

9^{ème} Colloque « De la Recherche à l'Enseignement »

Samedi 7 septembre 2019, 8h30 - 17h30

IPGG — 6 rue Jean Calvin, 75005 Paris

Antoine BACEIREDO

Grand Prix Le Bel de la SCF 2018
Université de Toulouse

Carbones et silylènes : deux espèces divalentes hautement réactives

Damien BAIGL

Prix Mergier-Bourdeix de l'Académie 2018
ENS - Paris

Magie molle : nanomachines ADN, optofluidique et taches de café

Céline CHIZALLET

Prix de la division catalyse de la SCF 2018
IFP Lyon

Du calcul ab initio au modèle cinétique prédictif : apports de la chimie théorique à la modélisation d'aluminosilicates employés comme catalyseurs hétérogènes industriels

Louis FENSTERBANK

Médaille d'Argent du CNRS 2017
UPC - Sorbonne Université - Paris

Utilisation de la catalyse sous lumière visible en chimie organique

Jean-François LUTZ

Médaille d'Argent du CNRS 2018
Université de Strasbourg

Les polymères : bien plus que de simples plastiques

Olivia REINAUD

Membre sénior de l'IUF 2018
Descrates - Sorbonne Paris Cité

Ions métalliques et cavités biomimétiques : du fondamental vers l'application

Inscriptions : <https://urlz.fr/9HaE> ou



8h30	Réunion des professeurs de chimie de CPGE
9h30	Accueil général - café - présentation de livres et de matériel
10h00	Introduction du colloque par Véronique BELLOSTA, Directrice des études de l'ESPCI, par Aline AUROUX Secrétaire générale de la Société Chimique de France, par Dominique OBERT, Inspecteur général de l'Éducation Nationale, doyen du groupe Physique-Chimie.
10h20	Conférence de Antoine BACEIREDO <i>Prix Le Bel de la SCF 2018</i>
11h10	Conférence de Louis FENSTERBANK <i>Médaille d'Argent du CNRS 2017</i>
12h00	Déjeuner buffet - Présentation de livres et de matériel
13h30	Conférence de Céline CHIZALLET <i>Prix de la division catalyse de la SCF 2018</i>
14h10	Conférence de Jean-François LUTZ <i>Médaille d'Argent du CNRS 2018</i>
15h00	Pause café - Présentation de livres et de matériel
15h40	Conférence de Olivia REINAUD <i>Membre sénior de l'IUF 2018</i>
16h30	Conférence de Damien BAIGL <i>Prix Mergier-Bourdeix de l'Académie 2018</i>
17h20	Conclusion du colloque par Véronique Gadet, Vice-Présidente de l'UPS, par le Comité d'organisation.

Avec la participation de : Chauvin-Arnoux, Safas, Dunod, Jeulin et Calibration.

Antoine BACEIREDO

Grand Prix Le Bel de la SCF 2018

Carbones et silylènes : deux espèces divalentes hautement réactives

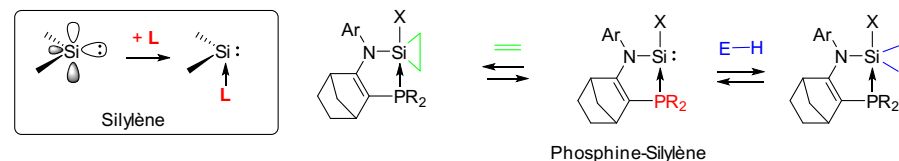
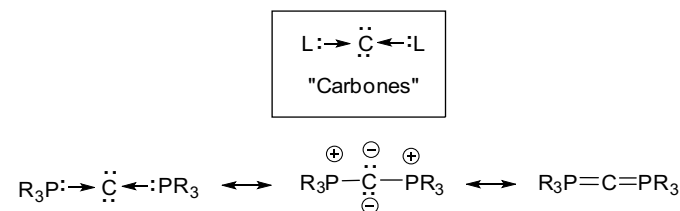
Laboratoire Hétérochimie
Fondamentale et Appliquée
(LHFA - UMR 5069),
Université de Toulouse,
118 route de Narbonne,
31062 Toulouse
baceiredo@chimie.ups-tlse.fr



Résumé :

