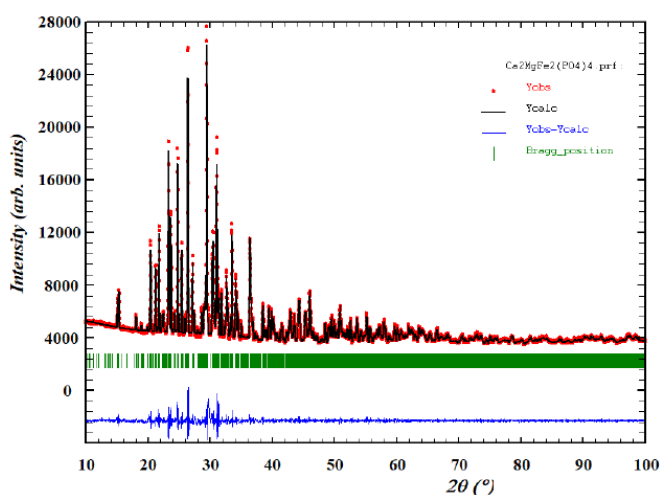


Figure 1

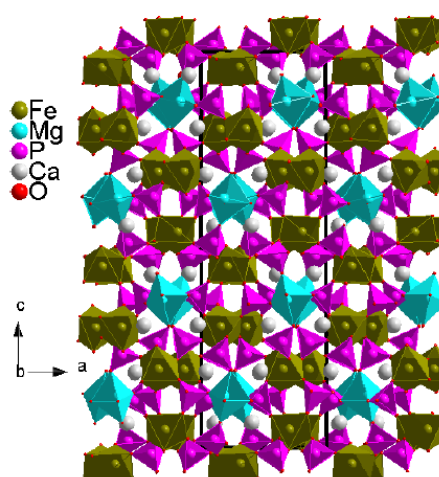


Figure 2

« Synthèse par voie Sol-Gel de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et étude de ses propriétés photocatalytiques »

Sébastien Leroy^{1*}, Jean-François Blach¹, Redouane Douali², Christian Legrand², Nicolas Kania¹, Jean-François Heninot¹, Sébastien Saitzek¹

¹ Univ. Artois, CNRS, Centrale Lille, ENSCL, Univ. Lille, UMR 8181, Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS), Lens, France

² Univ. Littoral, Unité de dynamique et structure des matériaux moléculaires (UDSMM), 62100, Calais, France

*sébastien.leroy@univ-artois.fr

Depuis quelques années, le titanate de lanthane ($\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) est fortement étudié, que ce soit pour ses propriétés en luminescence^[1], en « water-splitting »^[2], ou encore en photocatalyse^[3] pour la dégradation de Composés Organiques Volatils (COV)^[4] et la photoréduction de composés cancérigènes tels que le Chrome (VI) en Cr(III)^[5]. De plus, les procédés énergétiques tendent de nos jours à utiliser des énergies renouvelables respectueuses de l'environnement. C'est pourquoi, nous avons mené des travaux sur l'utilisation de l'énergie solaire dans les systèmes photocatalytiques.

Dans ce contexte, nos travaux présenteront une nouvelle voie de synthèse Sol-Gel hydrique afin d'obtenir des cristallites de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ de taille nanométrique. L'importance des paramètres expérimentaux sera mise en évidence au travers de la caractérisation structurale des matériaux, et ce notamment *via* des études par Diffraction de Rayon X (DRX), et par Analyse ThermoGravimétrique couplée à l'analyse de la calorimétrie différentielle à balayage ATG/DSC. La micro et nano-structuration des échantillons seront mise en évidence par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et par Microscopie Electronique en Transmission (MET). Puis l'étude de l'efficacité photocatalytique sera présentée en fonction de différents paramètres pouvant l'influencer tels que, la taille des cristallites, la température, la masse de catalyseur utilisé, la concentration initiale en Rhodamine B, l'influence de la molécule à dégrader ou encore le type d'agitation pendant l'expérience, que ce soit à l'aide d'un agitateur conventionnel ou par l'utilisation d'un bain à ultrason.

Keywords : Sol-Gel ; Photocatalyse ; $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$; pérovskites

[1] J. Lian et al. (2016) : Fractional precipitation synthesis and photoluminescence of $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7:\text{xEu}$ 3+ phosphors, *Solid State Science* V.61, 9-15p.

[2] A. Nashim et al. (2014) : n- $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7/\text{p-LaCrO}_3$: a novel heterojunction based composite photocatalyst with enhanced photoactivity towards hydrogen production, *Journal of Materials Chemistry A* V.2, 18405-18412p

[3] X. Cai et al. (2017) : Graphitic-C₃N₄ hybridized N-doped $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ two-dimensional layered composites as efficient visible-light-driven photocatalyst, *Environmental* V.202, 191-198p.

[4] H. G. Kim et al. (2003) : Photocatalytic water splitting over $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ synthesized by the polymerizable complex method, *Catalysis Letters* V.91, 193-198p

[5] D. W. Hwang et al. (2003) : Photocatalytic degradation of CH_3Cl over a nickel-loaded layered perovskite, *Industrial & Engineering chemistry research* V.42, 1184-1189p

Exploration des Propriétés Multifonctionnelles des composés de formulation $\text{Bi}_{(2-x)}\text{La}_x\text{WO}_6$

**Vincent Andrieux^a, Marie-Hélène Chambrier^a, Anthony Ferri^a, Antonio Da Costa^a,
Jean-François Blach^a, Rachel Desfeux^a**

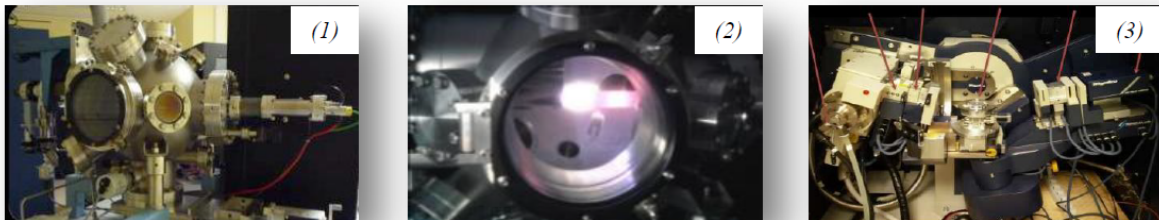
^aUniv. Artois, CNRS, Centrale Lille, ENSCL, Univ. Lille, UMR 8181, Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UCCS), F-62300 Lens, France

vincent_andrieux@ens.univ-artois.fr

Mots-clés : PLD, DRX, AFM-PFM, Raman, Ellipsométrie, Ferroélectricité

Depuis plusieurs décennies, les technologies liées à la micro-électronique n'ont cessé d'évoluer révolutionnant l'informatique grâce à une miniaturisation toujours plus accrue. Un intérêt majeur¹ a été porté sur les oxydes métalliques de formule générale A_2WO_6 ($\text{A}=\text{Ln}^{3+}$, Bi^{3+}) et les solutions solides de type $\text{A}_{(2-x)}\text{M}_x\text{WO}_6$ ($\text{A}=\text{Ln}^{3+}$, Bi^{3+} ; $\text{M}=\text{Ln}^{3+}$) qui ont potentiellement des propriétés ferroélectrique et piézoélectrique. De la recherche aux synthèses de couches minces de ces oxydes métalliques, leur développement dans les secteurs de la santé, de l'électronique et de l'énergie (couplage de propriétés ferroélectrique, optique et magnétique) au sein d'un même matériau apparait comme une voie très prometteuse afin de répondre d'une part à la demande de miniaturisation des dispositifs électroniques mais aussi afin de remplacer les matériaux actuellement utilisés qui contiennent du plomb. Un tel cahier des charges s'inscrivant dans une démarche éco-responsable nécessite une exploration vers des systèmes chimiques pas ou peu étudiés, ainsi qu'une certaine ouverture quant à la voie de synthèse.

Pour aborder ce sujet, un travail important de synthèse a été effectué dans un premier temps en vue de l'obtention des solutions solides de type Bi_2WO_6 , La_2WO_6 et de $\text{Bi}_{(2-x)}\text{La}_x\text{WO}_6$ ($0 < x < 2$) sous forme de poudre en s'appuyant sur différents modes de synthèses : solide-solide par broyage (manuel et planétaire), mécanosynthèse, co-précipitation et sol-gel. Les poudres ainsi préparées sont ensuite caractérisées structurellement en DRX, Raman, absorption UV-visible. Une étude par microscopie AFM-PFM sur des pastilles de poudres a également été réalisée en vue d'étudier leurs propriétés diélectrique, piézoélectrique et ferroélectrique. Enfin, les poudres les plus intéressantes d'un point de vue propriétés piézo-ferroélectrique ont fait l'objet d'un transfert sous forme de couches minces (~50 nm) par ablation laser pulsé. Le but est de qualifier leurs propriétés optiques (indice de réfraction et band-gap optique) par ellipsométrie spectroscopique et leurs propriétés morphologiques par microscopie à champ proche ainsi que leur structure par DRX haute résolution. Les propriétés piézoélectrique et ferroélectrique des matériaux sous forme de films minces ont pu être également déterminées à l'échelle nanométrique par microscopie AFM-PFM.



(1) (2) Dispositif d'ablation laser pulsé, (3) dispositif de diffraction des rayons X haute résolution

¹ - M.Yoshimura, A.Rouanet, High temperature phase relation in the system $\text{La}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$, Vol.11, p : 151-158 (1976) Materials Research Bulletin

- Peter S. Berdonosov, Dmitri O. Charkin, Philip Lightfoot, Phase relations and crystal structures in the systems $(\text{Bi,Ln})_2\text{WO}_6$ and $(\text{Bi,Ln})_2\text{MoO}_6$, p : 3437-3444 (2006) Journal of Solid State Chemistry

MULTICOMPONENT ORGANOCATALYTIC SYNTHESIS OF ISOXAZOLIDIN-5-ONES

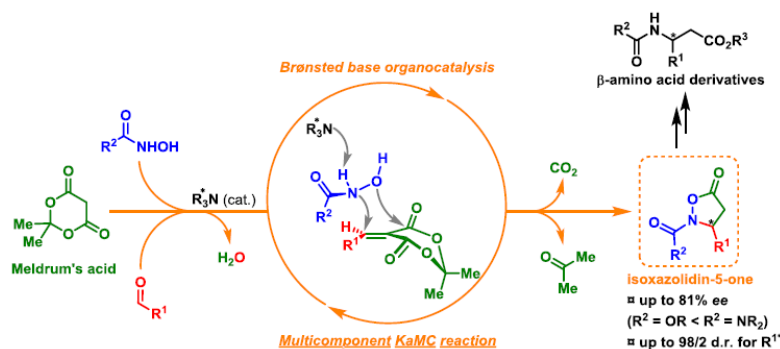
J. Annibaleto^{1*}, C. Berini¹, V. Levacher¹, S. Oudeyer¹, J.-F. Brière^{1*}.

¹Normandie Univ, UNIROUEN, INSA Rouen, CNRS, COBRA, 76000 Rouen, France

*julien.annibaleto@insa-rouen.fr, jean-francois.briere@insa-rouen.fr

Keywords: organocatalysis; asymmetric synthesis; multicomponent reaction; isoxazolidin-5-ones; β -amino acids.

Isoxazolidin-5-one derivatives are important heterocyclic building blocks in organic synthesis.[1] This heterocyclic ring has been used for the elaboration of bioactive compounds such as nucleoside analogues or steroidal compounds.[2] Moreover, isoxazolidin-5-ones are useful precursors of β -amino acids after reductive cleavage of the *N-O* bond[1] or by making use of the KAHA ligation process, developed by the Bode group.[3]



Our team have developed an efficient racemic and diastereoselective **multicomponent reaction (MCR)** involving Meldrum's acid, various aldehydes and *N*-acylhydroxylamines upon a **Knoevenagel-azaMichael-cyclocondensation (KaMC)** domino process.[4] In the context of more recent development, we tackled an organocatalytic **enantioselective synthesis of isoxazolidin-5-one derivatives** through the multicomponent KaMC reaction.[5] Thanks to an original chiral Brønsted base catalyst (R_3N^*), a series of chiral isoxazolidin-5-one derivatives were obtained in moderate to high yields and up to 81% *ee*. We are pleased to describe herewith the development of a stereoselective KaMC reaction together with the use of isoxazolidin-5-one derivatives as precursors of β -amino acid derivatives.

[1] J. Annibaleto, S. Oudeyer, V. Levacher, J.-F. Brière (2017): **Catalytic enantioselective syntheses of isoxazolidin-5-ones**, *Synthesis* 49, 2117.

[2] G. Romeo, U. Chiacchio, A. Corsaro, P. Merino (2010): **Chemical synthesis of heterocyclic-sugar nucleoside analogues**, *Chem. Rev.* 110, 3337.

[3] (a) M. E. Juárez-García, S. Yu, J. W. Bode (2010): **Asymmetric synthesis of enantiopure isoxazolidinone monomers for the synthesis of β 3-oligopeptides by chemoselective amide ligation**, *Tetrahedron* 66, 4841. (b) J.-S. Yu, N. Hidetoshi, M. Shibasaki (2018): **Quaternary β -2,2-amino acids: catalytic asymmetric synthesis and incorporation into peptides by Fmoc-based solid-phase peptide synthesis**, *Angew. Chem. Int. Ed.* 57, 818.

[4] C. Berini, M. Sebban, H. Oulyadi, M. Sanselme, V. Levacher, J.-F. Brière (2015): **Organocatalyzed multicomponent synthesis of isoxazolidin-5-ones**, *Org. Lett.* 17, 5408.

[5] Unpublished results.

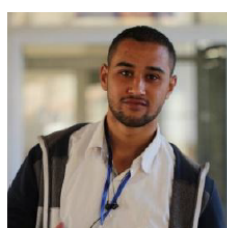
Modified Pillararenes as supramolecular hosts in aqueous biphasic Rh-catalyzed hydroformylation of fatty alkenes

M. Benatmane,^{*1} J. Potier,¹ K. Cousin,¹ N. Laggoune,¹ Stéphane Menuel,^{1,2} E. Monflier,¹ P. Woisel¹ and F. Hapiot^{*2}

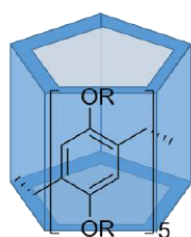
¹ Univ. Lille, CNRS, INRA, ENSCL, UMR 8207 – UMET – Unité Matériaux et Transformations, F-59000 Lille, France. ² Univ. Artois, CNRS, Centrale Lille, ENSCL, Univ. Lille, UMR 8181, Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UCCS), F-62300 Lens, France.

E-mail: missipssa.benatmane@univ-lille1.fr

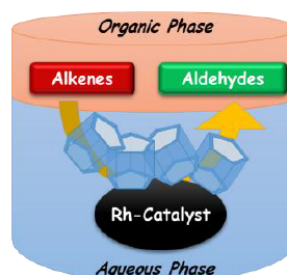
Keywords: pillararenes, aqueous biphasic catalysis, hydroformylation, molecular recognition,



Aqueous biphasic catalysis continues to attract strong interest, especially when very hydrophobic substrates are concerned. Indeed, their insolubility in water strongly limits their transformation by water-soluble organometallic catalysts. To improve contacts between the substrate-containing organic phase and the catalyst-containing phase, one of the best solutions consists in using interfacial additives capable of recognize the substrate. In this area, modified cyclodextrins have already shown their efficiency.[1] Unfortunately, their capability to interact with the catalyst species reduces drastically their recycling.[2] New types of supramolecular receptors have to be used. In this study, Pillararenes are considered as interfacial additives and their performance is assessed in Rh-catalyzed hydroformylation of long alkyl-chain alkenes. Pillararenes are new class of macrocyclic hosts consisting of hydroquinone units linked at the para-position,[3] their ability to easily recognize fatty alkyl-chains without interacting with the Rh-catalyst makes them excellent candidates as interfacial additives. We will show that Pillararenes give better results in hydroformylation of 1-hexadecene (conversion and selectivity) than cyclodextrins, which



Pillar[5]arene



Aqueous biphasic Hydroformylation assisted by Pillar[5]arene

were references in this field.

Figure 1: Representation of Pillar[5]arene and its utilization in aqueous biphasic catalysis

- [1] Potier, J.; Menuel, S.; Fournier, D.; Fourmentin, S.; Woisel, P.; Monflier, E.; Hapiot, F. *ACS Catal.* **2012**, *2*, 1417-1420.
- [2] Monflier, E.; Tilloy, S.; Méliet, C.; Mortreux, A.; Fourmentin, S.; Landy, D.; Surpateanu, G. *New J. Chem.* **1999**, *23*, 469-472
- [3] Ogoshi, T.; Aoki, T.; Kitajima, K.; Fujinami, S.; Yamagishi, T.-A.; Nakamoto, Y. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 328-331.

Compréhension des mécanismes mis en jeu lors de la co-électrolyse de l'eau et du CO₂ dans les cellules EHT (Electrolyseurs Haute Température)

Y. Benrkia¹, C. Minaud¹, C. Pirovano¹, R.-N. Vannier¹, A. Löfberg¹

¹Univ. Lille, CNRS, Centrale Lille, ENSCL, Univ. Artois, UMR 8181 - UCCS - Unité de Catalyse et Chimie du Solide, F-59000 Lille, France

*youssef.benr@gmail.com

Keywords: Electrolyse de l'eau (EHT), Reverse Water Gas Shift (RWGS)

La technologie EHT repose sur une cellule électrochimique en céramique constituée d'un électrolyte à base de zircone (YSZ pour Yttria Stabilised Zirconia) et d'électrodes. A la cathode, l'eau et le dioxyde de carbone sont dissociés en hydrogène et monoxyde de carbone et les ions oxyde formés migrent à travers l'électrolyte pour se recombinaison en molécule d'oxygène à l'anode (Figure).

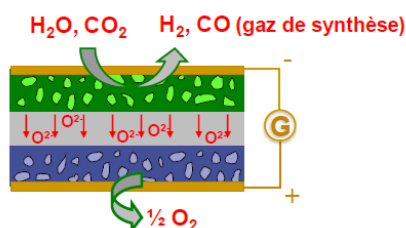


Figure. Principe de fonctionnement de la co-électrolyse

Les mécanismes de la réaction à la cathode sont cependant assez complexes avec la possibilité de réactions supplémentaires telles que le Reverse Water Gas Shift (RWGS : $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$) qui est favorisé au-dessus de 800°C et peut contribuer à la production de CO dans ces conditions. A la cathode, un cermet Ni/YSZ est généralement utilisé mais présente plusieurs inconvénients amenant l'étude de matériaux alternatifs tels que les chromites de lanthane LSCM ($\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$) ou des titanates LST ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$).

Par ailleurs la technologie EHT repose sur un paramètre clé : le transport ionique. En effet, elle utilise des matériaux présentant soit des propriétés de conduction purement ionique (O^{2-}) soit des propriétés de conduction mixtes ionique-électronique (O^{2-}/e^-). Ainsi, une bonne compréhension du transport ionique dans ces composés est essentielle pour le développement de ces systèmes électrochimiques. Ce projet de recherche est organisé autour de deux axes principaux :

1) la caractérisation du transport ionique dans des membranes céramiques oxydes au moyen de techniques d'échange isotopique $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ (à partir d'oxygène sec mais aussi d'eau ou de CO_2 marqués) et d'analyse de surface (ToF-SIMS, LEIS)

2) des tests catalytiques seront effectués sur la poudre pour aider à la compréhension des phénomènes mis en jeu, dans les conditions de fonctionnement en EHT. Les études seront appliquées à des matériaux de référence étudiés dans la littérature et des matériaux du laboratoire.

**Characterization and catalytic reactivity of
catalysts based on acidified mesoporous zirconia
with telluric acid:
Acetic acid esterification with ethanol**

Wafa Ksila¹, Mohamed Kadri Younes¹, Alain RIVES²,
Zouhaier Ksibi¹

¹Laboratoire de Chimie des Matériaux et Catalyse, Département de Chimie,
Faculté des Sciences de Tunis, Université Tunis El Manar, 2092 Tunis, Tunisie

²Univ. Lille, CNRS, Centrale Lille, ENSCL, Univ. Artois, UMR 8181 – UCCS –
Unité de Catalyse et Chimie du Solide, F-59000 Lille, France

*Corresponding author Tel: +216 21 002 142

E-mail address: Wafaksilaa@gmail.com

Key words: Xerogel; zirconia; telluric acid; acetic acid esterification.

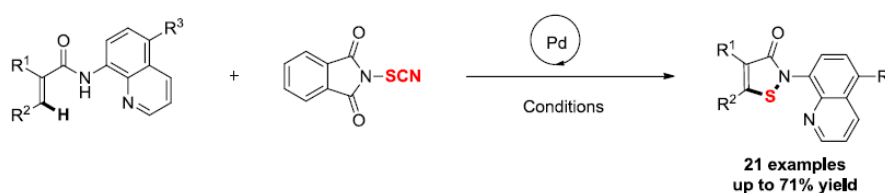
Mesoporous xerogel catalyst based on acidified zirconia with telluric acid prepared by sol-gel method has been tested in esterification reaction of acetic acid with ethanol. The influence of some preparation parameters on the textural, structural and catalytic properties of the prepared catalysts was studied such as the acidifying agent content and the calcination temperature. Characterization was made by N₂ physisorption at 77K, X-ray Diffraction, FTIR spectroscopy and adsorption of Hammett's indicators. The doping of the zirconia with telluric acid causes a slight lowering of the specific surface, a reduction of the pore size and the pore volume. Furthermore, the calcination catalyst gives rise to the falling of the specific surface, the development of the tetragonal ZrO₂ phase, therefore reduces the acidity and reactivity of the surface of the catalyst.

Pd-Catalyzed Thiocyanation Reaction of Acrylamides: A One-Pot**Process to *N*-quinolyl-4-Arylisothiazolones**

Mu-Yi Chen, Xavier Pannecoucke, Philippe Jubault, Tatiana Besset*

Normandie Univ, INSA Rouen, UNIROUEN, CNRS, COBRA (UMR 6014), 76000
Rouen, France.mu.chen@insa-rouen.fr; tatiana.besset@insa-rouen.fr**Keywords:** Pd-Catalyst; heterocycle; isothiazolone; thiocyanation.

Isothiazolones and its derivatives have been widely used in medicine, pharmacy and materials sciences.¹ Since 1963, the synthesis of isothiazolone derivatives have been reported in the literature.² However, it required complex synthesis steps. In the context, a one-pot method for generation isothiazolone derivatives from acrylamides under palladium catalyst has been described. An SCN reagent, phth-SCN has been used to form the thiocyanated intermediate. With this methodology, several isothiazolone derivatives were obtained in moderate to good yields.



[1] For selected examples see: (a) B. Freimark, J. V. Giannaras, M. A. Pratta, S. R. Sherk, J. M. Williams, R. L. Magolda, E. C. Arner, J. J. Petraitis, S. W. Wright (1996): **2,5-Diarylisothiazolone: novel inhibitors of cytokine-induced cartilage destruction**, *Bio. Med. Chem.* 4, 851. (b) L. Stimson, M. G. Rowlands, Y. M. Newbatt, M. F. Smith, F. I. Raynaud, P. Rogers, V. Bavetsias, S. Gorsuch, M. Jarman, A. Bannister, T. Kouzarides, E. McDonald, P. Workman, G. Aherne (2005): **Isothiazolones as inhibitors of PCAF and p300 histone acetyltransferase activity**, *Mol. Cancer Ther.* 4, 1521. (c) K. Yang, H. Zhang, B. Niu, T.-D. Tang, H.-B. Ge (2018): **Benzisothiazol-3-ones through a Metal- Free Intramolecular N-S Bond Formation**, *Eur. J. Org. Chem.* 5520.

[2] For selected examples see: (a) J. Goerdeler, W. Mittler (1963): **Synthese von 3-Hydroxy-, 3-Alkoxy- und 3-Amino-isothiazolone**, *Chem. Ber.* 96, 944. (b) S. N. Lewis, G. A. Miller, M. Hausman, E. C. Szamborski (1971): **Isothiazoles I: 4-isothiazolin-3-ones. A general synthesis from 3,3'-dithiodipropionamides**, *J. Heterocyclic Chem.* 8, 571.

Ex-situ Trapping and Lifetime Quantification of *o*-Benzyne through Continuous Flow Process

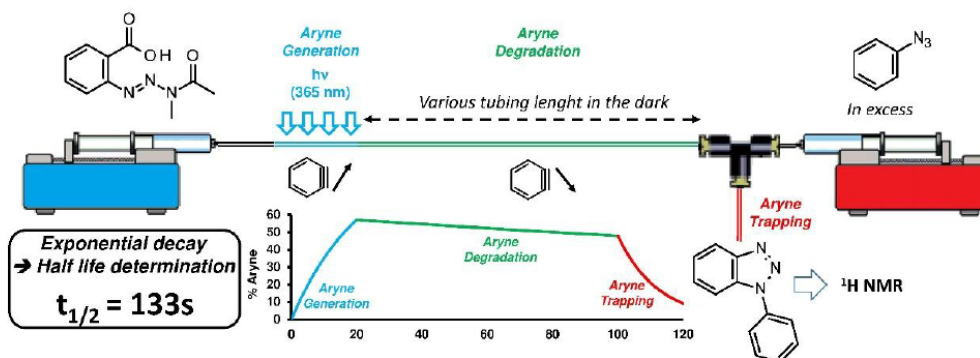
Mélanie Roseau^{1*}, Maël Penhoat¹, Christian Rolando¹,
and Laëtitia Chausset-Boissarie^{1,*}

¹ Miniaturization for Synthesis, Analysis and Proteomics, USR 3290 CNRS - University of Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq, France.

* laetitia.boissarie@univ-lille.fr

Keywords: *o*-benzyne, microfluidics, continuous flow, lifetime quantification.

Many of organic processes involve complex reaction pathways and proceed *via* transient reactive intermediates. Among them, *o*-benzyne are a unique class of reactive intermediates providing a prodigious starting point to discover new reactions [1]. Continuous flow chemistry can circumvent their instability and promote the exploitation of their chemical potential, especially on large scale applications [2]. In this project, we studied the photogeneration of a short-life intermediate as *o*-benzyne from triazene derivatives [3] under 365 nm with HP LEDs in a continuous flow system. Thanks to flow technology, we designed a system capable of delivering reactive unstable arynes on demand and rapidly transfer this transient species into another chemical environment, in order to react with suitable trapping agent. Moreover, thanks to this technology and a homemade reactor, new data had been easily collected as lifetime quantification of *o*-benzyne under our experimental conditions.



[1] (a) Wu, C.; Shi, F., A Closer Look at Aryne Chemistry: Details that Remain Mysterious. *Asian Journal of Organic Chemistry* **2013**, *2* (2), 116-125; (b) Gampe, C. M.; Carreira, E. M., Arynes and Cyclohexyne in Natural Product Synthesis. *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51* (16), 3766-3778; (c) Wenk, H. H.; Winkler, M.; Sander, W., One Century of Aryne Chemistry. *Angewandte Chemie International Edition* **2003**, *42* (5), 502-528.

[2] Nagaki, A.; Ichinari, D.; Yoshida, J.-i., Three-Component Coupling Based on Flash Chemistry. Carbolithiation of Benzyne with Functionalized Aryllithiums Followed by Reactions with Electrophiles. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136* (35), 12245-12248.

[3] Gann, A. W.; Amoroso, J. W.; Einck, V. J.; Rice, W. P.; Chambers, J. J.; Schnarr, N. A., A Photoinduced, Benzyne Click Reaction. *Organic Letters* **2014**, *16* (7), 2003-2005.

Journées Nord-Ouest Européennes des Jeunes Chercheurs – Rouen - 20-21 juin 2019

Dearomatization of Electron Poor Arenes by (4+2) Cycloaddition Reaction

B. Rkein¹, K. Pasturaud¹, M. Durandetti¹, J. Legros¹, S. Lakhdar², I. Chataigner^{1,3*}

¹Normandie Univ, UNIROUEN, COBRA, 76000 Rouen, France.

²Normandie Univ, LCMT, ENSICAEN, UNICAEN, CNRS, Caen 14000 France

³ Sorbonne Université, CNRS, Laboratoire de Chimie Théorique, LCT, F-75005 Paris, France.

*isabelle.chataigner@univ-rouen.fr

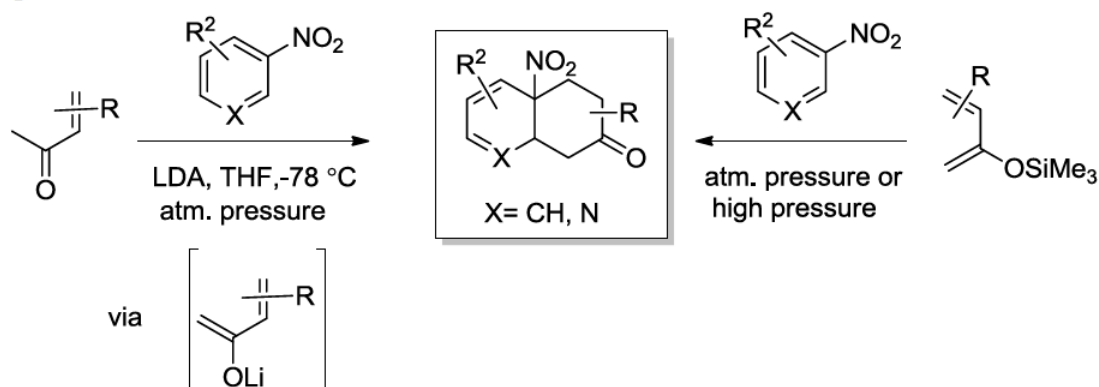
Keywords: Dearomatization, (4+2) cycloaddition, Diels-Alder reaction.

Aromatic compounds are common substrates, obtained whether from the petrochemical industry or from natural products. Thus, important efforts have been made to convert these simple and easily available molecules into complex 3D structures of synthetic interest such as polycycles featuring tetrasubstituted centers, for example, useful in the synthesis of natural or pharmaceutical products [1]. Even if several efficient dearomatizing methods have been reported on phenol [2] and indole derivatives [1,3] for instance, the development of complementary methodologies is still needed.

In this context, (4+2) cycloadditions represent an attractive approach to obtain complex polycyclic compounds from simple aromatic substrates. In the course of this work, we have examined the reactivity of different nitroaromatics towards silyloxydienes in Normal Electron Demand Diels-Alder cycloadditions (Scheme 1, right).

A complementary nucleophilic activation of the diene, through the formation of its lithium dienolate derivative has also been studied to dearomatize these derivatives (Scheme 1, left).

Results regarding the efficiency and selectivities of these novel cycloadditions and annulations will be presented.



Scheme 1

¹ See for instance a) S. P. Roche (2011): **Dearomatization Strategies in the Synthesis of Complex Natural Products**, *Angew. Chem. Int. Ed.* 50, 4068-4093. b) S. L. You (2012): **Catalytic asymmetric dearomatization reactions**, *Angew. Chem. Int. Ed.* 51, 12662-12686. c) R. Fan (2014): **Recent advances in dearomatization of heteroaromatic compounds**, *Org. Biomol. Chem.* 12, 4807-4815.

² S. Quideau (2014): **Asymmetric Hydroxylative Phenol Dearomatization Promoted by Chiral Binaphthyl and Biphenyl Iodanes**, *Angew. Chem.* 53, 9860-986.

³ G. Vincent (2015): **Synthesis of 3-arylated indolines from dearomatization of indoles**, *Tetrahedron Lett.* 56, 4413-4429.

Copolymères (multi)blocs oligosaccharidiques de composition et propriétés ajustables

Matthieu PELINGRE*, José KOVENSKY et Véronique BONNET

Laboratoire de Glycochimie, des Antimicrobiens et des Agroressources, UMR 7378 CNRS / Université de Picardie Jules Verne 10 rue Baudelocque, 80039 Amiens

*matthieu.pelingre@u-picardie.fr

Keywords: cyclodextrines, monomères oligosaccharides, polymérisation click, microencapsulation

La libération contrôlée de médicaments présente de nombreux avantages par rapport aux méthodes d'administration conventionnelles. Elle permet, entre autres, de minimiser les effets secondaires indésirables, prolonger le temps d'activité, ou encore protéger les principes actifs sensibles aux dégradations.[1]

La microencapsulation de principes actifs par des polysaccharides est une voie en cours de développement pour permettre cette libération contrôlée.[1]

Dans le cadre de ce projet ANR, nous synthétisons des monomères oligosaccharides fonctionnalisés et de tailles régulières, à partir de cyclodextrines. Ils seront par la suite polymérisés, par cycloaddition 1,3-dipolaire, chez nos partenaires du laboratoire de l'IMP de Lyon.

Nos composés sont obtenus à l'aide d'une réaction one-pot, mise au point au laboratoire, combinant ouverture de la β -cyclodextrine et glycosylation. Cette réaction permet d'introduire une des fonctions polymérisables à l'extrémité réductrice d'un maltoheptaose, en s'affranchissant des contraintes imposées par une ouverture classique de cyclodextrine par acétolyse.[2] Cette méthode permet, par exemple, d'introduire plus facilement la seconde fonction polymérisable à l'extrémité non-réductrice.

Ces monomères de tailles régulières seront ensuite fonctionnalisés avec différents motifs (hydrophobes, anioniques, cationiques). Nous obtiendrons donc, après polymérisation, différents copolymères à blocs réguliers et aux propriétés différentes.

Les propriétés de ces nouveaux biomatériaux seront testées au sein de notre équipe mais également chez notre partenaire Armines-CEMEF MINES ParisTech (Nice Sophia Antipolis).

[1] X. Qiu, S. Leporatti, E. Donath, and H. Möhwald (2001): **Studies on the Drug Release Properties of Polysaccharide Multilayers Encapsulated Ibuprofen Microparticles**. *Langmuir* 17, 5375–5380.

[2] N. Sakairi, K. Matsui, and H. Kuzuhara (1995) **Acetolytic Fission of a Single Glycosidic Bond of Fully Benzoylated α -, β -, and γ -Cyclodextrins. A Novel Approach to the Preparation of Maltooligosaccharide Derivatives**

Polyesters synthesis in flow using organo-catalysts

Wissal Adhami^{1,2}, Julien Molina¹, Christian Rolando¹, Youssef Bakkour^{2*}

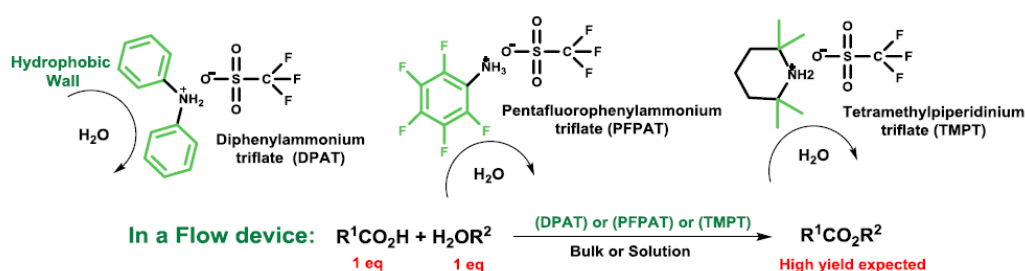
¹ Miniaturization for Synthesis, Analysis & Proteomics, USR 3290, CNRS, University of Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq cedex, France

² Laboratory of Applied Chemistry, Lebanese University, Faculty of Science III, Tripoli, Lebanon

*ybakkour@ul.edu.lb

Keywords: polycondensation, flow synthesis, organocatalysts, green chemistry.

The classic method used for the esterification is the direct condensation of carboxylic acids with alcohols in the presence of small amounts of catalyst. However, this method presents several difficulties to reach high yields including removing water, the excess amount of one of the reagents and reaction conditions, in addition to the catalyst contamination. To overcome these problems, chemists started the use of organo-catalysts for promoting polycondensation. These catalysts offer many advantages like the self-separating from the reaction mixture, mild condition reaction and allow the use of equimolar reagent amount. And due to the catalyst structure containing hydrophobic parts, the reaction can progress in presence of water, which makes the reaction system less complicated. In our work, organo-catalyst such as diphenylammonium triflate (DPAT) [1], pentafluorophenylammonium triflate (PFPAT) [2] and 2,2,6,6-tetramethylpiperidinium triflate (TMPT) [3] will be tested for the polycondensation reaction in bulk or in toluene by using a flow synthesis device. The reaction in flow mode will be tested into water permeable tubular reactor made of "Silicone" or "Nafion" with different dimensions (internal diameter and wall thickness). The obtained products will be fully characterized by (¹H NMR) Nuclear magnetic Resonance Spectroscopy, (MS) Mass Spectrometry and (GPC) Gel Permeation Chromatography. We will prove the advantages of the flow system combined with this type of catalysts for the polycondensation reaction especially in term of green chemistry.



[1] Wakasugi K., et al. "Diphenylammonium triflate (DPAT): efficient catalyst for esterification of carboxylic acids and for transesterification of carboxylic esters with nearly equimolar amounts of alcohols." *Tetrahedron letters* 41.27 (2000): 5249-5252.

[2] Funatomi T., et al. "Pentafluorophenylammonium triflate (PFPAT): an efficient, practical, and cost-effective catalyst for esterification, thioesterification, transesterification, and macrolactone formation." *Green Chemistry* 8.12 (2006): 1022-1027.

[3] Gao L., et al. "2, 2, 6, 6-Tetramethylpiperidinium triflate (TMPT): a highly selective and self-separated catalyst for esterification." *Tetrahedron Letters* 57.44 (2016): 4905-4909.

Vanillin polymerization in flow as a model of lignin biosynthesis

Ranin Dabbousy^{1,2}, Manal Ridany^{1,2}, Youssef Bakkour², Christian Rolando^{1*}

¹ Miniaturization for Synthesis, Analysis & Proteomics, USR 3290, CNRS, University of Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq cedex, France,

² Laboratory of Applied Chemistry, Lebanese University, Faculty of Science III, PO Box 926, Tripoli, Lebanon

*christian.rolando@univ-lille1.fr

Keywords: : lignin, vanillin, divanillin, polymer, flow chemistry

Lignin is a natural polymer basically derived from the oxidative polymerization of three hydroxyl cinnamyl alcohols [1]. The reformulation of this conventional definition to encompass monomeric or dimeric lignin models, lies at the heart of understanding how lignin was instinctively formed. Although many researches have embraced deep investigations about lignin formation, technical foundations that fully describe lignin structure and its mechanism of synthesis are still nowhere in sight [2]. Currently, the main endeavors are oriented toward lignin depolymerization that yield vanillin [3]. Then, what if the situation is reversed and the study of lignin synthesis was started off from lignin-derived compounds. Here in, oligomeric products were prepared using either horseradish peroxidase (HRP) type II or a combination of HRP and laccase from *Aspergillus sp.* from vanillin in aqueous medium. The best reaction parameters were determined by studying the impact of enzyme loading and the reaction time on the yield of the product; which was obtained in the form of precipitates with high levels of purity. However, the central obstruction was to determine the possible types of coupling present between the aromatic rings of the oligomer. This was resolved through the synthesis of two types of divanillin, C-C and C-O coupled dimers. The preparation of 5-5' divanillin was tested following two methods, either by using laccase or HRP type I, whereas 4-O-5' coupled divanillin was synthesized from vanillyl alcohol. The analysis of these products by NMR provided an insight on the formed linkages. Further, the characterization of the oligomer by mass spectrometry revealed the formation of pentamer in comparison to a tetramer when a mixture of both enzymes was used. In this work we followed a green enzymatic synthesis using different enzymes of different oxidative capacities to prepare low molecular weight compounds that more or less typify lignin. This approach permits to envisage the specificity of the enzymes naturally implied in lignin synthesis, as well as to determine their mode of action which will further help in our future studies regarding lignin origination.

[1] Wang Y., et al. (2013): **Plant cell wall lignification and monolignol metabolism**, *Front. Plant Sci.*, **4**, 220.

[2] Kim KH., and Kim CS. (2018) **Recent Efforts to Prevent Undesirable Reactions From Fractionation to Depolymerization of Lignin: Toward Maximizing the Value From Lignin**, *Front. Energy Res.*, **6**, 92.

[3] Sun, Z., et al. (2018): **Bright Side of Lignin Depolymerization: Toward New Platform Chemicals**, *Chem. Rev.*, **118**: p. 614-678.

Chemical depolymerization and analysis of synthetic and natural insoluble polymers by 1D and 2D high resolution FT-ICR mass spectrometry

Ziad Mahmoud¹, Fabrice Bray¹, Laetitia Chausset-Boissarie¹, Christian Rolando^{1,*}

¹ Miniaturization for Synthesis, Analysis & Proteomics, USR 3290, CNRS

University of Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq cedex, France.

E-mail: ziad.mahmoud@univ-lille.fr

Keywords: Polyolefin, depolymerization, organometallic catalyst, high resolution mass spectrometry, data processing, ion mobility mass spectrometry.

Polyolefin is a class of molecules formed by the polymerization of one simple olefin. Their characterization by mass spectrometry continues to be very challenging due to their high hydrophobicity and non-ionizable character. This work aims to elucidate the structure of amber, a natural polymer, by depolymerization and analysis by mass spectrometry. However, due to its highly complex structure and very low solubility, the depolymerization reaction was first tested on polydiene polymers due to their structure resemblance to amber.

Depolymerization of *cis*- and *trans*-polybutadiene and *cis*- and *trans*-polyisoprene [2] by cross-metathesis was carried out in dichloromethane using the second generation Hoveyda-Grubbs catalyst and 1,4-diacetoxy-2-butene as chain transfer agent at 40 °C under nitrogen [1]. Functionalized fragments with different molecular weights were produced and analyzed by Fourier-Transform ion cyclotron resonance (FT-ICR) mass spectrometry. Mass to formula attribution and Van Krevelen plots for the obtained mass spectra were done using a Python-based software. The difference in geometry was also studied for the products of depolymerization of both *cis* and *trans* polymers by comparing their energy resolved collision-induced dissociation (CID) patterns. Ion mobility mass spectrometry (IMS-MS) was also used to understand furthermore the change or the preservation in the geometry of the obtained products. This new developed method can be applied on a wide range of natural and synthetic polymers.

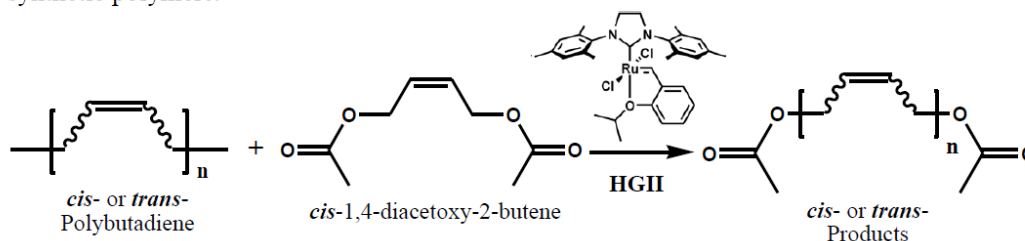


Figure 1. Cross-metathesis reaction between polybutadiene polymers and *cis*-1,4-diacetoxy-2-butene in the presence of the Hoveyda-Grubbs second generation catalyst (HGII).