Depuis quelques années un de nos axes de recherche concerne l'étude de nouveaux complexes de carbone atomique C(0), stabilisé par 2 ligands L comme, par exemple des phosphines ou des sulfures. Ces complexes appelés « Carbones », présentant, formellement, deux fonctions ylures cumulées ont une réactivité chimique très riche. Nous montrerons que leurs propriétés chimiques peuvent être facilement modulées en modifiant les ligands L.[1]

Les silylènes, analogues lourds des carbènes, sont des espèces divalentes du silicium présentant une paire libre et une orbitale vacante sur un même atome de silicium (état fondamental singulet). En général, ce sont des espèces transitoires à courte durée de vie, mais ils peuvent être efficacement stabilisés en les complexant avec un ligand de type L. Dans l'équipe, nous nous intéressons à la chimie des silylènes stabilisés intramoléculairement par un fragment phosphine. Cette complexation induit des propriétés remarquables de type « métal de transition ». En effet, des additions oxydantes réversibles sont observées, dans des conditions douces, avec des insaturations ou des liaisons σ . [2]



Références bibliographiques :

- 1-a) Synthesis of a mixed phosphonium – sulfonium bis-ylide $R_3P=C=SR_2$. Pascual S., Asay M., Illa O., Kato T., Bertrand G., Saffon-Merceron N., Branchadell V., Baceiredo A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 9078.
- b) An Isolable Mixed P,S-Bis(ylide) as an Asymmetric Carbon Atom Source. Dellus N., Kato T., Bagan X., Saffon-Merceron N., Branchadell V., Baceiredo A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, 6798.
- c) Phosphine/Sulfoxide-Supported Carbon(0) Complex. Lozano Gonzalez M., Bousquet L., Hameury S., Alvarez Toledano C., Saffon-Merceron N., Branchadell V., Maerten E., Baceiredo A. *Chem. Eur. J.*, **2018**, 24, 2570.
- 2-a) Stable Phosphonium Sila-ylide with Reactivity as a Sila-Wittig Reagent. Gau D., Kato T., Saffon-Merceron N., Cossio F. P., Baceiredo A. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 8762.
- b) Synthesis of Phosphine-Stabilized Silicon(II)-Hydride and its Addition to Olefins, a Catalyst-free hydrosilylation reaction. Rodriguez R., Gau D., Contie Y., Kato T., Saffon-Merceron N., Baceiredo A. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, 11492.
- c) Reversible Silylene Insertion Reactions into E-H σ -Bonds (E = Si, P) at Room Temperature. Rodriguez R., Contie Y., Nogue R., Saffon-Merceron N., Sotiropoulos J. M., Baceiredo A., Kato T. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55, 14355.

Damien BAIGL

Prix Mergier-Bourdeix de l'Académie 2018

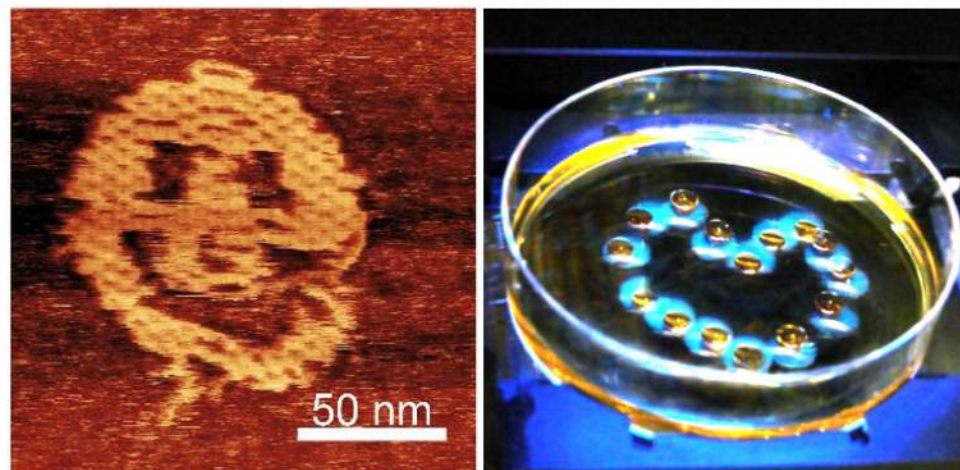
Magie molle : nanomachines ADN, optofluidique et taches de café

Laboratoire PASTEUR (UMR 8640)
Département de Chimie,
École Normale Supérieure
24 rue Lhomond,
75005 Paris
damien.baigl@ens.fr