The cross-metathesis reaction between the polymers and the chain transfer agent consists on breaking the double bonds of the polymer and forming new carbon-carbon double bond, which leads to end chain functionalization and the formation of new products containing monomers from the original depolymerized polymer. This reaction is mediated by the Hoveyda-Grubbs second-generation catalyst.

[1] Solanky, S., Campistron, I., Laguerre, A. and Pilard, J. (2005). Metathetic Selective Degradation of Polyisoprene: Low-Molecular-Weight Telechelic Oligomer Obtained from Both Synthetic and Natural Rubber. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 206(10), pp.1057-1063.

[2] Ouadad, S. and Peruch, F. (2014). Metathetic degradation of *trans*-1,4-polyisoprene with ruthenium catalysts. *Polymer Degradation and Stability*, 99, pp.249-253.

Hydrotropic extraction of carnosic acid from rosemary leaves using short chain alkyl polyethylene glycol (C_iE_j)

Agathe Mazaud^{1*}, R. Lebeuf¹, and V. Nardello-Rataj¹

¹ Univ. Lille, CNRS, ENSCL, UMR 8181, UCCS, CISCO, Villeneuve d'Ascq, France;

*agathe.mazaud.etu@univ-lille.fr

Keywords: extraction, rosemary, carnosic acid, hydrotrope, C_iE_j, cloud point

Carnosic acid (CA) is used in food additives or cosmetics due to its great antioxidant properties. [1] It is a natural phenolic diterpenoid present in rosemary (*R. officinalis*) leaves. Generally, terpenoids such as CA are extracted by organic solvents having good affinities which allow their solubilization in large amounts. However, in the aim of limiting flammability risks inherent to their nature, aqueous media should be preferred. In this context, and because of the poor water-solubility of carnosic acid, hydrotropic extraction has been studied. Indeed, through nanoscale structuration in water, the water-solubility of lipophilic compounds can be increased.

Compared to ionic hydrotropes such as sodium xylene sulfonate, nonionic hydrotropes have been shown to be more efficient under same conditions of extraction. A series of short chains alkyl polyethylene glycols (C_iE_j) (i < 8) has thus been investigated. The efficiency of the extractions depends on the polarity of the hydrotropes and has been correlated with their physicochemical properties. The resulting correlation shows that both amphiphily and hydrophily of the hydrotropes play a role on the extraction efficiency and leads us to identify the C_iE_j with the best hydrophilic-lipophilic balance. Moreover, some of these hydrotropes exhibit a relatively low cloud point which can be useful for the recovery step. It has been observed that this cloud point is lowered in presence of the extract.

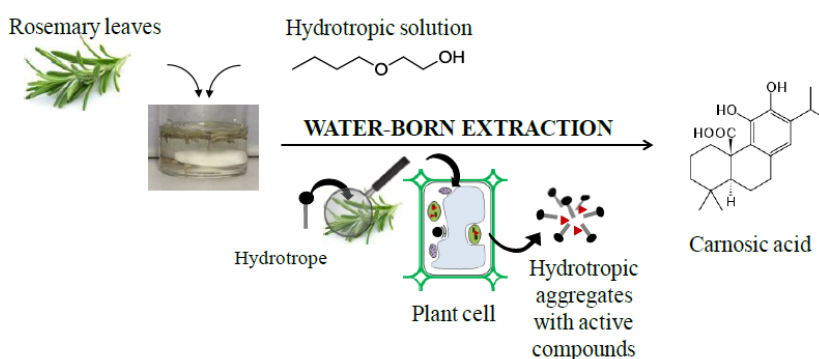


Figure 1 : Schematic representation of the hydrotropic extraction of carnosic acid from rosemary leaves

- [1] S. Birtić et al., (2015): **Carnosic acid**, *Phytochem.* 115, 9-19.

Photolysis treatment of organochlorine aromatic compounds from mineral oils

Chems Eddine GHERDAOUI^{1,2*}, Zohra BOUBERKA^{1,2}, Corinne FOISSAC³,
Philippe SUPIOT³, Ulrich MASCHKE¹

¹Unité Matériaux et Transformations – UMET, UMR 8207 (CNRS), Université de Lille – Sciences et Technologies, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

²Laboratoire Physico-Chimie des Matériaux-Catalyse et Environnement (LPCMCE), Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf (USTO-MB), El M'naouar, 31000 Oran, Algeria

³IEMN-P2M group, UMR 8520 (CNRS), Université de Lille – Sciences et Technologies, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

*chemseddine.gherdaoui.etu@univ-lille.fr

Keywords: PCBs, Mineral oil, irradiation, chromatography.

Poly(chlorobiphenyls) (PCBs) refer to a family of organochlorine compounds. Their chemical stability and non-flammability have led to the use of these products mainly as dielectric fluids (oil) in transformers and capacitors. PCBs are dangerous for humans because they promote carcinogenic processes, fertility and growth problems as well as a deterioration of the immune system.

The objective of this work is to develop clean inactivation processes for organochlorine chemical compounds of the PCB family, concerned in particular by the current regulations regarding decontamination and disposal of equipment containing PCBs. The construction of a laboratory prototype is also planned, making it possible to validate the feasibility of the process developed on an industrial scale. This device also includes the depollution of the liquid phase (washing residues) and gaseous phase resulting from the treatment, as well as the regeneration of the contaminated adsorbents for reuse. The aim of the study is to obtain an overall PCB and PCT concentration of less than 50 milligrams per kilogram of transformer oil, while maintaining the quality and particularly the dielectric properties of the oil.

For this purpose, we consider two methods of depollution: the exposure of the contaminated oil to UV-visible radiation and the adsorption of PCBs by solids such as clay-based organo-materials. In order to increase the effectiveness of the treatment, these two methods can be combined. One of the solutions used in the process of exposing the oil to UV-visible radiation to improve the elimination of the hardly biodegradable compounds, is to add adsorbents in the irradiation reactor. The slowly biodegradable or toxic compounds adsorb to the adsorbent particles and are then removed during purging or are possibly better degraded because maintained longer in contact with the photocatalyst.

The follow-up of these treatments will be undertaken by analytical methods such as thermogravimetric analysis, thin-layer chromatography (TLC), nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy, and gas chromatography (GC) coupled with mass spectroscopy (GC-MS). The latter technique constitutes a powerful tool for identification and understanding of the chemical kinetics of the reactions involved, while following the physicochemical, thermo-physical and thermodynamic properties.

Reinforcement of composites with natural fibers by silk protein with Fibroin H from *Bombyx mori* and recombinant MaSp1 from *Nephila clavipes*

V. Piotrowski¹, M. Facon², F. Bray¹ A.-S. Schuller³ and Christian Rolando^{1*}

¹Miniaturisation pour la Synthèse, l'Analyse, & la Protéomique (MSAP), USR CNRS 3290, Université de Lille, Villeneuve d'Ascq, France;

²Unité de Glycobiologie Structurale et Fonctionnelle (UGSF), UMR CNRS 8576, Université de Lille, Villeneuve d'Ascq, France ;

³Mäder Research, Mulhouse, France.

*Christian.Rolando@univ-lille.fr

Keywords: Reinforcement of composites, silk proteins (Fibroin H, MaSp1), Photopolymerizable Ionic Liquids

Synthetic composites consist of a resin and a load for reinforcement generally constituted by short or long industrial fibers. Long fibers offer the best possible reinforcement but require a long and complex manufacturing process for the formation of composites by weaving or laminating. The alternative strategy studied here is the reinforcement by biological fibers which consist of natural long fibers which are introduced in liquid form during the composite manufacturing. This process could allow the design of composites in one step by photopolymerization or thermal polymerization without the complex process of laminating the composites for expelling air bubbles. In this study we used the stronger natural fibers which are silk proteins. Fibroin H was extracted from *Bombyx mori* [1] and recombinant MaSp1 spider silk protein from *Nephila clavipes* was produced in *Escherichia coli* by engineering biology [2]. Briefly, a plasmid with recombinant DNA have been designed before being introduced by heat transformation into *E. coli*. Transformed bacteria were selected and grown, then recombinant silk proteins were specifically produced after induction by IPTG.

Photopolymerizable ionic liquids [3] have been synthesized for reversible solubilization of these fibers in order to create reinforced films. The isolation Fibroin H from *Bombyx mori*, the recombinant production MaSp1, their characterisation, the synthesis of photopolymerizable ionic liquids and the mechanical properties of the synthesized composites will be described.

[1] H. Yamada, H. Naka, Y. Takasu, and K. Tsubouchi (2001): **Preparation of undegraded native molecular fibroin solution from silkworm cocoons.** *Mater. Sci. Eng. C*, **14**, 41-46.

[2] C.H. Bowen et al (2018): **Recombinant spidroins fully replicate primary mechanical properties of natural spider silk.** *Biomacromolecules*, **19**, 3853-3860.

[3] J.I. Kadokawa, M.A. Murakami, and Y. Kaneko (2008): **A facile method for preparation of composites composed of cellulose and a polystyrene-type polymeric ionic liquid using a polymerizable ionic liquid.** *Compos. Sci. Technol.*, **68**, 493-498.

Synthesis of α -Trifluoromethylacrylates by Ligand-Free Palladium-Catalyzed Mizoroki-Heck Reaction

Pan Xiao¹, Claire Schlinquer¹, Xavier Pannecoucke¹, Jean-Philippe Bouillon^{1*}, and Samuel Couve-Bonnaire^{1*}

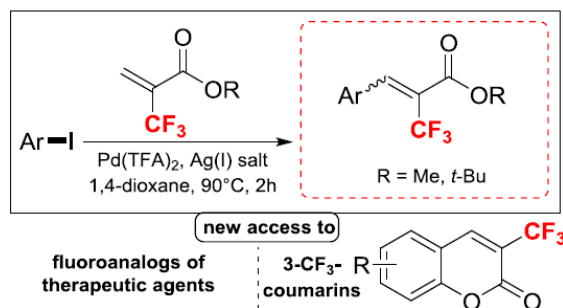
¹Normandie Univ., COBRA, UMR 6014 & FR 3038, Univ. Rouen, INSA Rouen, CNRS,IRCOF, 1 rue Tesnière, 76821 Mont-Saint-Aignan Cedex, France.

*jean-philippe.bouillon@univ-rouen.fr, samuel.couve-bonnaire@insa-rouen.fr

Keywords: α -trifluoromethylacrylates, Mizoroki-Heck Reaction, Palladium catalysis

Owing to the unique properties of trifluoromethyl (CF_3) group, CF_3 -substituted alkenes play important roles in pharmaceuticals, agrochemicals, and material sciences.^[1] Among various trifluoromethylalkene derivatives, α -trifluoromethylacrylates are valuable building blocks, which can be used for the synthesis of peptide isosteres and trifluoromethyl nucleosides.^[2] Despite obvious interest in such kind of scaffolds, the methods for their synthesis as well as their substrate scope remain quite limited.

In this presentation, we will report on the synthesis of α -trifluoromethylacrylates by efficient, ligand-free palladium-catalyzed Mizoroki-Heck reaction.^[3] The reaction exhibits excellent functional group tolerance and gives moderate to excellent yields. Silver(I) salt additive proves to be essential for the reaction. The reaction has been then applied to the formation of 3-trifluoromethyl coumarins and analogues of therapeutic agents.



[1] J. Ma, W. Yi, G. Lu, C. Cai (2015): **Decarboxylative and Denitrative Trifluoromethylation for the Synthesis of $\text{C}_{\text{vinyl}}\text{-CF}_3$ Compounds with Togni (II) Reagent**, *Adv. Synth. Catal.* 357, 3447.

[2] (a) P. Wipf, T. C. Henninger, S. J. Geib (1998): **Methyl- and (Trifluoromethyl)alkene Peptide Isosteres: Synthesis and Evaluation of Their Potential as β -Turn Promoters and Peptide Mimetics**, *J. Org. Chem.* 63, 6088. (b) X. Zhang, F.-L. Qing, Y. Yu (2000): **Synthesis of 2',3'-Dideoxy-2'-trifluoromethylnucleosides from α -Trifluoromethyl- α,β -unsaturated Ester**, *J. Org. Chem.* 65, 7075.

[3] P. Xiao, C. Schlinquer, X. Pannecoucke, J.-P. Bouillon, S. Couve-Bonnaire (2019): **Synthesis of α -Trifluoromethylacrylates by Ligand-Free Palladium-Catalyzed Mizoroki-Heck Reaction**, *J. Org. Chem.* 84, 2072.

Glycoproteomic study of *Saccharomyces cerevisiae* yeast cell wall mannoproteins

M. YAMMINE¹, F. BRAY¹, C. SOKOLSKY², I. MOULY² and C. ROLANDO^{1*}

¹ Miniaturization for Synthesis, Analysis & Proteomics, USR 3290, CNRS, University of Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq cedex, France

² Lesaffre International, 137 rue Gabriel Péri, 59700 Marcq-en-Baroeul, France

*christian.rolando@univ-lille.fr

Keywords: *Saccharomyces cerevisiae*, Cell Wall, mannoproteins, proteomics, Mass Spectrometry.

Yeast cells are surrounded by a cell wall, an essential organelle that protects them from physical stress and maintains their morphology. Yeast cell wall (YCW) is composed of an inner polysaccharide layer and an outer layer containing mannoproteins that are the second most abundant component of YCW (40%, w/w), and which can be covalently and non-covalently bound to the inner layer. There are two types of linked poly-mannoses: O-linked oligo-mannoses (2-5 mannoses chains linked to Serine/Threonine residues) and N-linked poly-mannoses (polymers of up to 150 mannoses linked to Asparagine residues). These mannoproteins show particular functional properties related to their molecular structure [1], but they have been little investigated. This work allowed the identification of covalently bound mannoproteins by a bottom-up proteomic approach using LC-MS/MS using Q – Exactive plus mass spectrometer (Thermo Scientific) coupled to a nanoflow HPLC U3000 RSLC instrument (Thermo Scientific) equipped with a nanoESI source, after a tryptic digestion according to eFASP method applied to SDS extracted YCW that was obtained through a mechanical disruption of yeast cells samples with glass beads [2]. In order to identify proteins, the generated MS data were queried using proteome discoverer 2.2 software (Thermo Scientific) against SGD (Saccharomyces Genome Database) *Saccharomyces cerevisiae* S288C strain proteomic datasets that allowed the identification of proteins among which are covalently-bound cell wall proteins respectively. In addition, gene ontology analysis using STRAP 2.0 software (CPC, Boston University) and Uniprot was performed in order to determine proteins subcellular localization and thus prove the reliability of our method. In parallel, we managed to isolate O- and N-linked mannoses from cell wall mannoproteins using a method of O- and N-deglycosylation adapted to eFASP, based on β -elimination by NH_4OH and PNGase F activity respectively [3], aiming to analyze further these molecules by mass spectrometry.

[1] A. Caridi (2006): **Enological functions of parietal yeast mannoproteins**, *Antonie Van Leeuwenhoek* 89 (3–4), 417–422.

[2] P.W. De Groot *et al* (2004): **Proteomic analysis of *Candida albicans* cell walls reveals covalently bound-active enzymes and adhesins**, *Eukaryot Cell* 3 (4), 955-965.

[3] K. Skeene *et al* (2017): **One filter, one sample, and the N- and O-glycoproteome: toward a system to study disorders of protein glycosylation**, *Anal. Chem.* 89 (11), 5840 - 5849.

Aerobic oxidation of trifluoroborate salts by photocatalysis under continuous flow

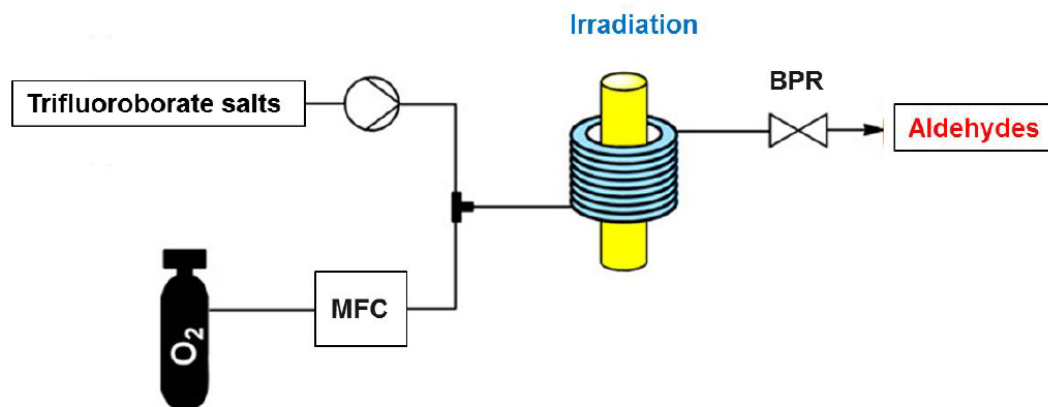
N. Dhaouadi¹, M. Roseau¹, C. Rolando¹, and L. Chausset-Boissarie^{1*}

¹Miniaturization for Synthesis, Analysis and Proteomic (MSAP) USR CNRS 3290, University of Lille, Villeneuve d'Ascq Cedex, France;

*Laetitia.chausset-boissarie@univ-lille1.com

Keywords: Oxidation, Microfluidics, Taylor Flow, Trifluoroborate salt, Photocatalysis

Oxidations of organic compounds are useful transformation in organic chemistry widely used in industries. Oxidative hydroxylation of organoboron derivatives to access aliphatic alcohols and phenols have been established in the past decades.[1] This present work presents an photocatalyzed aerobic oxidation of trifluoroborate salts which are available, stable, non-toxic, and selective radical precursors,[2] to the corresponding aldehydes under continuous-flow liquid phase conditions. The reaction proceeds under Taylor flow regime with acetone as solvent and molecular oxygen as an oxidant at room temperature. As a matter of fact, using microfluidic devices, increased the yield of the reaction, avoided by-products formation and reduced the reaction time thanks to an enhanced heat and mass transfer and higher interfacial areas.[3]



[1] W-Z. Weng, H. Liang, and B. Zhang (2018): **Visible-Light-Mediated Aerobic Oxidation of Organoboron Compounds Using in Situ Generated Hydrogen Peroxide**, *Org. Lett.* 16, 4979.

[2] N. ElAchi, M. Penhoat, Y. Bakkour, C. Rolando, and L. Chausset-Boissarie (2016): **Continuous UV-Flow microsystem for efficient radical generation from organotrifluoroborates by photoredox catalysis**, *Eur. J. Org. Chem.* 4284.

[3] Y. Su, M. Shang, V. Hessel, R. Luque, and T. Noël (2016): **Liquid phase oxidation chemistry in continuous-flow**, *Chem. Soc. Rev.*, 45, 83.

Stereoselective arylation of α -carboxylic enol ether by Myers coupling

M. Hachem, C. Schneider, and C. Hoarau*

(Normandie University, COBRA, UMR 6014 and FR 3038, University Rouen; INSA Rouen; CNRS, IRCOF, 1 Rue Tesnière, 76 821 Mont-Saint-Aignan Cedex, France)

¹ COBRA, UMR 6014, Mont Saint Aignan, France² INSA Rouen, Rouen, France

mahmoud.hachem1@univ-rouen.fr

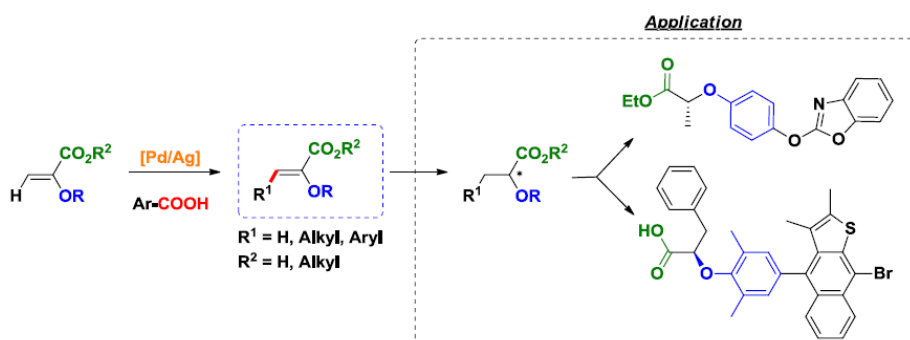
Keywords: enol ether, α -alkoxyacrylate, decarboxylative coupling

Found in many natural products and biologically active molecules, and employed as masked-ketones and activated alkenes, vinyl ethers are an important building blocks which might be involved in a number of chemical transformations.¹

Based on the importance of this molecule, the transition-metal-catalyzed heteroarylation of enol ethers has drawn lot of attention. One of this reaction is the Heck reaction with non-prefunctionalized vinyl ethers with halides.² However, this reaction is fraught with difficulties associated with selectivity issues (α/β and *Z/E*). In this context, straightforward, atom economic, and environmentally benign method for direct hétéroarylation and arylation of vinyl ethers with a full control of the *E/Z* stereochemistry and α/β regiochemistry are highly demanded.²

Based on the expertise and interest of development of original and innovative decarboxylative coupling, we are investigated to develop the decarboxylative oxidative coupling between α -carboxylic enol ether with arene carboxylic acids to obtain α -alkoxyacrylate. These acrylates are an important building block to access to natural and biological active molecules.³ Knowing that the Heck coupling is the only catalytical method to obtain these molecule.⁴ This methodology is based in Myers's previous work⁵ and taking the advantage of carboxylate function group which chelating and labile group with interesting electronic effect.

Herein, we will present our recent research regarding this coupling. Mechanistic studies also will be discussed.