Résumé :

Polymères, matériaux biologiques, bulles de savon : la matière molle est aussi diverse qu'elle nous est familière. Matière quotidienne, dynamique et polymorphe, elle n'a cessé d'aiguiser ma curiosité de chercheur. Dans cet exposé, je présenterai comment, avec des expériences simples et originales, nous approchons la matière molle pour la manipuler autrement et mieux la comprendre. Je montrerai tout d'abord comment les propriétés d'autoassemblage de l'ADN peuvent être détournées pour fabriquer des machines nanométriques pilotables et reconfigurables à volonté.[1-3] Je présenterai ensuite nos travaux pionniers pour la manipulation des liquides par la lumière (optofluidique) basé sur la génération de gradients d'énergie interfaciale en présence de tensio-actifs photosensibles.[4-7] J'évoquerai ensuite la situation quotidienne d'une goutte séchant sur une surface et qui finit le plus souvent par laisser, après évaporation complète, un motif en forme d'anneau. Je montrerai comment cet effet dit « tache de café » peut être annulé, contrôlé ou même exploité pour faire du diagnostic médical [8-9] Et pour conclure, et afin de mettre un peu d'ordre dans cette matière désordonnée, je décrirai une méthode permettant de réaliser des cristaux d'un genre nouveau, dont le caractère « mou » se traduit par un certain nombre de propriétés inédites.[10-11]



Références bibliographiques :

- [1] A. Estévez-Torres, D. Baigl, *Soft Matter*, **2011**, 7, 6746-6756
- [2] A. Bergen, S. Rudiuk, M. Morel, T. Le Saux, H. Ihmels, D. Baigl, *Nano Lett.* **2016**, 16, 773–780
- [3] C. Rossi-Gendron, K. Nakazawa, M. Endo, L. Chocron, M. Morel, S. Rudiuk, H. Sugiyama, D. Baigl. *Nature Nanotechnology*, under review
- [4] A. Diguët, R.-M. Guillermic, N. Magome, A. Saint-Jalmes, Y. Chen, K. Yoshikawa, D. Baigl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 9281
- [5] A. Venancio-Marques, F. Barbaud, D. Baigl, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 3218–3223
- [6] N. Kavokine, M. Anyfantakis, M. Morel, S. Rudiuk, T. Bickel, D. Baigl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 11183–11187
- [7] J. Vialetto, M. Hayakawa, N. Kavokine, M. Takinoue, S. N. Varanakkottu, S. Rudiuk, M. Anyfantakis, M. Morel, D. Baigl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 16565
- [8] M. Anyfantakis, D. Baigl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 14077–14081
- [9] S. Devineau, M. Anyfantakis, L. Marichal, L. Kiger, M. Morel, S. Rudiuk, D. Baigl, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 11623
- [10] J. Vialetto, M. Anyfantakis,* S. Rudiuk, M. Morel, D. Baigl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 9145-9149
- [11] L. Zhou, P. Retailleau, M. Morel, S. Rudiuk, D. Baigl, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 9321–9329

Céline CHIZALLET

Prix de la division catalyse de la SCF 2018

Du calcul *ab initio* au modèle cinétique prédictif : apports de la chimie théorique à la modélisation d'aluminosilicates employés comme catalyseurs hétérogènes industriels

IFP Energies nouvelles
Catalysis, Biocatalysis and Separation
Division
Rond-point de l'échangeur de Solaize - BP 3
69360 Solaize - France
celine.chizallet@ifpen.fr



Résumé :

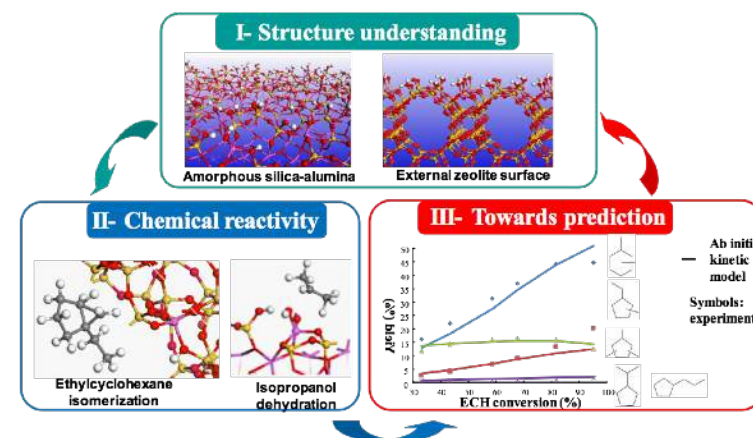
Les catalyseurs hétérogènes industriels sont des systèmes complexes. Dans le cadre de la transition énergétique actuelle, comprendre leur structure à l'échelle atomique et le rôle des sites actifs en catalyse est crucial pour proposer des systèmes catalytiques plus performants. Nos travaux de recherche portent sur la rationalisation et la prédiction, à l'échelle atomique, de la structure et la réactivité de catalyseurs hétérogènes complexes d'intérêt industriel pour l'énergie et la chimie.[1] La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) périodique est principalement mise en œuvre. Dans la présentation, le principe de tels calculs sera évoqué. La structure et le mode de fonctionnement de sites de surfaces de systèmes complexes ont ainsi pu être prédits, en fonction de l'environnement chimique, afin d'attribuer des caractéristiques spectrales expérimentales, et de quantifier la cinétique de réactions multi-étapes qu'ils catalysent. Enfin, des données thermodynamiques et cinétique *ab initio* ont été introduites dans des modèles cinétiques, parfois eux-mêmes incorporés dans des simulations de dynamique des fluides, afin d'accéder à des prédictions de grandeurs macroscopiques grâce à une approche de simulation multi-échelles.

Ces résultats orientent les recherches expérimentales sur l'optimisation de systèmes catalytiques employées en synthèse de carburants, d'intermédiaires pour la chimie, à partir de ressources fossiles et de biomasse, ainsi que dans le domaine de la dépollution des rejets automobiles.

En particulier, des modèles originaux d'aluminosilicates présentant des défauts ont été développés et leur acidité de Brønsted élucidée. Nous avons notamment proposé le premier modèle de surface de silice-alumine amorphe, solide central en raffinage et présent après désalumination de zéolithes.[2] Un comportement tout-à-fait original de sites révélés par le calcul et nommés Pseudo-Bridging Silanols, en déshydratation de l'isopropanol, réaction de première importance en conversion de molécules oxygénées de la biomasse a également été démontré [3], grâce à une approche combinant calcul DFT, mesure expérimentales de cinétique, et modélisation cinétique alimentée par le calcul *ab initio*. Ces sites sont les seuls qui allient acidité de Lewis et de Brønsted pour la stabilisation du groupe partant HO-. L'exemple de l'isomérisation de l'éthylcyclohexane sur des zéolithes sera également présenté. La synergie entre expérience et calculs DFT [4] pour l'identification des mécanismes réactionnels et l'identification de la localisation des sites actifs sera illustrée. Nos travaux se poursuivent en mettant en œuvre des méthodes de quantification de constantes de vitesse encore plus précises (comme la dynamique moléculaire *ab initio* biaisée[5]) pour améliorer le caractère prédictif des modèles cinétiques multi-échelles.

Références bibliographiques :

- [1] C. Chizallet, P. Raybaud, *Catal. Sci. Technol.*, **2014**, 4, 2797.
- [2] C. Chizallet, P. Raybaud, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 2891. M. Valla, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137, 10710.
- [3] K. Larmier et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, 56, 230.
- [4] E.G. Acebo, J. Rey, C. Bouchy, Y. Schuurman, C. Chizallet, *ACS Catal.*, **2019**, 9, 1692.
- [5] J. Rey, A. Gomez, P. Raybaud, C. Chizallet, T. Bucko, *J. Catal.*, **2019**, 373, 361.



Louis FENSTERBANK

Médaille d'Argent du CNRS 2017

Utilisation de la catalyse sous lumière visible en chimie organique

Institut Parisien de Chimie Moléculaire,
Sorbonne Université – Faculté des
Sciences et Ingénierie
CNRS UMR 8232
4 Place Jussieu | 75252 Paris Cedex 05
louis.fensterbank@sorbonne-universite.fr



Résumé :