¹ Silvanus, A. C. et al, *Tetrahedron* **2014**, 70, 1529–1616.² a) Daves, G. A., Jr, *Chem. Rev.*, **1989**, 89, 1433–1445. (b) Oestreich, M. et al., *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 783–792. c) Muzart, J. et al, *Chem. Rev.*, **2011**, 111, 1170–1214. (d) Liu, C. et al, *Chem. Rev.*, **2011**, 111, 1780–1824.³ S. Li, S. Zhu, J. Xie, S. Song, C. Zhang, Q. Zhou *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 1172.⁴ (a) S. Cacchi, P. Ciattini, E. Morera, G. Ortari, *Tetrahedron Letters*, **1987**, 3039. (b) T. Sakamoto, Y. Kondo, Y. Kashiwagi, H. Yamanaka, *Heterocycles* **1988**, 27, 257.⁵ A. G. Myers, D. Tanaka, M. R. Mannion, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 11250.

Journées Nord-Ouest Européennes des Jeunes Chercheurs – Rouen - 20-21 juin 2019

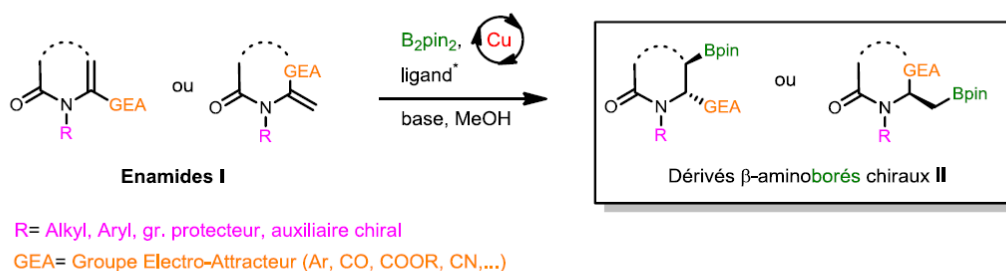
Hydroboration régio- et stéréosélective d'énamides catalysée au cuivre. Application à la synthèse de nouveaux dérivés β -aminoborés énanti enrichis.

Tiphaine DEDOURS, Stéphane LEBRUN, Eric DENIAU

Univ, Lille, CNRS, Centrale Lille, ENSCL, Univ. Artois, UMR 8181-UCCS-Unité de Catalyse et Chimie du Solide, F-59000 Lille, France,
Eric.Deniau@univ-lille1.fr

Mots clefs : Catalyse, Hydroboration, Enamides

La chimie des composés organoborés a connu un essor considérable depuis les années 1970 et a permis de nombreuses avancées dans le domaine de la synthèse organique, de la chimie médicinale ou de la chimie des matériaux. Ces composés ont notamment été impliqués dans le développement de nouvelles réactions permettant la création de liaisons carbone-carbone (Suzuki-Miyaura, Petasis-Mannich) ou de liaisons carbone-hétéroatome (Chan-Lam).[1] Dans le cadre de ce projet, nous proposons dans un premier temps de mettre au point l'hydroboration asymétrique catalysée au **cuivre** d'énamides **I** intégrant un groupement fonctionnel électro-attracteur (GEA) (Schéma 1). La présence de ce groupement électro-attracteur dans nos modèles devrait en outre nous permettre de contrôler la régiosélectivité de l'hydroboration. La stéréosélectivité sera quant à elle contrôlée via l'utilisation d'un auxiliaire ou d'un ligand chiral. Cette réaction régio- et stéréosélective devrait nous permettre d'accéder à toute une gamme de dérivés β -aminoborés énanti enrichis **II** qui représentent une nouvelle classe de « **briques moléculaires** » à haut potentiel en synthèse organique.[3]



Références :

[1] N. Miyaura, A. Suzuki *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457. [2] T. Koike, M. Akita *Org. Biomol. Chem.* **2016**, *14*, 6875. [3] J. B. Xie, S. Lin, S. Qiao, G. Li *Org. Lett.* **2016**, *18*, 3926 et références citées.

Etude des supports Si/Al₂O₃ pour les catalyseurs d'HDS des gazoles

Balsam Hamieh¹, Tayssir Hamieh², Pascal Blanchard¹, Anne Griboval-Constant^{1*}

¹UCCS, Univ. Lille, CNRS, Centrale Lille, ENSCL, Univ. Artois, UMR 8181, Lille, France;

²MCEMA, EDST, Science Faculty, Lebanese University, Hadath, Liban.

*anne.griboval@univ-lille.fr

Keywords: Catalyst, HDS, CoMo, Support

L'amélioration des performances des catalyseurs d'hydrodésulfuration (HDS) est toujours d'actualité en raison des normes anti-pollution et des spécifications toujours plus contraignantes sur les teneurs en soufre des combustibles et en particulier les gazoles. Les catalyseurs utilisés habituellement sont constitués de nanofeuillets de MoS₂ promus par du cobalt et déposés sur un support oxyde. Ces catalyseurs sont obtenus par sulfuration d'un précurseur oxyde CoMoP/support, préparé par imprégnation du support avec une solution contenant les éléments à déposer. L'heptamolybdate d'ammonium (AHM), le nitrate de cobalt et l'acide phosphorique sont utilisés comme produits de départ pour la préparation de ces solutions d'imprégnation. Après séchage et calcination, une étape de sulfuration entre 300 et 400°C de ce précurseur oxyde sous H₂/H₂S permet d'obtenir la phase active. γ-Al₂O₃ reste le support le plus utilisé industriellement car ce matériau possède une bonne tenue mécanique, de bonnes propriétés texturales et est facilement mis en forme. De plus la haute teneur en métal qui peut être déposée tout en maintenant une dispersion optimale est un atout de ce support. Cependant il a été reporté que l'utilisation de silice permettait d'obtenir des catalyseurs pour lesquels l'activité par gramme de métaux actifs était supérieure à celle observée avec le support alumine [1].

L'objectif de l'étude est de préparer des supports mixtes Si/Al₂O₃ de manière à combiner les bonnes propriétés texturales et mécaniques de l'alumine avec la forte activité par gramme de métaux actifs obtenus avec de la silice. Les supports mixtes sont obtenus par imprégnation à sec de γ-Al₂O₃ par une solution d'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS) dissout dans l'éthanol suivie d'un séchage (12h à 100°C) et d'une calcination sous air (4h à 480°C). Les concentrations de la solution ont été ajustées pour obtenir entre 0 et 5 atomes de Si par nm². Les précurseurs oxydes sont alors préparés par imprégnation à sec de ces supports mixtes calcinés avec différentes solutions de Co, Mo et P. Les catalyseurs contiennent de 8 à 16 % en poids de MoO₃ avec des rapports atomiques Co/Mo = 0,4 et P/Mo = 0,7. Deux types d'alumine ont été étudiés (S₁ = 177 m².g⁻¹, V_{p1} = 0,9 cm³.g⁻¹ et S₂ = 250 m².g⁻¹, V_{p2} = 0,7 cm³.g⁻¹). Les précurseurs sont séchés et calcinés dans les mêmes conditions que les supports mixtes avant leur activation sous H₂/H₂S (90/10) 2h à 400° C. L'activité est mesurée en HDS du thiophène.

Les supports mixtes et les catalyseurs ont été caractérisés par différentes méthodes telles que l'adsorption d'azote, la diffraction des rayons X (DRX), les spectroscopies UV, Raman et de photoélectrons (XPS). Les résultats montrent un impact du dépôt de Si sur la genèse de la phase active dans les catalyseurs supportés. En effet la quantité de Si introduite influence la nature et la proportion des espèces Mo présentes dans le catalyseur (polymolybdates, MoO₃ ou CoMoO₄). Cette influence est différente selon la teneur en Mo (10 ou 14% MoO₃). Par ailleurs une influence du type d'alumine utilisée est observée. Les résultats de la caractérisation sont discutés en lien avec les performances catalytiques.

[1] Thi Kim Thoa Ninh, **Thesis**, Université de Lyon 1, 2011.

Etude de la stabilité de composés hybrides poreux par Résonance Magnétique Nucléaire

F. Venel^{1*}, O. Lafon¹, F. Pourpoint¹, Y. Coffinier² et D. Laurencin³

¹UCCS, 59650 Villeneuve-d'Ascq, France

²IEMN, 59650 Villeneuve d'Ascq, France

³IGCM, 34090 Montpellier, France

*florian.venel.etu@univ-lille.fr

Keywords: MOFs ; RMN ; matériaux hybrides ; UiO-66 (Zr) ; stabilité

Les *Metal-Organic Frameworks* (MOFs) sont des matériaux hybrides poreux cristallisés de plus en plus étudiés du fait de leurs propriétés intéressantes. L'un des inconvénients de ces matériaux est leurs stabilités thermiques et chimiques qui peuvent être relativement faibles par rapport aux zéolithes par exemple. Ainsi, la connaissance de la stabilité des MOFs en présence d'eau semble essentielle pour une utilisation à l'échelle industrielle de ces composés. Cette étude vise à mieux comprendre cette stabilité grâce à une caractérisation locale des matériaux par résonance magnétique nucléaire des solides (RMN).

Le premier composé étudié est l'UiO-66(Zr) constitué de clusters de zirconium associés entre eux par le ligand téréphtalate (Fig. 1). Une analyse de l'évolution de ce composé en fonction de la température et de son exposition à la vapeur d'eau a débuté. Des échanges chimiques entre les différents sites peuvent être mis en évidence notamment grâce à la RMN ¹H. Malgré la faible abondance naturelle de l'¹⁷O, une approche originale par RMN ¹⁷O a également été envisagée. Pour cela, l'enrichissement isotopique du ligand a été nécessaire^[1]. L'évolution du spectre RMN ¹⁷O (Fig. 2) sous vapeur d'eau est en cours.

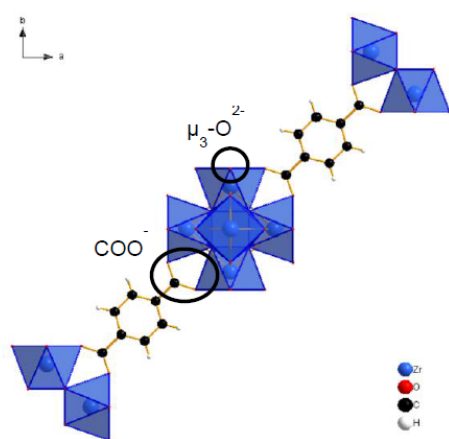


Figure 1 : Représentation simplifiée de l'UiO-66 (Zr)

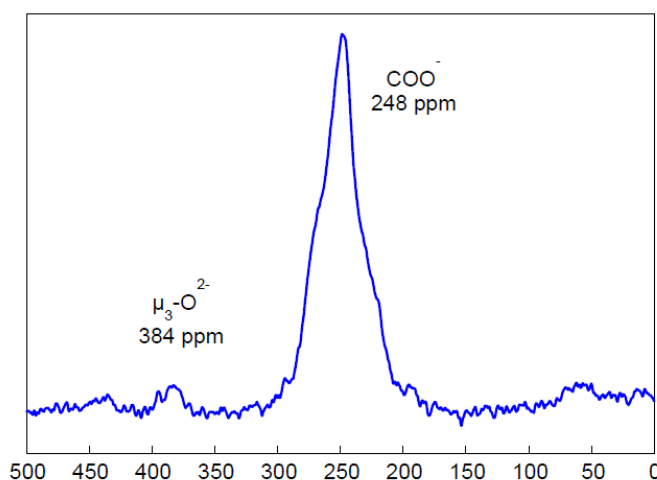


Figure 2 : Spectre RMN ¹⁷O du composé UiO-66 (Zr)

[1] T.-X. Métro, C. Gervais, et A. Martinez (2017): **Unleashing the potential of ¹⁷O NMR spectroscopy using mechanochemistry**, Angew. Chem. 129, 6907-6911.

Création de matériaux 100% biosourcés à base d'isosorbide

Florine Nonque^{1*}, Jonathan Potier¹, Patrice Woisel¹

¹ Université de Lille, Unité des Matériaux et Transformations (UMET, UMR CNRS 8207),
Equipe Ingénierie des Systèmes Polymères (ISP), 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

*florine.nonque.etu@univ-lille.fr

Mots-clés: Isosorbide, matériaux biosourcés, résines thermodurcissables

Depuis leurs découvertes dès le XIX^{ème} siècle [1], l'utilisation des résines thermodurcissables n'a cessé de se développer dans de nombreux domaines tels que l'industrie cosmétique, automobile et alimentaire. Cependant les polymères époxy sont pour la plupart formés à partir d'entités organiques pétrosourcées telles que l'épichlorohydrine (toxique) et des dérivés du bisphénol (perturbateur endocrinien). Dans ce contexte, nous avons élaboré une nouvelle classe de résines 100% biosourcées, à base d'isosorbide, aux propriétés thermomécaniques optimisées et potentiellement biocompatibles.

L'isosorbide est une molécule biosourcée issue de l'amidon. Sa bonne stabilité et ses deux fonctions hydroxyles font d'elle une molécule de choix dans la synthèse de nouveaux matériaux polymères [2]. Sa forme bicyclique va permettre l'obtention de matériaux réticulés rigides lorsqu'on l'utilise comme agent réticulant (Fig. 1). Les matériaux ainsi créés ont des propriétés thermiques et thermomécaniques importantes et comparables aux résines DGEBA commerciales.

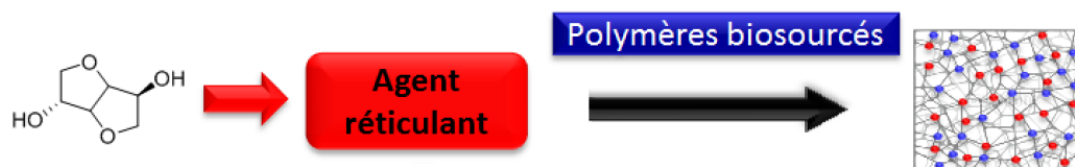


Figure 1: Utilisation d'isosorbide comme agent réticulant biosourcé

[1] J.-M., Michel. **Contribution à l'histoire industrielle des polymères en France**
http://www.societechimiquedefrance.fr/IMG/pdf/b_7_000_000.vfx2_sav.pdf.

[2] M., Rose, R., Palkovits, (2012), **Isosorbide as a renewable platform chemical for versatile applications--quo vadis?** *ChemSusChem*, 5, 167–176

Intra-sample heterogeneity of potato starch reveals fluctuation of starch-binding proteins according to granule morphology

Stanislas Helle^{1,2,3}, Fabrice Bray¹, Jean-Luc Putaux⁴, Jérémy Verbeke¹, Stéphanie Flament¹, Christian Rolando¹, Christophe D'Hulst², Nicolas Szydlowski^{1,2*}

¹ Miniaturisation pour la Synthèse, l'Analyse et la Protéomique, USR3290 CNRS-Université de Lille, Faculté des Sciences et Technologies, F-59655 Villeneuve d'Ascq cedex, France.

² Unité de Glycobiologie Structurale et Fonctionnelle, UMR8576 CNRS-Université de Lille, Faculté des Sciences et Technologies, F-59655 Villeneuve d'Ascq cedex, France.

³ Florimond Desprez Veuve-et-Fils Ind., Section Biotechnologies, BP 41, 59242 Cappelle en Pévèle, France.

⁴ CERMAV CNRS-Université de Grenoble Alpes, F-38000 Grenoble, France.

*nicolas.szydlowski@univ-lille.fr

Keywords: starch; potato; proteomics; amylose; amylopectine; phosphate

Starch granule morphology is highly variable according to the botanical origin [1]. Moreover, all investigated plant species display intra-tissue variability of granule size [2]. In potato tubers, size distribution of starch granules follows a unimodal pattern with diameters ranging from 5 µm to 100 µm [3]. Several evidences indicate that granule morphology in plants is related to the complex starch metabolic pathway [4-5]. However, the intra-sample variability of starch-binding metabolic proteins remains unknown. We previously characterized the potato starch proteome on the full distribution of granule size [6]. In this study, we evidenced several new proteins. Here, we report on the molecular characterization of size-fractionated potato starch granule populations with average diameters of 14.2 ± 3.7 µm, 24.5 ± 6.5 µm, 47.7 ± 12.8 µm and 61.8 ± 17.4 µm (fraction A, B, C and D, respectively). In addition to changes in the amylose and phosphate contents as well as subtle differences of the amylopectine structure, we found that starch-binding protein stoichiometry varies significantly according to granule size. Label-free quantitative proteomics of each granule fraction revealed that individual proteins can be grouped according to three distinct abundance patterns. This study corroborates that starch proteome may influence starch granule growth and architecture and opens new perspectives in understanding the dynamics of starch biosynthesis.

[1] Jane, J.-L., Kasemsuwan, T., Leas, S., Zobel, H. & Robyt, J. F. (1994): **Anthology of Starch Granule Morphology by Scanning Electron Microscopy**. *Starch - Stärke* 46, 121–129

[2] Tanaka E, Ral JF, Li S, Gaire R, Cavanagh CR, Cullis BR, Whan A. (2017): **Increased accuracy of starch granule type quantification using mixture distributions**. *Plant Methods* 13, 107.

[3] Tester, R. F., Karkalas, J. & Qi, X. (2004): **Starch structure and digestibility Enzyme-Substrate relationship**. *Worlds Poult. Sci. J.* 60, 186–195.

[4] Seung D, Soyk S, Coiro M, Maier BA, Eicke S, Zeeman SC (2015): **Protein targeting to starch is required for localising granule-bound starch synthase to starch granules and for normal amylose synthesis in Arabidopsis**. *PLoS Biol.* 13, e1002080.

[5] Feike D, Seung D, Graf A, Bischof S, Ellick T, Coiro M, Soyk S, Eicke S, Mettler-Altmann T, Lu KJ, Trick M, Zeeman SC, Smith AM. (2016): **The starch granule-associated protein early starvation is required for the control of starch degradation in Arabidopsis thaliana leaves**. *Plant Cell* 28, 1472–1489

[6] Helle S, Bray F, Verbeke J, Devassine S, Courseaux A, Facon M, Tokarski C, Rolando C, Szydlowski N. (2018): **Proteome analysis of potato starch reveals the presence of new starch metabolic proteins as well as multiple protease inhibitors**. *Frontiers in plant science*, 9.

Synthèse, caractérisations structurales et propriétés photo-électrochimiques des oxydes $M_2V_2O_7$ (M=Cu, Mg, Zn)

B. Fontaine^{1*}, J.F. Blach¹, A. Sayed¹, A. Ayesh² and S. Saitzek¹

¹ Univ. Artois, CNRS, Centrale Lille, ENSCL, Univ. Lille, UMR 8181, Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS), F-62300 Lens, France.

² Department of Mathematics, Statistics and Physics, College of Arts and Sciences, Qatar University, P.O.Box: 2713, Doha, Qatar.

*blandinefontaine@ens.univ-artois.fr

Keywords: Pyrovanate ; Spectrophotométrie ; Photoélectrochimie ; Diffraction RX.

Depuis ces dernières années, la recherche sur les matériaux pouvant convertir l'énergie solaire en énergie électrique/chimique représente un énorme challenge scientifique et sociétal. En effet, l'utilisation d'énergie dite « verte » afin de remplacer les énergies fossiles est devenue aujourd'hui la première préoccupation de toutes sociétés éco-responsables. Ainsi, la conversion de l'énergie solaire, peut s'effectuer par plusieurs dispositifs comme les cellules photovoltaïques pour la production d'électricité et/ou par photocatalyse (craquage de l'eau) pour la production d'hydrogène [1]. Parmi ces dispositifs solaires, la cellule à photolyse peut également s'avérer très intéressante pour la conversion de l'énergie lumineuse. Dans cette cellule photo-électrochimique, les électrodes constituées d'oxydes métalliques, tels que ZnO, TiO₂, WO₃, ... ont été d'ores et déjà largement étudiées [2]. Cependant, pour être efficace et absorber le maximum de lumière visible, la largeur de la bande interdite doit être comprise entre 1,8 et 2,2 eV [3]. Par conséquent, pour être efficace à la lumière visible les oxydes décrits précédemment doivent être associés à un autre composé absorbeur afin de permettre une photolyse efficace dans le domaine spectral du visible.

Dans ce travail, nous nous sommes particulièrement intéressés aux pyrovanadates ($M_2V_2O_7$ M=Cu, Mg, Zn) et à leur potentielle application comme photo-électrode. En effet, ceux-ci peuvent présenter une largeur de bande interdite compatible avec une utilisation dans le domaine du visible. Les oxydes ont été synthétisés via deux voies de synthèse (réaction solide et co-précipitation) et ont été caractérisés par diffraction de rayon X, spectrométrie Raman, Spectrométrie UV-Visible / IR et Microscopie Électronique à Transmission. Les propriétés photo-électrochimiques seront mises en évidence via l'utilisation d'une cellule photo-électrochimique liquide couplée à un potentiostat. Pour cela, un film mince de pyrovanadate sera déposé sur un substrat Verre/ITO qui jouera le rôle d'électrode de travail. L'évolution de la photoconductivité sous irradiation lumineuse sera discutée ainsi que l'influence du métal (M) sur les propriétés de photoconduction.

[1] Paul A. Lynn, Vasilis M. Fthenakis (2018): Electricity from sunlight, 2nd Edition, (2018), Wiley.

[2] C. Acar, I. Dincer (2016): A review and evaluation of photoelectrode coating materials and methods for photoelectrochemical hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41 9, pp. 7950-7959.

[3] M.G. Mali, H. Yoon, B.N. Joshi, H. Park, S.S. Al-Deyab, D.C. Lim, S. Ahn, C. Nervi, S.S. Yoon, ACS Appl. Mater. (2015): Enhanced Photoelectrochemical Solar Water Splitting Using a Platinum-Decorated CIGS/CdS/ZnO Photocathode, *ACS Applied Materials and Interfaces* 7(38), 21619–21625.

Développement de systèmes micellaires mixtes thermo-sensibles à partir de Lipide-*b*-poly(oxazoline)s et caractérisation physico-chimique par FRET

Alice Gontier^{1*}, Assala Al Samad¹, Gaëlle Morandi¹, Ludovic Jean², Alexandre Haefel² et Fabrice Burel¹

¹INSA de Rouen Normandie, Polymères Biopolymères Surfaces CNRS UMR 6270 FR3038, Avenue de l'Université BP08, 76801 Saint Etienne du Rouvray Cedex, France

²Laboratoire COBRA CNRS UMR 6014. Equipe Chimie Bio-organique, Université de Rouen – IRCOF, Rue Lucien Tesnière, 76131 Mont-Saint-Aignan cedex

* e-mail : alice.gontier@insa-rouen.fr

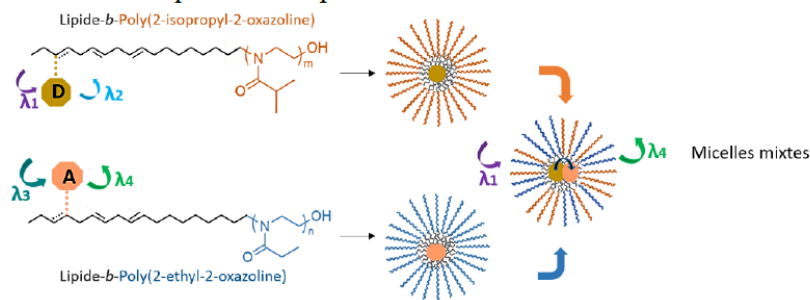
Mots-clés: Copolymères amphiphiles, micelles mixtes, thiol-ène, FRET

Le développement de systèmes micellaires intelligents pour la vectorisation de principes actifs présente un intérêt majeur pour le domaine biomédical, d'autant plus si ces systèmes sont capables de libérer la molécule encapsulée sous l'action d'un stimulus externe.

Afin de combiner l'action de plusieurs stimuli au sein d'un même système, ou d'ajuster finement les conditions de déstabilisation, l'approche classique repose sur la synthèse de copolymères triblocs ou statistiques [1].

Afin de contourner les limitations de cette technique (complexité de synthèse, nécessité d'adapter finement la composition pour chaque application), notre équipe développe depuis quelques années une approche combinatoire basée sur le mélange physique de deux copolymères possédant un bloc hydrophobe lipidique commun et des blocs hydrophiles aux sensibilités différentes [2,3,4].

Notre objectif est de développer une méthode de caractérisation directe des micelles mixtes en utilisant le Transfert d'Énergie par Résonance de type Förster (FRET) [5]. Pour cela, un couple de molécules fluorescentes a été synthétisé. Ils ont ensuite été greffés sur les insaturations lipidiques des copolymères poly(oxazoline). Lors de la formation de micelles mixtes, la proximité spatiale des fluorophores complémentaires permettra l'émission de la longueur d'onde caractéristique de l'accepteur lors de l'excitation du donneur.



Références :

- [1] U. Nagaich, P. Deepak, A. Sharma, N. Gulati, A. Chaudhary (2013): **Polymeric micelles: potential drug delivery devices**, *Indonesian J. Pharma*, vol.24 no.4, 222–237.
- [2] L. Hespel, G. Morandi, M. Grossel, L. Lecamp, L. Picton, and F. Burel (2014): **Synthesis of lipid-b-poly(2-isopropyl-2-oxazoline) and successive study of pH- and thermo-sensitive mixed micelles by combination with lipid-b-poly(acrylic acid)**, *Polym. Chem.*, 13, 4009.
- [3] A. El Asmar, O. Gimello, G. Morandi, D. Le Cerf, V. Lapinte, and F. Burel (2016): **Tuning the Thermo-Sensitivity of Micellar Systems through a Blending Approach**. *Macromolecules*, 46, 4307-4315.
- [4] A. El Asmar, G. Morandi, L. Picton, V. Lapinte, F. Burel (2017): **Synthesis of Dual-sensitive Core Cross-linked Mixed Micelles Through Thiol-ene Addition and Subsequent Drug Release Behavior**, *Macromol. Chem. Phys.*, 218, 1700016.
- [5] K. E. Sapsford, L. Berti, I. L. Medintz (2006): **Materials for fluorescence resonance energy transfer analysis: beyond traditional donor-acceptor combinations**, *Angew. Chem. Ed.*, 45, 4562-4588.

Etude de différentes méthodes de fonctionnalisation sur les capacités d'écorce de cacao pour adsorber des éléments traces métalliques.

C. Gadroy^a, S. Mezghich^a, C. Devouge Boyer^a, S. M. Mignot^a, J. Vieillard^{a*},
S. LEPRINCE^a, L. BOM^a

^aNormandie Université, INSA Rouen, CNRS, UMR CNRS 6014 COBRA, 55, rue
Saint Germain, 27000 Evreux

*julien.vieillard@univ-rouen.fr

Keywords: Fonctionnalisation, agroressources, adsorption, élément trace métallique, décontamination.

Dans la nature, on peut trouver plusieurs éléments chimiques à différentes concentrations et sous différentes formes: solides, oxydés, sels, dissous... Utilisé comme anti-oxydants, antifongiques et bactéricides il y a plusieurs années; le cuivre est utilisé pour sa résistance à la corrosion de l'eau et de l'air dans les différentes industries d'aujourd'hui. A faible dose, c'est un oligo-élément. Cependant, à forte dose, c'est un élément toxique pour la plupart des organismes vivants (Cu^{2+} est un excellent fongicide-bactéricide). Le chrome se trouve sous forme de minerai, un oxyde mixte: le chromite FeCr_2O_4 . C'est un métal intéressant pour faire des alliages mais ces dérivés oxydés sont dangereux à fortes doses et suivant leur forme (ulcères pour le $\text{Cr}^{(\text{III})}$, cancer pour le $\text{Cr}^{(\text{VI})}$). Avec les avancées technologiques, l'industrialisation des pays et la croissance du nombre d'entreprise dans le monde, les taux de ces éléments ont une tendance à la hausse dans les rivières par déversements chimiques des industries, ou par les actions intensives de l'agriculture avec les pesticides dans les sols et dans les fruits. Pour traiter ces effluents industriels, on a recours à différentes techniques telles que floculation-coagulation, échange d'ions, filtration membranaire, adsorption sur charbon actif... malheureusement, ces techniques bien qu'efficaces sont souvent onéreuses à mettre en place.

L'étude présentée dans cette communication portera sur l'adsorption d'éléments traces métalliques (ETM) (Cu et $\text{Cr}^{(\text{VI})}$) sur un résidu d'agroressource: l'écorce de cacao [1]. L'objectif de ce travail est de valoriser ce sous-produit agricole qui est actuellement considéré comme un déchet par l'industrie agroalimentaire du cacao. Lors de travaux préliminaires, nous avons démontré qu'il était possible de fonctionnaliser chimiquement cette écorce pour adsorber des gaz. Dans le travail présenté ici, nous étudierons les potentialités de cette écorce de cacao pour adsorber des ETM. Nous présenterons également les différentes voies d'activation et de fonctionnalisation mises en place: pyrolyse, hydrothermal, ionothermal, chimie des sels de diazonium ou des silanes. Les protocoles d'adsorption, les cinétiques obtenues, ainsi que les méthodes analytiques employées (ICP, spectroscopie UV-Visible, électrochimie) seront décrites.

[1] F. Fioresi, J. Vieillard, R. Bargougui, N. Bouazizi, P. Nkuigwe Fotsing, E. Djoufac Woumfo, N. Brun, N. Mofaddel, F. Le Derf (2017) : **Chemical modification of the cocoa shell surface using diazonium salts**, *Journal of Colloid and Interface Science* 494, 92-97.

Identification des peptides bioactifs dans les aliments

S. Abdallah¹, C. Rolando¹, et F. Bray^{1,*}

Miniaturisation pour la Synthèse, l'Analyse & la Proteomique, USR 3290, CNRS-
Université de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq cedex, France.

*fabrice.bray@univ-lille.fr

Keywords: aliments fonctionnels, peptides bioactifs, protéines alimentaires, hydrolyse enzymatique, santé humaine

Le besoin de la population mondiale en nutriments de bonne qualité a augmenté au cours des dernières années. Cette demande concerne notamment les produits protéinés qui, outre leur valeur nutritive, doivent présenter des avantages supplémentaires tel qu'avoir des saveurs sans additifs alimentaire, aider à maintien de la santé et apporter le bien-être [1]. Cela est possible grâce à l'emploi de peptides dits « bioactifs ». Ces peptides bioactifs sont considérés comme la nouvelle génération de régulateurs biologiquement actifs. Par exemple, ils peuvent prévenir l'oxydation et la dégradation microbienne dans les aliments et également améliorer le traitement de diverses maladies et troubles [2].

L'objectif de cette étude est d'identifier et de caractériser, par une approche protéomique, les peptides bioactifs issus d'enzymes industrielles utilisées au cours des processus de biotransformation dans l'industrie alimentaire pour en établir les règles de coupure en fonction de l'enchaînement des acides aminés et des modifications post-traductionnelles éventuelles. Pour cela, une approche en bottom-up est utilisée : les mélanges d'enzymes sont séparés par électrophorèse monodimensionnelle sur gel d'acrylamide en conditions dénaturantes (SDS-PAGE). Puis une digestion de différentes bandes est effectuée par la trypsine en utilisant la méthode eFASP [3]. Ensuite, les digestats sont analysés par spectrométrie de masse en couplage nanoLC-MS/MS. Grâce à l'utilisation de logiciels bioinformatiques, ces protéines sont identifiées en se référant à des bases de données spécifiques.

Sur 7 pools d'enzymes, 3 ont présenté des bandes définies en électrophorèse. La digestion a été appliquée sur les bandes les plus intenses en protéines. Les analyses bioinformatiques ont montré la présence de diverses protéases telles que l'alpha-amylase de *Bacillus amyloliquefaciens* et celle de *Aspargillus oryzae* ainsi que la la bacillolysine de *Amyloliquefaciens*.

[1] M. Nasri (2016): **Protein Hydrolysates and Biopeptides**, in *Advances in Food and Nutrition Research*, 81, 109-159.

[2] EC. Li-Chan (2015): **Bioactive peptides and protein hydrolysates: research trends and challenges for application as nutraceuticals and functional food ingredients**, *Curr. Opin. Food Sci.*, 1, 28-37

[3] J. Erde, RRO. Loo, JA. Loo (2014): **Enhanced FASP (eFASP) to increase proteome coverage and sample recovery for quantitative proteomic experiments**, *J. Proteome Res.*, 13, 1885-1895.

Achieving a functionalized surface for detecting the presence of Gd³⁺ ion

*Lottin Baptiste^(a), Mofaddel Nadine^(a), Piro Benoit^(b), Gouhier Géraldine^(a),
Le Derf Franck^(a), Vieillard Julien^(a)*

^(a)UMR CNRS 6014 COBRA, University of Rouen Normandie, 55 rue Saint-Germain
27000 Evreux

^(b)UMR CNRS 7086 ITODYS, University Paris Diderot, 15 rue Jean Antoine de Baïf 75013
Paris

Email : baptiste.lottin@etu.univ-rouen.fr

Keywords: Gadolinium; functionalized surface; complexation; liquid ionic

Gadolinium III (Gd) is used - in complexed form - as contrast agent for medical imaging. With its paramagnetic properties, Gd allows contrast improvement and better visualization of some tumors. However, after injection into the patient, Gd is eliminated in its complexed form but also in free form which is toxic. Indeed, Gd³⁺ is involved in some pathologies like nephrogenic systemic fibrosis as well as gadolinium deposition diseases^[1]. A first technical solution was developed using plants^[2] to capture gadolinium. However, it was not conclusive. For our side, we are working on a device to detect gadolinium in solution by complexation with a ligand immobilized on a metal surface. The ligand is synthesized with a functional spacer and then immobilized on the solid surface by thiol adsorption or by electrochemical reduction of diazonium salts^[3]. The surface thus modified will be characterized by infrared spectroscopy and electrochemistry. To improve the conductivity of the surface, our ligand will be complexed with an ionic liquid so that its complexation constant is lower than Gd³⁺ for our functionalized surface. Thus, presence of Gd³⁺ in solution will induce a decomplexation and a displacement of the ionic liquid and consequently a modification of the dielectric constant at the electrode/solution interface. Included on the gate electrode of an Electrolyte-Gated Organic Field Effect Transistor (EGOFET)^[4], displacement of the ionic liquid is expected to be transduced into a large drain current change.

[1] Joana Ramalho, Miguel Ramalho, Michael Jay, Lauren M. Burke, Richard C. Semelka (2016) *Magn. Reson. Imaging* 34 1394-1398

[2] Mihály Braun, Györgyi Zavanyi, Attila Laczovics, Ervin Berényi, Sándor Szabó (2018) *Water Res.* 135 104-111

[3] Guozhen Liu, Till Böcking, J. Justin Gooding (2007) *J. Electroanal. Chem.* 600 335-344

[4] Alexandra Tibaldi, Laure Fillaud, Guillaume Anquetin, Marion Wyotasik, Samia Zrig, Benoit Piro, Giorgio Mattana, Vincent Noël (2019) *Electrochem. Commun.* 98 43-46

Chitosan-Silver Nanocomposites as a Heterogeneous, Reusable and Highly Stable Catalyst for Efficient Reduction of Nitroarenes

Brik Abdelmalik,^{1,2*} Nabgui abderahmane,^{1,2,3} EL Meziane Abdellatif,³ Thébault Pascal,² Ghouhier Géraldine,² Abdelkrim El Kadib,⁴ Redouane Beniazza,⁵ Lahcini Mohammed^{1,5}

¹ Laboratory of Organometallic and Macromolecular Chemistry - Composites Materials, Cadi Ayyad University, Marrakech Morocco

² COBRA laboratory (UMR 6014), Normandy University, Mont-Saint-Aignan, France

³ Laboratoire de Biotechnologie et Bio-ingénierie Moléculaire, Faculté des Sciences & Techniques, Cadi-Ayyad University, Marrakech, Morocco.

⁴ Euromed Research Center, Engineering Division, Euro-Med University, Fes, Morocco
Mohammed VI Polytechnic University, Ben Guerir, Morocco

* abdelmalik.brik@etu.univ-rouen.fr

Keywords: Silver nanoparticles, chitosan, Heterogeneous catalyst, Nitroarenes, Chemoselective hydrogenation.

A simple bio-green and cost-effective synthesis of stable silver nanoparticles (AgNPs) using plant extract was developed. The prepared AgNPs were supported either on chitosan films or beads. Both materials were used as heterogeneous catalysts for the selective reduction of nitroarenes to their corresponding aminoaromatic compounds. The reduction reaction was carried out by using sodium borohydride as a reducing agent in aqueous medium at room temperature. The CS-AgNPs catalysts were highly stable and could easily be recovered by simple filtration with no significant loss of activity and selectivity after ten successive runs. The structure, morphology and physicochemical properties of the synthesized nanocomposites were characterized by different analytical techniques such as: UV-Vis spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA), energy dispersive X-ray (EDX) spectroscopy and FT-IR spectroscopy. The developed CS-AgNPs catalyst provides the reaction of hydrogenate aryl nitro groups in the presence of other reducible functional groups such as hydroxyl, acid, ketone and ester with high yield and excellent chemo and regio-selectivity.

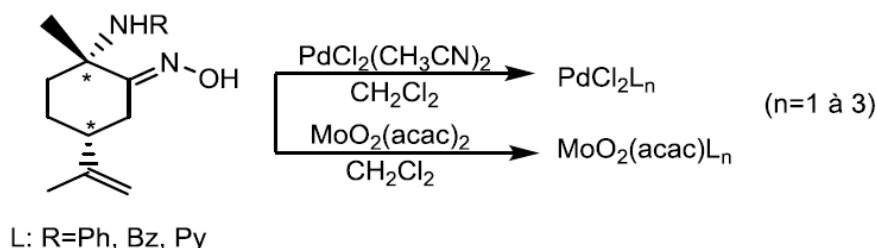
Synthèses, caractérisations et propriétés catalytiques de complexes de Palladium et Molybdène coordonnés par des ligands aminooximes dérivés du (R)-limonène

Yasmina Homrani^a, Pauline Loqx^b, Mathieu Sauthier^b, Isabelle Suisse^b, Mohamed Amin Amrani^a

^a Laboratoire de chimie organique et catalyse, Université Abdelmalek Essaadi, Tétouan, Maroc
^b Université de Lille, UCCS, Unité de Catalyse et Chimie du Solide

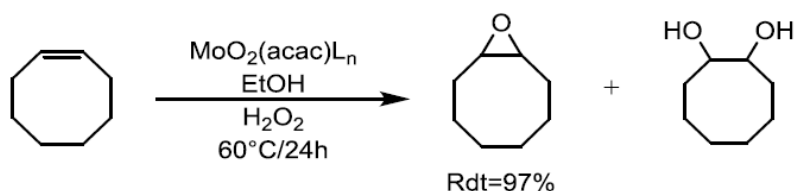
Les terpènes représentent une grande part des essences naturelles qui sont très abondantes au Maroc. De par leurs structures déjà élaborées qui souvent comportent une stéréochimie précise, la valorisation de ces produits en tant que précurseurs de ligands chiraux est une voie très intéressante pour la transformation de ces terpènes en produits à haute valeur ajoutée. Ces ligands associés à des métaux de transition sont en effet susceptibles de former des complexes catalytiques performants en synthèse asymétrique.^{1, 2}

Ainsi, après avoir développé une série de complexes du ruthénium que nous avons utilisés avec succès dans des réactions de transfert d'hydrogène¹, nous proposons aujourd'hui la synthèse d'une série de complexes à base de palladium et molybdène coordonnés par des ligands chiraux de type aminooximes obtenus aisément en deux étapes à partir du (R)-limonène.



Les complexes ainsi obtenus ont été caractérisés par RMN ¹H et ¹³C, IR et diffraction des RX.

Quelques réactions de catalyse seront aussi présentées, en particulier les réactions d'oxydation d'oléfines en époxydes en présence des catalyseurs à base de molybdène.



- 1- α -Amino-Oximes Based on Optically Pure Limonene: A New Ligands Family for Ruthenium-Catalyzed Asymmetric Transfer Hydrogenation. M. S. Ibn El Alami, M. A. El Amrani, A. Dahdouh, P. Roussel, I. Suisse, A. Mortreux *Chirality* **2012**, 24, 675–682.
- 2- Chiral Ligands Derived from Monoterpenes: Application in the Synthesis of Optically Pure Secondary Alcohols via Asymmetric Catalysis. M. S. Ibn El Alami, M. A. El Amrani, F. Agbossou-Niedercorn, I. Suisse, A. Mortreux *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 1398–1413.

Journées Nord-Ouest Européennes des Jeunes Chercheurs

Rouen, 20-21 juin 2019

Formulaire de résumé

TITRE : Réaction d'allylation de cétones et nitriles par des complexes à base de Nickel

RÉSERVÉ

Bouchaib Mouhsine, clement.dumont, Isabelle Suisse and Mathieu Sauthier

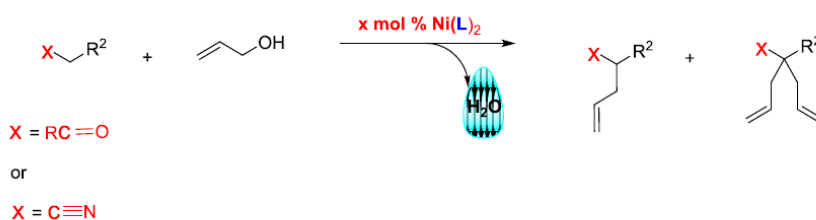
Unité de Catalyse et Chimie du Solide UMR CNRS 8181, Université de Lille, ENSCL-BP 90108, 59652 Villeneuve d'Ascq Cedex

(1) bouchaib.mouhsine1@gmail.com

L'utilisation d'alcools allyliques en place de dérivés halogénés permet d'effectuer des réactions d'allylation de manière très propre. En effet, il a été montré que des catalyseurs à base de métaux de transition permettent d'activer l'alcool allylique et le nucléophile sans ajout de base.^[1] De plus, la réaction conduit à la formation d'une simple molécule d'eau comme sous-produit de réaction. L'utilisation de catalyseurs à base de nickel s'avère être particulièrement efficace pour l'allylation de N- et C-nucléophiles.^[2] Il a également été possible d'effectuer des réactions d'allylation en alpha d'aldéhydes dans des conditions parfaitement neutres ou encore des réactions tandem d'aldolisation et d'allylation d'aldéhyde.^[3]

L'étude a pour but principal d'élargir cette réaction catalysée par des complexes de nickel à la transformation de cétones. La présentation portera sur la réaction modèle d'allylation de la propiophénone avec l'alcool allylique catalysée par des complexes de nickel, l'optimisation de cette réaction ainsi que la généralisation sur une famille de cétones de structures différentes.

La présentation portera également sur les premiers résultats obtenus pour la réaction d'allylation en alpha de nitriles et l'apport de l'utilisation de complexes de nickel par rapport à celle de complexes à base de palladium^[4] et de ruthénium.^[5]



[1] C. Bruneau et Al. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 4467 ; b) J. Moran et Al. *Synthesis* **2016**, 48, 935–959; c) W. Zhang et Al. *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, 44, 7929-7967.

[2] Publications récentes : Y. Kita, H. Sakaguchi, Y. Hoshimoto, D. Nakauchi, Y. Nakahara, J.-F. Carpentier, S. Ogoshi, K. Mashima, *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 14571–14578 ; b) Y. Kita, R. D. Kavthe, H. Oda, K. Mashima, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 1098–1101; c) A. M. S. Azizi, Y. Edder, A. Karim, M. Sauthier *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, 3796-3803; d) R. Bliciek, M. Salah Azizi, A. Mifleur, M. Roger, C. Persyn, M. Sauthier, H. Bonin *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, 1194-1198.

[3] Y. Bernhard, B. Thomson, V. Ferey, M. Sauthier *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56,7460–7464.

[4] Ben W. H. Turnbull and P. Andrew Evans, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137 (19), 6156–6159.

[5] A. Recio, J. A. Tunge, *Org. Lett.*, Vol. **2009** 11, 24.

Prediction of the positioning and partition coefficient of fragrance molecules in micellar systems using COSMOmic

T. Dupeux^{1*}, J.M. Aubry¹, and V. Nardello-Rataj¹

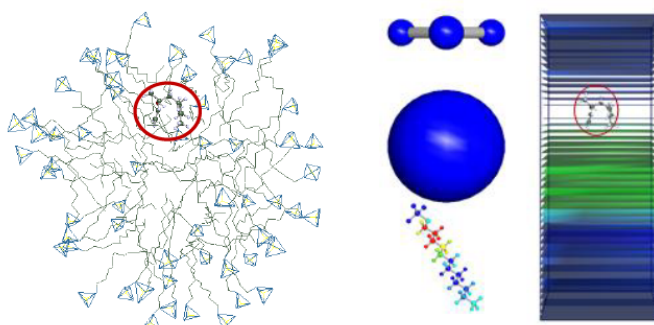
¹ Univ. Lille, CNRS, ENSCL, UMR 8181, UCCS, CISCO, Cité Scientifique, Villeneuve d'Ascq, France

*tristan.dupeux.etu@univ-lille.fr

Keywords: COSMO-RS, fragrance, modelling, micelle, logP, positioning

Fragrances used in formulations are complex mixtures composed of about twenty to one hundred apolar, polar and amphiphilic molecules of various chemical structures. Accordingly, they are prone to disturb the formulation through interactions with some other ingredients (e.g. oxidation in liquid detergents, viscosity increase in surfactant-based systems) or through interfacial activity, thus leading to the destabilization of emulsions for example [1]. The consequence is that the final product does not fulfill the technical specifications required by the customer. As fragrance is a key component in a lot of end-use products as personal care or household products, it is necessary to understand the mechanisms by which the fragrance molecules interact with the bases to avoid such undesirable phenomena.

A new modelling software called COSMOmic based on quantum chemistry and statistical thermodynamic has been used to predict properties on anisotropic systems such as micelles or membranes. The first step is to split the media in different layers (e.g. concentric spheres for micelle). Then, the affinity of the molecule with each layer is determined thanks to chemical potential calculations. Thus, the software can predict the partition coefficient between the surfactant system and the water as well as the mean position of the molecule within the micelle. Predicting such information for fragrance molecules within a micellar solution might be of interest to anticipate their behavior without performing any experiments.



[1] P. Costa, M. A. Teixeira, Y. Lièvre, J. M. Loureiro and A. E. Rodrigues (2015): **Modeling Fragrance Components Release from a Simplified Matrix Used in Toiletries and Household Products**, *Ind. Eng. Chem. Res.* 54 (46), 11720-11731.

Conception of enantioselective domino processes for the synthesis of highly tunable *N*-heterocyclic compounds

Ismail Alahyen¹, Vincent Dalla^{1*}, Sébastien Comesse^{1*}

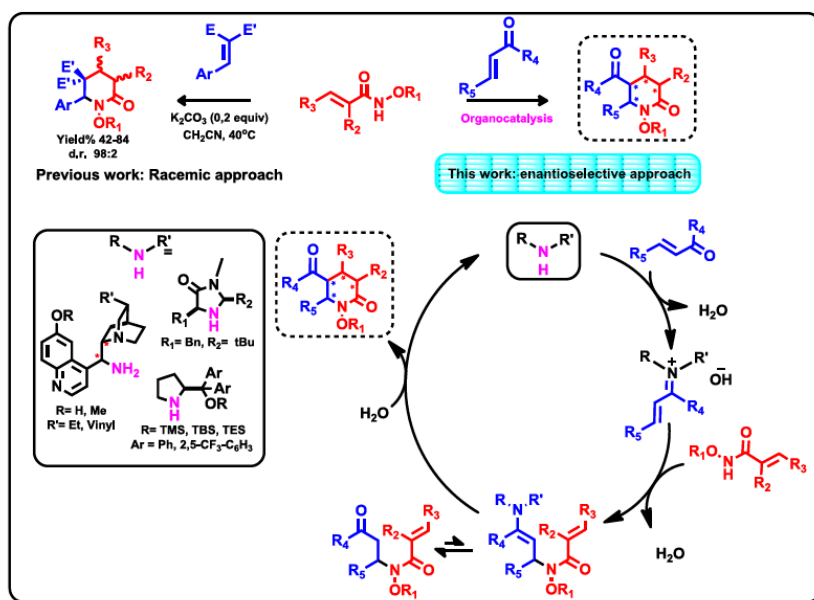
¹URCOM, Le Havre, French

¹Ismail.alahyen@doct.univ-lehavre.fr

Keywords: Organic synthesis, Organocatalysis, Domino reactions, Aza-Michael Addition

Abstract: Due to the high biological interest of *N*-heterocyclic systems, the search for efficient methodology to attain such backbones is still very active.^[1] Among these structures, chiral lactams are commonly found.^[2] A straightforward access to such molecules, using a domino organocatalysed approach, is presented in this work.

Many synthetic methods for the access to δ -lactams have been described in the literature to date.^[3] Considering our interest in domino reactions,^[4] which are powerful tools for the formation of multiple bonds in a one-pot sequence,^[5] we have recently developed a domino aza-Michael/Michael cascade reaction for the synthesis of δ -lactams (Scheme).^[6] The key partners for this preliminary approach were *N*-alkoxy acrylamides leading in acceptable to good yields and high diastereoselectivity to the desired *N*-heterocyclic systems.



Scheme: Racemic and enantioselective approaches

However, in this preliminary work, the scope of the process was limited to deactivated Michael acceptors and only racemic lactams were synthesized. In order to overcome these limitations, an organocatalyzed domino aza-Michael/Michael cascade employing primary amine (cinchona derivatives) to activate ketones, and secondary amines (imidazolidinone and proline derivatives) to activate aldehydes is currently investigated (Scheme). The first results obtained from this iminium approach, employing *N*-alkoxy acrylamides and α,β -unsaturated aldehydes, are encouraging even if some reactivity and enantioselectivity issues have to be resolved.

^[1] Vitaku, E.; Smith, D.T.; Njardarson, J.T. *J. Med. Chem.* 2014, 57, 10257–10274.

^[2] (a) Masi, M.; Meyer, S.; Clement, S.; Andolfi, A.; Cimmino, A.; Evidente, A. *Tetra.* 2014, 70, 1497-1501; (b) E.G. Bowen, D.J. Wardrop. *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 6062-6063.

^[3] (a) Amat, M.; Llor, N.; Hidalgo, J.; Escolano, C.; Bosch, J. *J. Org. Chem.* 2003, 68, 1919-1928; (b) Zhichao, J.; Huicai, H.; Wenjun, L.; Xiaoyan L.; Xinmiao, L.; Jinxing, Y. *Adv. Synth. Catal.* 2011, 353, 343 – 348.

^[4] (a) Le Goff, R.; Lawson, A.M.; Daich, A.; Comesse, S. *Org. Biomol. Chem.* 2013, 11, 1818 –1821; (b) Allous, I.; Comesse, S.; Sanselme, M.; Daich, A. *Eur. J. Org. Chem.* 2011, 5303 –5310; (c) Saber, M.; Comesse, S.; Dalla, V.; Daich, A.; Sanselme, M.; Netchitaïlo, P. *Synlett.* 2010, 2197 –2201; (d) Comesse, S.; Sanselme, M.; Daich, A. *J. Org. Chem.* 2008, 73, 5566 – 5569.

^[5] Pellissier, H. *Chem. Rev.* 2013, 113, 442 –524

^[6] Champetter, P. (2017) "Use of the properties of *N*-alkoxyamides for the synthesis of highly functionalized lactams by domino processes", *Unpublished results from his PhD*, University of Le Havre Normandie, in collaboration with Sylvain Oudeyer and Jean-François Brière.

Journées Nord-Ouest Européennes des Jeunes Chercheurs

Rouen, juin 2019

Formulaire de résumé

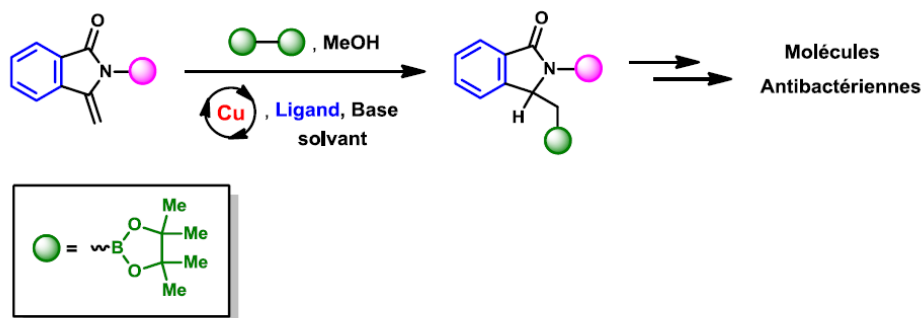
RÉSERVÉ

TITRE : Hydro-fonctionnalisation de 3-méthylène isoindolinones métallo-catalysée. Application à la synthèse de molécules anti-bactériennes.

Hamida JELLALI, Tiphaine DEDOURS, Stéphane LEBRUN, Eric DENIAU

Univ. Lille, CNRS, Centrale Lille, ENSCL, Univ. Artois, UMR 8181-UCCS-Unité de Catalyse et Chimie du Solide, F-59000 Lille, France, Eric.Deniau@univ-lille1.fr

La résistance bactérienne aux antibiotiques représente un problème majeur de santé publique. L'émergence et la propagation de bactéries multi-résistantes, associées au nombre limité d'antibiotiques en cours de développement, ont conduit à une impasse thérapeutique. La découverte de molécules antibactériennes innovantes, capables d'agir par de nouveaux modes d'action, est donc devenue indispensable. Dans ce contexte, les peptides modifiés intégrant un analogue borés de divers acides α - ou β -aminés ont démontré des activités antibactériennes intéressantes.¹ Nous nous proposons de synthétiser divers analogues rigidifiés d'acides β -aminoborés en nous appuyant sur une réaction d'hydroboration d'énamides catalysée au cuivre² de 3-méthylène isoindolinones. Dans un deuxième temps, les composés obtenus par dérivatisation des esters boroniques formés seront testés sur diverses souches bactériennes pour en évaluer l'activité.



Références :

¹ A. S. Gorovoy, O. Gozhina, J.-S. Svendsen, G. V. Tetz, A. Domorad, V. V. Tetz, T. Lejon *J. Pept. Sci.* **2013**, *19*, 613. ² D. Noh, H. Chea, J. Ju, J. Yun *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6062.

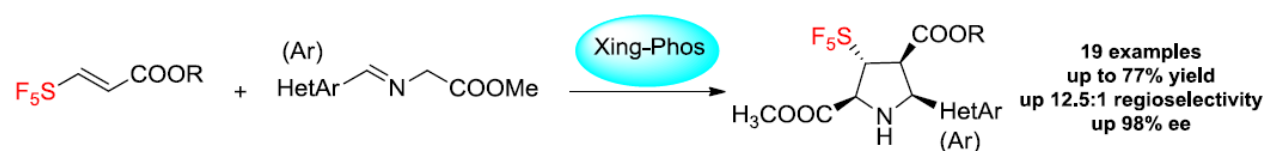
Catalytic Enantioselective Synthesis of Highly Functionalized SF₅-Pyrrolidines

Qun Zhao,[a] Thi Minh Ha Vuong,[a] Xing-Fen Bai,[b] Xavier Pannecoucke,[a] Li-Wen Xu,[b] Philippe Jubault,*[a] Jean-Philippe Bouillon,*[a]

[a] Normandie Univ, INSA Rouen, UNIROUEN, CNRS, COBRA (UMR 6014), 76000 Rouen, France. E-mail: jean-philippe.bouillon@univ-rouen.fr

[b] Key Laboratory of Organosilicon Chemistry and Material Technology of Ministry of Education, Hangzhou Normal University, Hangzhou, P.R. China.

On the one hand, the pentafluorosulfanyl (SF₅) group is one of the emergent perfluorinated substituents, which displays very interesting properties such as high electronegativity, high lipophilicity, an important steric hindrance and high thermal and chemical stability.¹ On the other hand, pyrrolidines are very important derivatives, widely encountered in pharmaceuticals and natural alkaloids. Quite surprisingly and despite the potential of this type of derivatives, the synthetic access to SF₅-substituted pyrrolidines remains scarce. In this communication, we report on asymmetric 1,3-dipolar cycloaddition reaction of aryl and heteroaryl-substituted glycine Schiff bases with pentafluorosulfanyl acrylic esters, giving access to a broad range of pyrrolidines bearing aryl, naphthyl, and heteroaryl groups. By using Xing-Phos as a catalyst, the corresponding products were obtained in good yields, good to high regioselectivity, and excellent diastereo- and enantioselectivities (up to 98% ee) (Scheme).²



References:

- ¹ M. V. Westphal, B. T. Wolfstädter, J.-M. Plancher, J. Gatfield, E. M. Carreira, *ChemMedChem* **2015**, *10*, 461.
- ² Q. Zhao, T. M. H. Vuong, X.-F. Bai, X. Pannecoucke, L.-W. Xu, J.-P. Bouillon, P. Jubault, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 5644.

Chitosan-g-poly(ionic liquids) copolymers for antibiofouling coatings

Anaïs Arizzi^{*1}, Frédéric Lemée¹, Annie-Claude Gaumont¹, Hervé Guené², Christelle Caplat³, Jocelyne Levillain¹, Isabelle Dez¹.

¹ LCMT-ENSICAEN, 6 Bd maréchal Juin, 14050 Caen Cedex

² CORRODYS, 145 chemin de la Crespinière, 50130 Cherbourg en Cotentin

³ BOREA, 145 chemin de la Crespinière, 50130 Cherbourg en Cotentin

* anais.arizzi@ensicaen.fr

Key-words : Antibiofouling, anticorrosion, coating, chitosan, poly(ionic liquids).

The most commonly used biofouling paintings for marine immersed metal structures contain metals that have harmful effects on the marine environment. To overcome these problems, we propose to develop new coatings based on a natural marine biopolymer, the chitosan, known for its anti-corrosive properties. For an optimal efficiency, the coatings must answer strict specifications: anti-biofilm, anti-corrosion, environmentally adequate, economically viable and reasonable lifetime.

The new coatings proposed are composed of chitosan on which will be grafted various polymers based on ionic liquid (IL). Chitosan was chosen for his inhibitory properties of corrosion. In addition, the chemical and physical structure of this polysaccharide allows film form preparations and functional groups to afford presents the grafting of polymerizable IL(s). The latter will limit the development of the biofilm by preventing the adhesion of bacteria, or by killing those who have succeeded to adhere.

Firstly, chitosan-g-ionic liquid copolymer will be synthesized and studied. Physicochemical properties of different prepared films were studied by infrared, contact angle, NMR. Finally, adhesion properties against algae will be evaluated.

Revalorisation des matériaux issus du traitement des écrans plats LCD

A. Barrera¹, C. Foissac², P. Supiot², et U. Maschke^{1*}

¹Unité Matériaux et Transformations – UMET, UMR 8207 (CNRS), Université Lille – Sciences et Technologies, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France.

²IEMN-P2M group, UMR 8520 (CNRS), Université Lille– Sciences et Technologies, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

*ulrich.maschke@univ-lille.fr

Keywords: LCD, cristaux liquides, ITO, recyclage, DEEE

Depuis plusieurs décennies, les écrans à cristaux liquides (LCD) sont largement utilisés dans les téléviseurs, les ordinateurs, les téléphones portables et autres appareils. De nos jours, des quantités considérables d'écrans LCD arrivent dans leur phase de fin de vie et sont regroupées dans le cadre de DEEE (Déchets d'Equipements Electriques et Electroniques), ce qui a un fort impact économique et environnemental.

Les écrans LCD usagés sont soumis à un processus de désassemblage pour la séparation de divers composants de valeur. Ce processus consiste tout d'abord en un démantèlement ordonné comprenant le recyclage séparé des cartes électroniques, des tubes de foudre pouvant contenir du mercure, des métaux, des polymères et d'autres pièces de valeur.

Compte tenu de leur intérêt technologique et économique, cette étude porte en particulier sur le recyclage et la récupération des molécules de cristaux liquides (LC) et de l'oxyde d'indium-étain (ITO) à partir de panneaux LCD en fin de vie. Le processus correspondant consiste à exposer des panneaux LCD ouverts à un bain de solvant organique activé par ultrasons pour l'extraction de molécules de LC. L'ITO a été récupéré en utilisant le même procédé en utilisant un solvant acide. L'avantage de cette méthode d'extraction réside dans la rapidité de récupération de ces matériaux sans broyage du verre, quelles que soient les dimensions de l'écran LCD. Le démantèlement et le traitement séparés de ces matériaux entraînent de faibles effets de contamination, de sorte que seuls quelques processus de purification doivent être réalisés pour obtenir des matériaux de haute qualité avec un rendement élevé.

Les LC obtenues ont été caractérisées essentiellement par des techniques spectroscopiques et chromatographiques, à savoir spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et UV-Visible, chromatographie liquide à haute performance (HPLC), ainsi que par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectroscopie de masse. Des recherches sur d'autres propriétés physico-chimiques ont été effectuées par microscopie optique polarisée, calorimétrie à balayage différentiel et analyse thermogravimétrique

Journées Nord-Ouest Européennes des Jeunes Chercheurs – Rouen - 20-21 juin 2019

Adsorption studies for removal of nitrate and chromium(VI) using modified cocoa cortex (*Theobroma cacao*)

P. Nkuigie Fotsing^{a*}, E. Djoufac Woumfo^a, N. Mofaddel^b, F. Le Derf^b, J. Vieillard^b

^a Laboratoire de physico-chimie des matériaux minéraux, Département de Chimie inorganique, Faculté des sciences, Université de Yaoundé 1, B.p. 812 Yaoundé, CAMEROUN

^b Normandie Univ, UNIROUEN, INSA Rouen, CNRS, COBRA (UMR 6014), 76000 Rouen, FRANCE

Corresponding author: fotsing_p@yahoo.fr

Key words: Adsorption, Cocoa shell, surface modification, Nitrate and Chromate

One of the major challenges of the technological driven society is the lingering environmental pollution as a result of toxic species [1]. As a result, adsorption is one of the versatile techniques employed for removal of toxic species from aqueous solutions through its efficiency and simplicity [1]. Nitrate and Cr(VI) are common anionic pollutants found in surface and groundwater. An elevated concentration of both anions could lead to detrimental effects on health of aquatic biota and human beings [2]. The emphasis of this work was to functionalize cocoa shell with 3-aminopropyltriethoxysilane and to postactivate the surface with acidic to obtain a new ECAB-APTES-HCl material. The ECAB-APTES-HCl was characterized using scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), differential scanning calorimetry (DSC) and point of zero charge (PCN). Then, the adsorption capacity of ECAB-APTES-HCl was evaluated with nitrate and chromium (VI) contaminations in batch conditions. During the adsorption of Cr(VI) and nitrate (NO_3^-) ions by the ECAB-APTES-HCl, the equilibrium was reached after 240 and 180 minutes respectively. Kinetic data analysis suggested that the process mechanism is governed by adsorption and diffusion in macropores and/or mesopores steps. The adsorption isotherm confirmed a Langmuir adsorption process. The maximum adsorption capacity of Cr(VI) and NO_3^- ions obtained was 53.191 mg/g and 31.645 mg/g respectively. The values of the thermodynamic parameters, indicated that the process is spontaneous and endothermic in the case of Cr(VI) and exothermic in the case of NO_3^- .

References

- [1] Njimou R, J., Măicăneanu A., Indolean C., Nanseu-Njiki P, C., Ngameni E., (2016), *Environ Technol* 35. 11, 1369 – 1381
- [2] Cho D – W., Chon C – M., Kim Y., Jeon B – H., Schwartz F. W., Lee E – S., Song H., (2011). *Chemical Engineering Journal* 175, 298 – 305

Thermodynamic study of the ternary system $\text{LiCl-Li}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$

V.Pauchard^{1*}, L.André², A.Lach², A.Lassin², N.Couvrat¹, Y.Cartigny¹

¹: Normandie Univ, Laboratoire SMS-EA3233 Univ Rouen, F-76821 Mont Saint Aignan, France

²: BRGM, 3 avenue Claude Guillemin, 45100 Orleans, France

^{1*}: vincent.pauchard@etu.univ-rouen.fr

Keywords : Lithium Chloride, Lithium carbonate, phase diagram.

Lithium is becoming more and more a strategic element due to its growing use in the manufacture of high capacity portable batteries. Nowadays, lithium and its salts are mainly extracted from saline lakes such as brine or brackish water because it is affordable, easy to set up industrially and the purity of the product could be very high.

The purpose of this study is to optimize the use of these extraction methods based on crystallisation steps from concentrated supersaturated solution. In order to optimize and rationalize these extractions, thermodynamic data related to solid/solid and solid/liquid equilibria are of primary importance. Several studies have already been carried out on the solubilities of lithium chloride and on lithium carbonate in water [1], but the latter have been carried out by theoretical calculations using the Pitzer-Simonson-Cleg equations [2].

During this study, experimental data were generated to confirm or refute existing data and to propose new ones in order to increase the consistency of the calculation modelling. The sub-systems $\text{LiCl/H}_2\text{O}$, $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{H}_2\text{O}$ were first explored from 4°C to 60°C and the sub-system $\text{LiCl/Li}_2\text{CO}_3$ was investigated from 20°C to 350°C. The ternary system $\text{LiCl/Li}_2\text{CO}_3/\text{H}_2\text{O}$ were then studied at 4°C, 25°C and 40°C. Solubility measurements, solid state characterization and thermal analyses were implemented to propose a description of solid phase behaviour in these systems.

[1] R.Cohen-Adad, J.W.Lorimer (1987): **Alkali metal and ammonium chlorides in water and heavy water**, *Solubility data series* vol 47, pages 30-60.

[2] D.Li, D.Zeng, H.Han, L.Guo, X.Yin, Y.Yao (2015): **Phase diagrams and thermochemical modelling of salt lake brine systems**. *CALPHAD : Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry* 51, pages 1-12.

[3] C.Monnin, M.Dubois, N.Papaiconomou, J-P.Simonin (2002) : **Thermodynamics of $\text{LiCl} + \text{H}_2\text{O}$ System**, *J.Chem. Eng;Data*, pages 1331-1336.

Acquisition of a pure enantiomer from a synthesized pharmaceutical compound:

Deracemization of a dihydropyrimidinone

Benoit BORDEAUX^{1*}, Marine HOQUANTE¹, Christine BAUDEQUIN², Gérard COQUEREL¹, Valérie DUPRAY¹

¹Normandie Univ, Laboratoire SMS-EA3233, Univ Rouen, F76821, Mont Saint Aignan, France

²Normandie Univ, Laboratoire Cobra UMR-6014, Univ Rouen, F76821, Mont Saint Aignan, France

*benoit.bordeaux@etu.univ-rouen.fr

Keywords: Deracemization, conglomerate, pure enantiomer, VIEDMA ripening, temperature cycling, dihydropyrimidinone

Dihydropyrimidinones are chiral molecules used in the pharmaceutical industry as antitumorous, anti-inflammatory or antibacterial agents and calcium channel blockers [1]. The marketed formulations use only one of the two enantiomers (eutomer) which is currently obtained through enantioselective synthesis. An alternative to obtain the desired enantiomer is to perform the chiral resolution of a racemic mixture by crystallization which could be of interest in an industrial scale for economic and ecological reasons [1].

The aim of this study is thus to develop a stereoselective crystallization method applicable to dihydropyrimidinones. Implementation of such method implies that the racemic mixture crystallizes as a conglomerate (equimolar mixture of homochiral crystals). In literature, it is reported that a conglomerate can be obtained through a Biginelli reaction by microwave / thermal activation [2].

Using this reaction, we succeeded in crystallizing a conglomerate (confirmed by XRD and Second Harmonic Generation [3] in a $P2_1$ space group [4]) for the 3,4-dihydropyrimidin-2(1*H*)-one and to determine two useable solvents for the deracemization (acetone and DMSO) by solubility tests. In this communication, we will report the results obtained while performing the deracemization by temperature cycling and Viedma ripening [5].

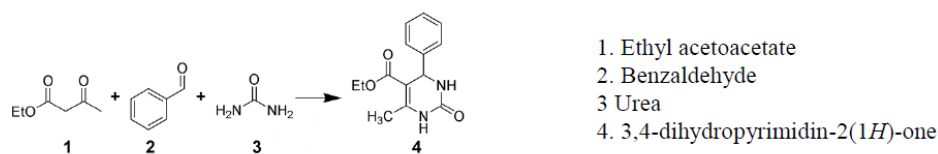


Fig.1 Biginelli reaction

[1] Matos, L. H. S.; Masson, F. T.; Simeoni, L. A.; Homem-de-Mello, M. **Biological Activity of Dihydropyrimidinone (DHPM) Derivatives: A Systematic Review**. *Eur J Med Chem* **2018**, *143*, 1779–1789.

[2] Puripat, M.; Ramozzi, R.; Hatanaka, M.; Parasuk, W.; Parasuk, V.; Morokuma, K. **The Biginelli Reaction Is a Urea-Catalyzed Organocatalytic Multicomponent Reaction**. *J. Org. Chem.* **2015**, *9*.

[3] Galland G.; Dupray V.; Berton B.; Morin-Grognet S.; Sanselme M.; Atmani H.; Coquerel G. **Spotting conglomerates by Second Harmonic Generation**. *Crystal Growth & Design* **2009**, vol. 9, no. 6, 2713–2718.

[4] Cheng, Q.-F.; Xu, X.-Y.; Shi, P.-F.; Hu, X.-L. **Ethyl 6-Methyl-2-Oxo-4-Phenyl-1,2,3,4-Tetrahydropyrimidine-5-Carboxylate**. *Acta Cryst E* **2007**, *63* (2), o468–o469.

[5] Viedma, C. **Chiral Symmetry Breaking During Crystallization: Complete Chiral Purity Induced by Nonlinear Autocatalysis and Recycling**. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94* (6), 065504.

MODIFICATION DE L'HYDROPHILIE DE LA SURFACE D'APATITE PAR IRRADIATION ELECTRONIQUE

Guillaume BAI^{1*}, Etienne BRES¹, Ulrich MASCHKE¹, Phillipe SUPIOT²

¹Unité des Matériaux et Transformations (UMET), UMR 8207, Université de Lille,
Villeneuve d'Ascq, France

²Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie (IEMN), UMR 8520,
Université de Lille, Villeneuve D'Ascq, France

*guillaume.bai@univ-lille.fr,

Mots-clefs: Hydroxyapatite, biomatériaux, hydrophilie, irradiation électronique, modification de surface.

Les protéines et les cellules peuvent adhérer de façon incontrôlable sur les matériaux implantés et conduire à des effets indésirables tels que l'encapsulation fibreuse, un risque accru d'infection et de mauvaises performances. Ainsi, le contrôle de la mouillabilité de surface des matériaux est d'un intérêt primordial pour optimiser les mécanismes d'adhésion, pour l'élaboration de biomatériaux synthétiques et l'administration de médicaments et de gènes.

L'hydroxyapatite $\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_6-x(\text{HPO}_4)_x(\text{OH})_{2-x}$ (HA, non stoechiométrique), constituant inorganique des os et des dents, est un cristal ionique d'un grand intérêt pour l'élaboration de matériaux massifs, de revêtements ou de nanoparticules dans le domaine biomédical. La nature électrostatique de l'HA contrôle l'adhésion de molécules ou de cellules sur sa surface. Des études [1],[2] ont montré que la mouillabilité de la surface de céramiques de HA peut être modifiée dans une gamme étendue d'angles de gouttes en irradiant les surfaces par irradiation électronique ou UV et permettre l'adhésion différentielle de molécules biologiques telles que l'ADN ou la BSA (bovine serum albumin).

Dans ce projet, la modification de surface de pastilles de céramiques d'hydroxyapatite est conduite par irradiation électronique. L'effet de l'irradiation est évalué globalement par le suivi de la variation de l'angle de goutte formé par l'eau sur la surface des céramiques. La caractérisation des propriétés de surface est accompagnée par des analyses chimiques de surface, comme la spectroscopie de masse à ionisation secondaire temps de vol (ToF-SIMS), et de rugosité par la microscopie confocal, la profilométrie, la microscopie à force atomique. Les résultats de l'étude de l'influence des paramètres d'irradiations sur ces propriétés sont présentés.

[1] D. Aronov, M. Molotskii, G. Rosenman (2007): Charge-induced wettability modification. *Applied physics letters* 90.

[2] D. Aronov, R. Rosen, E.Z. Ron, G. Rosenman (2006): Tunable hydroxyapatite wettability: Effect on adhesion of biological molecules. *Process biochemistry*. 2367-2372

Asymmetric Matrimid 5218 / ZIF-8 mixed-matrix membranes, for CO₂ separations : Membranes defects sealed with PEBAX 2533

Julien Bouillon^{1*}, Laurent Lebrun¹, Nadège Follain¹

¹Normandie Univ, UNIRouen Normandie, CNRS, PBS, 76000 Rouen, France ;

*julien.bouillon@etu.univ-rouen.fr

Keywords: Matrimid 5218, ZIF-8, MOF, Asymmetric membranes

The concern of the climate change has drawn an increasingly attention to the issue of CO₂ emission. A lot of effort has been made on reducing the emission of carbonic gas and on development of alternative energy. In the same way, CO₂/N₂ separation is important for the reduction in gas emissions create from flue gas.

The membrane gas separation has the purpose to develop membranes with high permeability and selectivity. Historically, the performance of polymeric membranes in gas separation has been constrained to an upper performance limit demonstrated by Robeson in 2008 ^[1]. Therefore, different methods have been studied to create membranes that can overtake this limit. One of them is the incorporation of MOF (metal organic framework) into polymer matrices ^[2]. Membranes formed by this method are called mixed matrix membranes (MMMs).

The structure of the membranes has also an influence in the permeability, asymmetric membranes has better performance than dense membranes ^[3]. Nevertheless, a minus of this type of membranes is the defects created on the dense layer who require the addition of a filler layer on the surface ^[4].

In this work MMM are constituted of a polymer asymmetric membrane filled with a MOF, respectively: Matrimid 5218 for the polymer and ZIF-8 for the MOF, both chosen for their CO₂ selectivity. The point of this work has been to change the filler layer usually a PDMS, with PEBAX 2533 a copolymer selective to CO₂. MMM structures have been verified by MEB, the effect of ZIF-8 on the membranes have been characterized by EDX, ATG, and tensile strength. The permeability and the selectivity have been investigated by gas permeation measurement.

[1] L.M. Robeson: **The upper bound revisited**, *J. Membr. Sci.* 320 (2008) 390–400.

[2] M. Rezakazemi, A.E. Amooghin, M.M. Montazer-Rahmati, A.F. Ismail, T. Matsuura: **State-of-the-art membrane based CO₂ separation using mixed matrix membranes (MMMs): An overview on current status and future directions**, *Prog. Polym. Sci.* 39 (2014) 817–861

[3] S. Basu, A. Cano-Odena, I. Vankelecom: **MOF-containing mixed-matrix membranes for CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ binary gas mixture separations**, *Sep. Purif. Technol.* 81 (2011) 31-40

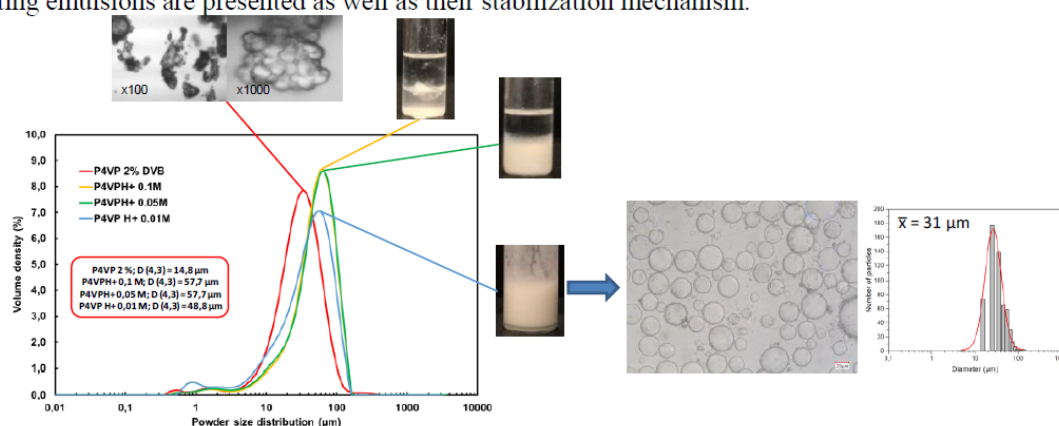
[4] F. Dorosti, M. Omidkhah, R. Abedini: **Enhanced CO₂/CH₄ separation properties of asymmetric mixed matrix membrane by incorporating nano-porous ZSM-5 and MIL-53 particles into Matrimid®5218**, *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 25 (2015) 88-102

TITRE: Preparation and Characterization of Protonated Poly(4-vinylpyridine) cross-linked with DVB as Pickering emulsifier.....

Grégory DOUYERE (1), Loïc LECLERCQ (1), Véronique NARDELLO-RATAJ (1),
 (1) Univ. Lille, CNRS, ENSCL, UMR 8181, UCCS, CISCO, Cité Scientifique, Villeneuve d'Ascq, France
loic.leclercq@univ-lille.fr, gregory.douyere@gmail.com

Pickering emulsions [1], which are defined as a dispersion of two immiscible liquids stabilized by solid particles, are of great interest for many applications since they avoid the use of molecular surfactants. Such emulsions have the advantage of being much more stable than conventional emulsions, and their size distribution can be easily controllable thanks to the limited coalescence. Though commonly stabilized by nanoparticles like titanium oxide or modified silica, solid amphiphilic polymers can also stabilize the water/oil dispersions [2,3,4]. In addition, in some cases, it might be useful to induce destabilization of the emulsion, for example at the end of a chemical process. Thus, pH appears as an interesting tuning parameter.

Conventionally, poly(4-vinylpyridine) (P4VP) is used to replace liquid pyridine as an acid scavenger in aqueous and non aqueous media. Its solid nature avoids the odor, flammability and toxicity associated with the classical pyridine. Its insolubility in all organic solvents allows for its isolation by simple filtration after use [5]. These advantages make it an ideal candidate for use as a Pickering emulsifier. Indeed, while the P4VP state at neutral pH only gives solvated particles when mixed with water and heptane, its protonated form gives monodispersed O/W emulsions when prepared with a 0,01 M HCl aqueous solution (see Scheme 1). The optimization of the preparation method and the physicochemical properties of the resulting emulsions are presented as well as their stabilization mechanism.



Scheme 1 : Size distribution of P4VP powders prepared with different HCl aqueous solutions, and the associated water/heptane emulsion obtained.

- [1] Pickering, Spencer Umfreville. "Cxxcvi.—emulsions." *Journ. Chem. Soc., Transactions* 91 (1907): 2001-2021.
 [2] Leclercq, Loïc, and Véronique Nardello-Rataj. "Pickering emulsions based on cyclodextrins: a smart solution for antifungal azole derivatives topical delivery." *Eur. J. Pharm. Sci.* 81 (2016): 126-137.
 [3] Pera-Titus, Marc, et al. "Pickering interfacial catalysis for biphasic systems: from emulsion design to green reactions." *Angew. Chem. Int. Ed.* 54.7 (2015): 2006-2021.
 [4] Leclercq, Loïc, et al. "Versatile Eco- friendly Pickering Emulsions Based on Substrate/Native Cyclodextrin Complexes: A Winning Approach for Solvent- Free Oxidations." *ChemSusChem* 6.8 (2013): 1533-1540.
 [5] Getman, Damon, et al. "Uses of a vinylpyridine polymer in undergraduate organic synthesis." *J. Chem. Educ.* 61.1 (1984): 550.

Etude thermophysique des copolymères réticulés à base de l'Isobornylacrylate : Approche expérimentale et modélisation

N.Zeggai^{1,2*}, C.Gherdaoui¹, B. Dali Youcef², F.Dubois³, T.Bouchaour², U.Maschke¹

¹ Unité Matériaux et Transformations – UMET, UMR 8207 (CNRS), Université de Lille – Faculté des Sciences et Technologies, Bâtiment C6, Cité Scientifique, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France,

² Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules, Département de Physique, Faculté des Sciences, Université de Tlemcen, 13000 Tlemcen, Algérie

³ Unité de Dynamique et Structure des Matériaux Moléculaires (UDSMM), Université du Littoral - Côte d'Opale (ULCO), 62228 Calais, France
*Zeggai_nouh@hotmail.fr

Keywords: Isobornyl acrylate, isobutyl acrylate, propriétés thermiques, Propriétés mécaniques, modèle de Brostow. Modèle de Havriliak –Negami.

Résumé

Les technologies en perpétuelle évolution exigent des matériaux nouveaux, performants et plus spécialisés avec des fonctions spécialisées [1-3]. De tels matériaux ne sont plus des systèmes à un seul composant. Les systèmes qui font l'objet de l'investigation, les copolymères chimiquement réticulés de type « isobornyl acrylate-co-isobutyl acrylate » (IBOA-co-IsoBA), ont été préparés par photopolymérisation/réticulation sous rayonnement UV-visible des deux monomères IBOA et IsoBA en présence d'un agent de réticulation difonctionnel et d'un photoamorceur. Dans ce travail les propriétés thermiques et mécaniques ont été étudiées par calorimétrie différentielle à balayage (DSC), analyse mécanique dynamique (DMA) et analyse thermogravimétrique (ATG).

Nous avons constaté par l'analyse calorimétrique (DSC) que la modification de la concentration d'agent réticulant, la quantité des monomères, et la vitesse de la rampe de chauffage influent notamment sur la température de transition vitreuse T_g : Une augmentation de ces paramètres provoque une augmentation de la température de transition vitreuse du copolymère. L'analyse thermogravimétrique par ATG montre que la dégradation du copolymère se fait en deux étapes, et que l'augmentation de la quantité de l'IsoBA diminue la température de dégradation du copolymère. L'étude des copolymères de type (IBA-co-IsoBA) par DMA a été entreprise en fonction de la fréquence et de la température, afin d'évaluer les modules d'élasticité (E') et de perte (E''). Une courbe maîtresse (master curve) a été obtenue à l'aide du principe de superposition temps-température. Des modélisations des relaxations mécaniques ont été effectuées en appliquant les modèles d'Arrhenius, Cole-Cole, WLF et de VFT (Vogel Fulcher Tamman).

Photodégradation des retardateurs de flamme bromés contenus dans les déchets électriques et électroniques

H. ALDOORI^{1,2*}, Z. BOUBERKA², A. NADIM¹, C. FOISSAC³, P. SUPIOT³ and U. MASCHKE¹

¹Unité Matériaux et Transformations (UMET), Université de Lille, Villeneuve d'Ascq, France;

²Laboratoire Physico-chimie des Matériaux- Catalyse et Environnement, Oran, Algérie ;

³ Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie (IEMN), Université de Lille, Villeneuve d'Ascq, France

*hussam.aldoori.etu@univ-lille.fr

Keywords: PBDE, retardateurs de flamme, photodégradation, rayonnement UV, déchets plastiques

L'utilisation des retardateurs de flamme bromés, tels que les polybromodiphényléthers (PBDE), est aujourd'hui réglementée par la directive européenne RoHS en raison de leur toxicité, leur persistance et de leur bioaccumulation. Cependant, ces molécules toxiques se trouvent encore en grandes quantités dans les résidus des équipements électriques et électroniques obsolètes [1].

Par conséquent, les déchets plastiques chargés en retardateurs de flamme bromés ne peuvent être valorisés sans un traitement préalable garantissant l'élimination des PBDE. Ces derniers peuvent, par ailleurs, se dégrader par exposition au rayonnement solaire en des substances plus nocives telles que les polybromodibenzofuranes (PBDF) [2].

Le but de notre travail est de concevoir et d'optimiser un procédé de décontamination des déchets plastiques par irradiation aux rayonnements UV, une technique qui s'est avérée efficace pour la décontamination des matières plastiques [3], afin de permettre leur revalorisation.

Une étude préliminaire sur les paramètres influençant la photodégradation, notamment la durée d'exposition et la taille des particules irradiées, a été menée sur des échantillons standards par spectroscopie infrarouge (FTIR), chromatographie gazeuse couplée à la spectroscopie de masse (GC-MS) et chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC).

[1] P. A. Wäger, M. Schluep, E. Müller, et R. Gloor (2012): **RoHS regulated Substances in Mixed Plastics from Waste Electrical and Electronic Equipment**, *Environ. Sci. Technol.*, 46, pp. 628–635.

[2] N. Kajiwara, Y. Noma, et H. Takigami (2008) **Photolysis Studies of Technical Decabromodiphenyl Ether (DecaBDE) and Ethane (DecaBDethane) in Plastics under Natural Sunlight**, *Environ. Sci. Technol.*, 42, pp. 4404-4409.

[3] Nadim, A. Boubberka, Z., Agguine, Y., Eddarir, S., et Maschke, U. (2015) **Abatement of Polybrominated Molecules by Various Radiative Methods**, *Encyclopedia of Analytical Chemistry*.

Journées Nord-Ouest Européennes des Jeunes Chercheurs – Rouen - 20-21 juin 2019

Oxime-in-Cyclodextrin-in-Liposome – A promising delivery system to cross the blood brain barrier

G. Levet¹, B. Cornelio¹, G. Gouhier¹, A. Fontana² and F. Estour^{1*}

¹ Laboratoire COBRA, CNRS UMR 6014, I.R.C.O.F., Rue Tesnière,
76821 Mont Saint Aignan, France

² Dipartimento di Farmacia, Università “G. d’Annunzio”, Via dei Vestini snc,
I-66100 Chieti, Italy

*francois.estour@univ-rouen.fr

Keywords: organophosphorus agents, cyclodextrins, inclusion complexes, liposomes, reactivators, oximes

Organophosphorus nerve agents (NOPs) represent a real threat for civilian and military populations as they are still used as pesticides or warfare nerve agents. They are irreversible inhibitors of acetylcholinesterases (AChE), enzymes involved in the cholinergic neurotransmission. They are able to both reach neuromuscular junctions and cross the blood brain barrier (BBB), inducing muscular or neurological malfunctions, sometimes death.

Despite a large number of oxime derivatives is described as AChE reactivators, these compounds suffer from a limited ability to cross the BBB. [1]

As part of our research program, we aim at the design of a supramolecular vector for the transport of oximes through the BBB. This vector is based on the so-called “drug-in-cyclodextrin-in-liposome (DCL)” systems. Host-guest inclusion complexes with cyclodextrins allow oximes solubilization in aqueous media preventing them from hydrolysis. Thanks to its similarity to cells membranes, the liposomal bilayer will be able to cross the BBB, therefore release the oxime from bilayer breaking.

Preliminary results on the oxime / β -cyclodextrin complexation is reported. Formulation with liposomes will be carried out in collaboration with the Italian team of Pr. A. Fontana, (University “G. d’Annunzio”, Chieti). [2], [3].

- [1] T. Zorbaz, A. Braiki, N. Maraković, J. Renou, E. de la Mora, N. Maček Hrvat, M. Katalinić, I. Silman, J.L. Sussman, G. Mercey, C. Gomez, R. Mougeot, B. Pérez, R. Baati, F. Nachon, M. Weik, L. Jean, Z. Kovarik, P.-Y. Renard (2018): **Potent 3-Hydroxy-2-Pyridine Aldoxime Reactivators of Organophosphate-Inhibited Cholinesterases with Predicted Blood-Brain Barrier Penetration**, *Chemistry - A European Journal*. 24, 9675–9691.
- [2] C. Gasbarri, S. Guernelli, S. Boncompagni, G. Angelini, G. Siani, P.D. Maria, A. Fontana, (2010): **Fine-tuning of POPC liposomal leakage by the use of β -cyclodextrin and several hydrophobic guests**, *J. Liposome Res.* 20, 202–210.
- [3] R. Zappacosta, B. Cornelio, S. Pilato, G. Siani, F. Estour, M. Aschi, A. Fontana (2019): **Effect of the Incorporation of Functionalized Cyclodextrins in the Liposomal Bilayer**, *Molecules*. 24, 1387–1402.



Société Chimique de France – section Normandie



Development and Application of NMR $\{^1\text{H}, ^{13}\text{C}, ^{19}\text{F}\}$ methodologies for the structural and dynamic characterization of fluoropolymers

Amélie Martin^{1,2}, Kateryna Fatyeyeva², Stephane Marais² and Hassan Oulyadi¹

¹Normandie Univ, UNIRouen Normandie, INSA Rouen, CNRS, COBRA, 76000 Rouen

²Normandie Univ, UNIRouen Normandie, INSA Rouen, CNRS, PBS, 76000 Rouen

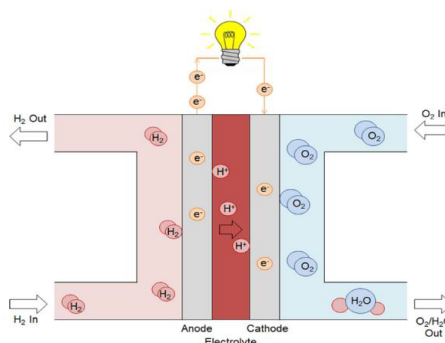
E-mail: amelie.martin@univ-rouen.fr

Keywords: fluoropolymers, triple resonance NMR, PEMFC

Fluoropolymers are materials used for many applications [1] and one of them is the Fuel Cell technology [2]. This is an innovative alternative to replace combustion engines, responsible for a large part of the global warming. One type of Fuel Cell is the Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) (Scheme 1) and a fluorinated copolymer with sulfonate groups developed by Dupont[®] in 1962 – Nafion[®] - is considered as reference membrane in the field. The Nafion[®] membrane has excellent ionic conductivity, chemical resistance and good dimensional stability. On the other hand, it is too permeable and loses its conduction properties above 80°C and its price remains too high (\$850/m²).

Our project aims to develop a new membrane, based on chemically sulfonated poly(vinylidene fluoride) (PVDF), that will be effective even at high temperatures ($T > 80^\circ\text{C}$) at a price not exceeding \$30/m².

In this context, the correlation between the synthesis conditions and the properties of the sulfonated fluoropolymers should allow us to reproduce the preparation of these materials with optimal performance.



Scheme 1: Scheme of PEMFC

The detailed characterization by using NMR spectroscopy of chain end structures, grafting and sulfonation sites is very important for understanding the relation between synthesis conditions, microstructure and fluoropolymer properties. Unfortunately, these structural characteristics are often at the origin of very strong spectral overlaps on NMR spectra and one-, two- and even three-dimensional triple resonance $\{^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ and $^{19}\text{F}\}$ experiments will have to be implemented to facilitate the identification and quantification of all structural characteristics [3].

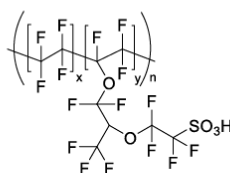
[1] J. Gardiner (2015): **Fluoropolymers : Origin, Production, Industrial and Commercial Applications**, *Aust. J. Chem.* 68, 13-22.

[2] R. Souzy, B. Ameduri (2005): **Fonctional fluoropolymers for fuel cells membranes**, *Prog. Polym. Sci.* 30, 644-687.

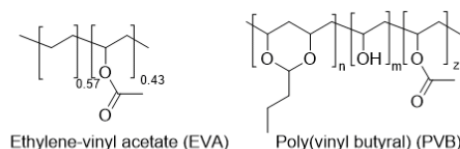
[3] P. Rinaldi, J. Baughman, L. Li et al. (2013): **Liquid-state NMR of fluoropolymers**, *eMagRes* 2, 109-148.

EVA and PVB polymers as electrolytes for proton-exchange fuel cellsY.Prykhodko¹, K.Fatyeyeva¹, L. Hespel¹, S.Marais¹¹Normandie Univ, UNIRouen Normandie, INSA Rouen, CNRS, PBS, 76000 RouenEmail : yevhenii.prykhodko@univ-rouen.fr**Keywords:** Fuel cell, proton-exchange membrane, Nafion, ionic liquid

The global warming is one of the main problems of the 21st century. To protect the environment, a lot of work has been devoted to the study of renewable energy sources, energy storage and conversion devices. One of the most prominent technologies is the proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) that uses an acidic polymer membrane as an electrolyte with platinum-based electrodes [1]. Currently, PEMFC is the leading technology for light duty vehicles and materials handling vehicles. One of the most common and commercially available PEM is Nafion[®] (Fig. 1) due to its high proton conductivity value, chemical stability and prolonged use at fuel cell conditions [2].

**Figure 1. Chemical structure of Nafion[®]**

However, Nafion[®] membrane is rather expensive (more than 600 €/m²) and has poor performance in dry and high temperatures conditions [2]. Therefore, researchers are currently trying to improve the stability and efficiency of PEM at high temperatures (100-150°C) and under dry conditions. The main objective of the present work is the development of new PEMs based on ethylene-vinyl acetate (EVA) and poly(vinyl butyral) polymers (Fig. 2).

**Figure 2. Chemical structures of EVA and PVB polymers.**

To ensure the proton conductivity, the polymers will be functionalized by grafting the proton conducting group (-SO₃H). In addition, the synthesis of protic ionic liquids (ILs) will be performed. Special attention will be paid to the introduction of the different functional groups (hydroxyl-, sulfonic-, perfluorine-, etc.) into the IL structure. The IL chemical structure and polymer modifications will be controlled by NMR and FTIR analysis. The elaborated composite polymer/IL membranes will be characterized by their thermal stability, morphology, proton conductivity and gas permeability.

1. M.Diaz, A.Ortiz, I. Ortiz (2014): **Progress in the use of ionic liquids as electrolyte membranes in fuel cells**, *Journal of Membrane Science*, 469, 379-396.
2. R. Devanathan (2008): **Recent development in proton exchange membranes for fuel cells**, *Energy Environmental Science*, 1, 101-119

**ADSORPTION DES METAUX SUR BRIQUE TRANSFORMEE EN ZEOLITE : APPLICATION
AU TRAITEMENT DE L'EAU**



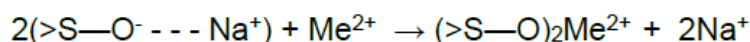
N. M. Poumaye^{1,2}, O. Allahdin², L. Lesven¹, G. Billon¹, A. Boughriet¹, M. Wartel¹

1. Université Lille, Laboratoire LASIR (UMR CNRS 8516), Equipe physico-chimique de l'Environnement, 59655 Villeneuve d'Ascq France.
2. Université de Bangui, Faculté des sciences, « Chaire de l'Eau » UNESCO, Laboratoire Hydrosociences Lavoisier, République Centrafricaine



Résumé

Malgré les ressources importantes en eau de la République Centrafricaine (RCA), le taux d'accès de la population en eau potable reste très faible tant en milieu urbain qu'en milieu rural d'autant plus que de nombreux forages sont abandonnés en raison d'une pollution par les ions ferreux. Nous avons montré que la brique traitée avec une solution de HCl 6M à 90°C puis additionnée de ferrihydrite pouvait être utilisée pour éliminer ce polluant [1,2]. Pour éviter la manipulation d'acide et augmenter la capacité adsorbante de la brique modifiée, nous avons utilisé la présence de métakaolinite dans la brique, qui en milieu alcalin se transforme en zéolites, composés reconnus comme bon adsorbants des ions métalliques. Ainsi, la brique pilée en grains, a été traitée par des solutions de NaOH de 0,1M à 1,5M pendant 6 jours à 90°C. A l'aide des techniques DRX et MEB/EDS nous avons montré qu'avec une solution 0,6M, la brique est recouverte des zéolites NaA et NaP cristallisées sous forme de cubes ou de pelotes. Ce composite s'est avéré être un bon adsorbant vis-à-vis de cations métalliques divalents. L'étude cinétique montre que la réaction d'adsorption obéit à une loi du pseudo second ordre. A partir des isothermes d'adsorption et des études sur colonnes, on montre que la sélectivité d'adsorption suit l'ordre suivant : $Ni^{2+} < Co^{2+} < Fe^{2+} < Cd^{2+} < Pb^{2+}$. Etant donné que les valeurs du pH des eaux à traiter sont supérieures à celle du pH_{PZC} (pH de charge nulle) qui est égale à $5,8 \pm 0,1$, la réaction d'adsorption est une réaction d'échange d'ions selon :



Enfin, la régénération de l'adsorbant peut être effectuée par une solution concentrée de NaCl mais des optimisations sont encore nécessaires pour que le matériau garde toute sa capacité adsorbante au cours de ces cycles.

Bibliographie

[1] : Adsorption capacity of iron oxydohydroxide-coated brick for cationic metals and nature of ion-surface interactions; O. Allahdin, M. Wartel, P. Recourt, B. Revel, B. Ouddane, G. Billon, J. Mabingui, A. Boughriet; Applied Clay Science 69 (2014) P.141-149

[2] : Removal of Pb^{2+} ions from aqueous solutions by fixed-BED column using a modified brick: (Micro)structural, electrokinetic and mechanistic aspects; O. Allahdin, J. Mabingui, M. Wartel, A. Boughriet; Applied Clay Science 148 (2017) 56-67

Mots clés : Brique, zéolite, adsorption, polluants, colonne.

Liste des participants

ADHAMI	Wissal	wissal.adhami.etu@univ-lille.fr	University Of Lille	Miniaturization for Synthesis, Analysis & Proteomics (MSAP)
ALAHYEN	Ismail	ismail.alahyen@gmail.com	Université de Le Havre	URCOM
ALDOORI	Hussam	hhaldoori@gmail.com	Université de Lille	Unité Matériaux Et Transformations (UMET)
ANDRIEUX	Vincent	vincent_andrieux@ens.univ-artsis.fr	Université d'Artois	UCCS Artois équipe CMNM
ANNIBALETTO	Julien	julien.anniballetto@insa-rouen.fr	INSA Rouen	COBRA
ARIZZI	Anais	anais.arizzi@gmail.com	ENSICAEN	LCMT UMR CNRS 6507
BAI	Guillaume	guillaume.bai@univ-lille.fr	Université de Lille	UMET
BAKHTIAR	Amina	bakhtiaramina1992@gmail.com	CNRS UMR 8207, université de Lille	unité matériaux et transformation (UMET)
BARRERA	Ana	ana-luisa.barrera-almeida@univ-lille.fr	Université de Lille	Unité Matériaux et Transformations (UMET)
BENATMANE	Missipssa	missipssa.benatmane@univ-lille.fr	université de lille	UMET-ISP
BENRkia	Youssef	youssef.benr@gmail.com	Université de Lille-ENSCL	UCCS
BERDAA	Hanane	BERDAA.Hanane@ensicaen.fr	Normandie Université	LCMT
BESSET	Tatiana	tatiana.besset@insa-rouen.fr	CNRS	UMR6014 COBRA
BIGAN	Muriel	muriel.bigant@univ-lille.fr	Université de Lille	ICV
BONNET	Véronique	veronique.bonnet@u-picardie.fr	Université de Picardie Jules Verne	Laboratoire de Glycochimie des Antimicrobiens et des Agroressources
BORDEAUX	Benoit	benoit.bordeaux@etu.univ-rouen.fr	Université de Rouen	Sciences et Méthodes séparatives
BOUILLON	Jean-Philippe	jean-philippe.bouillon@univ-rouen.fr	Université de Rouen	Chimie Organique Bioorganique Réactivité et Analyse
BOUILLON	Julien	julien.bouillon@etu.univ-rouen.fr	Université de Rouen	Laboratoire Polymères Biopolymères Surfaces
BRIERE	Jean-François	jean-francois.briere@insa-rouen.fr	CNRS, Université et INSA de Rouen Normandie	Laboratoire COBRA
BRik	Abdelmalik	brikabdelmalik@gmail.com	UNIVERSITE DE ROUEN	COBRA
CARTIGNY	Yohann	yohann.cartigny@univ-rouen.fr	Université de Rouen	Sciences et Méthodes séparatives
CHEN	Mu-Yi	mu.chen@insa-rouen.fr	INSA	COBRA
DABBOUSY	Ranin	ranindabbousy.rd@gmail.com	University of Lille	Miniaturization for Synthesis, Analysis & Proteomics, USR 3290
DALLA LIBERA	Vincent	vincent.dalla-libera@univ-lehavre.fr	Université de Havre	URCOM
DEDOURS	Tiphaine	tiphaine.dedours.etu@univ-lille.fr	Université de Lille	UCCS
DEZ	Isabelle	isabelle.dez@ensicaen.fr	ENSICAEN - UNICAEN - CNRS	LCMT
DHAOUADI	Nesrine	nessrinedhaouadi@gmail.com	Université de Lille	Miniaturisation pour la Synthèse, l'Analyse et la Protéomique (MSAP) - USR 3290
DOUYERE	Grégory	gregory.douyere@gmail.com	Université de Lille	Unité de Catalyse et de Chimie du Solide
DUPEUX	Tristan	t.dupeux@orange.fr	Université de Lille	UCCS UMR CNRS 8181 - CISCO
FOLLAIN	Nadège	nadege.follain@univ-rouen.fr	UNIRouen	laboratoire PBS, UMR 6270CNRS
FOLLET	Claudine	claudine.follet@uphf.fr	Université Polytechnique Hauts-de-France (UPHF)	Laboratoire Matériaux Céramiques et Procédés Associés (LMCPA)
FONTAINE	Blandine	blandise_fontaine@ens.univ-artsis.fr	Université d'Artois	UCCS Artois équipe CMNM
FOTSING NKUIGUE	Patrick	fotsing_p@yahoo.fr	Université de Rouen/Université de Yaoundé I (Cameroun)	COBRA/ Laboratoire de physico-chimie des matériaux minéraux
FOURNIER	JEAN	jean.fournier@servier.com	ORIL INDUSTRIE	VEILLE INDUSTRIELLE
GADROY	Charlène	charlene_gadroy@etu.u-bourgogne.fr	IUT d'Evreux	COBRA
GHERDAOUI	CHEMS EDDINE	chemseddineballack@hotmail.fr	Université de Lille	Unité Matériaux et transformations
GONTIER	Alice	alice.gontier@insa-rouen.fr	INSA Rouen Normandie	PBS
HACHEM	Mahmoud	mahmoud.hachem1@univ-rouen.fr	Université de Rouen	COBRA
HAMIEH	Balsam	Balsam_hamiye@hotmail.com	Université de lille	UCCS
HEDOUIN	Matthieu	matthieu.hedouin@etu.univ-rouen.fr	université de rouen	COBRA
HELLE	Stanislas	stanislas.helle@outlook.fr	CNRS	MSAP USR3290
HOMRANI	Yasmina	homrani.y@gmail.com	université de Lille	uccs
JELALI	Hamida	hamidajelali12@gmail.com	Université de Lille	Unité de Catalyse et Chimie du Solide
JOURNOT	GUILLAUME	guillaume.journot@servier.com	ORIL INDUSTRIE	DEVELOPPEMENT CHIMIQUE
KSILA	Wafa	wafa.ksila@fst.utm.tn	Université Lille	UCCS
LEMAHIEU	Guillaume	guillaume.lemahieu@univ-lille.fr	ENSCL	UCCS
LERoy	Sébastien	sebastien_leroy1@ens.univ-artsis.fr	UCCS Artois	UCCS CNRS UMR 8181
LEVET	Gaspard	levet.gaspard@gmail.com	Université de Rouen	COBRA
LOTTIN	Baptiste	baptiste.lottin@etu.univ-rouen.fr	IUT Evreux	UMR CNRS 6014 COBRA
MAHMOUD	Ziad	ziad.mahmoud@univ-lille.fr	Université de Lille	Miniaturisation pour la Synthèse, l'Analyse et la Protéomique (MSAP) - USR 3290
MARTIN	Amelie	amelie.martin@univ-rouen.fr	UFR Sciences et Techniques	Chimie Organique et Bioorganique : Réactivité et Analyse
MAZAUD	Agathe	agathe.mazaud@etudiant.univ-lille1.fr	Université de Lille	UCCS UMR CNRS 8181 - CISCO
MERCIER	Cyrille	cyrille.mercier@univ-valenciennes.fr	université polytechnique Hauts-de-France	LMCPA
MOUHSINE	Bouchaib	bouchaib.mouhsine.etu@univ-lille.fr	Université de lille	UCCS
NONQUE	Florine	florine.nonque@wanadoo.fr	Université de Lille	UMET
NOUAILLE	Augustin	augustin.nouaille@gmail.com	INSA	COBRA
OULD SALECK	Ahmed	ahmed.tch06@gmail.com	Université Polytechnique Hauts-de-France	Laboratoire des Matériaux Céramiques et Procédés Associés - EA 2443 - LMCPA
PAUCHARD	Vincent	pauchard.vincent@gmail.com	Université de Rouen	Sciences et Méthodes séparatives
PELINGRE	Matthieu	matth.pelingre@orange.fr	UPJV	Laboratoire de Glycochimie, des Antimicrobiens et des Agroressources UMR 7378 CNRS
PENHOAT	Maël	mael.penhoat@univ-lille.fr	Université de Lille	MSAP USR CNRS 3290
PIOTROWSKI	Violaine	violaine.piotrowski@univ-lille.fr	Université Lille 1	MSAP (Miniaturisation pour la Synthèse, l'Analyse et la Protéomique)
POTIER	Jonathan	jonathan.potier@univ-lille.fr	Université de Lille	UMET
POUMAYE	Nicole Mathilde	poumaye06@yahoo.fr	Université de Lille	LASIR
POUTREL	Pauline	pauline.poutrel@insa-rouen.fr	INSA Rouen	COBRA UMR 6014
PRUVOST	Amandine	amandine.pruvost@univ-lille.fr	CNRS - Lille 1	MSAP
RKEIN	Batoul	batoul.rkein@etu.univ-rouen.fr	Université de Rouen	IRCOF-COBRA
ROSEAU	Mélanie	roseau.mel@gmail.com	Université de Lille	MSAP
ROUPIE	Charlotte	charlotte.roupie@etu.univ-rouen.fr	Université Normandie-Rouen	PBS CNRS UMR 6270
VENEL	Florian	florian.venel.etu@univ-lille.fr	ENSCL	UCCS (Equipe RM21)
XIAO	Pan	pan.xiao@insa-rouen.fr	IRCOF	COBRA
YAMMINE	Marie	marie.yamine22@gmail.com	Université de Lille	USR CNRS 3290 MSAP (Miniaturisation pour la synthèse, l'analyse et la protéomique)

Informations utiles

Adresse du restaurant pour repas de gala Jeudi 20/06 à 20h

Le Bistrot d'Arthur - 27, rue Cauchoise – Rouen Centre Ville, à deux pas de la place du « Vieux Marché »

Informations trajets/lignes de bus

- Cité Univ. « La Pleïade » / Maison de l'université (conférences) : **20 minutes à pied** + « Google map » !
- Cité Univ. « La Pleïade » / Centre ville : 10 minutes à pied jusque l'arrêt « La Varenne » de la ligne F2 direction « Tamarelle – Bihorel », descente à l'arrêt « Square Verdrel » ou « Beaux Arts »
- Centre ville / Cité Univ. « La Pleïade » : montée à l'arrêt « Square Verdrel » de la ligne F2 direction « La Vatine », descente à l'arrêt « La Varenne » puis 10 minutes à pied + « Google map »
 - !!!! Un bus toutes les 30 minutes à partir de 22h et jusque 00h
- Maison de l'Université / Centre ville : ligne TEOR T1 direction « CHU Charles Nicolle »: montée à l'arrêt « Campus », descente à l'arrêt « Théâtre des Arts » (par exemple)
- Centre ville / Maison de l'Université : ligne TEOR T1 direction « Mont aux malades »: montée à l'arrêt « Théâtre des Arts », descente à l'arrêt « Campus »

Information bus : <https://www.reseau-astuce.fr/>