Née au 19^{ème} siècle, plusieurs fois récompensée par des prix Nobel, la chimie organique de synthèse a grandement participé au progrès de l'humanité en fournissant des médicaments, des produits agrochimiques, des colorants et de nombreux autres composés aux propriétés intéressantes qui sont entrés dans notre vie quotidienne. La chimie organométallique qui repose sur des substrats possédant une liaison carbon-métal a largement contribué à cet essor, notamment grâce au développement de procédés catalytiques. Ces derniers permettent à la fois de rendre les conditions réactionnelles plus douces et aussi d'étendre les familles des composés accessibles. La majeure partie de ces transformations implique une entité nucléophile avec un composé électrophile où le métal sert de plateforme d'échange pour donner un produit de couplage croisé.[1]

Très récemment, de tels couplages ont pu être réalisés en impliquant un radical organique à la place du nucléophile. Ces nouvelles transformations reposent sur la formation d'intermédiaires radicalaires en conditions très douces consistant en une catalyse de type photorédox. [2] Sous lumière visible (LED bleues ou vertes), un photocatalyseur excité promeut des transferts électroniques, soit réductifs ou oxydatifs, qui engendrent des espèces radicalaires[3] très réactives vis à vis de complexes organométalliques. [4]

Cet exposé couvrira ces évolutions de la chimie radicalaire et de la catalyse organométallique et s'appuiera sur des applications mises au point au sein de notre laboratoire.[5,6,7]



Références bibliographiques :

[1] <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2010/summary/>

[2] Visible-Light Photocatalysis: Does it Make a Difference in Organic Synthesis, Marzo, L.; Pagire, S. K.; Reiser, O.; König, B., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, *58*, 10034-10072.

[3] Photoredox Catalysis for the Generation of Carbon Centered Radicals, Goddard, J.-P.; Ollivier, O.; Fensterbank, L., *Acc. Chem. Res.*, **2016**, *49*, 1924-1936.

[4] The merger of transition metal and photocatalysis, Twilton, J.; C.; Zhang, P.; Shaw, M. H.; Evans, R. W.; MacMillan, D. W. C., *Nat. Rev. Chem.*, **2017**, *1*, 0052.

[5] Fensterbank, L. *L'Actualité Chimique*, **2018**, n° 435, 13-19.

[6] Carbonylation of Alkyl Radicals Derived from Organosilicates through Visible-Light Photoredox Catalysis, Cartier, A.; Levernier, E.; Corcé, V.; Fukuyama, T.; Dhimane, A.-L.; Ollivier, C.; Ryu, I.; Fensterbank, L., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, *58*, 1789-1793.

[7] Xia, Z.; Corcé, V.; Zhao, F.; Przybylski, C.; Espagne, A.; Jullien, L.; Le Saux, T.; Gimbert, Y.; Dossmann, H.; Mouriès-Mansuy, V.; Ollivier, C.; Fensterbank, L. *Nat. Chem.*, **2019**, in press DOI: 10.1038/s41557-019-0295-9

Jean-François LUTZ

Médaille d'Argent du CNRS 2018

Université de Strasbourg, CNRS,
Institut Charles Sadron UPR22,
23 rue du Loess,
67034 Strasbourg Cedex 2
jflutz@unistra.fr



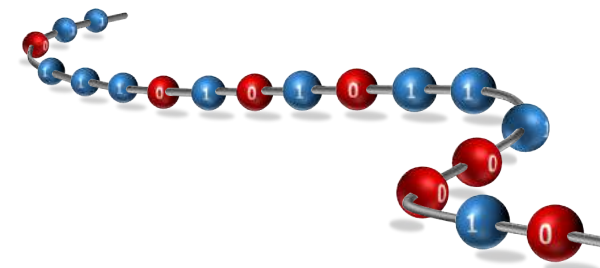
Nicolas Busser / CNRS - IPHC

Les polymères : bien plus que de simples plastiques

Résumé :

Les polymères n'ont pas bonne presse ces jours-ci. Découverts par Hermann Staudinger il y a maintenant 99 ans (on fêtera en 2020 le centenaire de la première publication parlant de macromolécule), les polymères ont été un de fleurons du progressisme du XXème siècle. En effet, les plastiques de commodité comme le polystyrène et le polyéthylène ont envahi notre quotidien et sont utilisés dans un grand nombre d'applications de la vie courante. Toutefois, au XXIème siècle, siècle d'interrogations et de doutes, les plastiques ont perdu de leur superbe. En effet, l'accumulation de plastiques dans les océans et les micro-plastiques qui en résultent ont suscité récemment beaucoup de craintes. Ainsi, c'est tout notre rapport aux plastiques qui a changé.

Toutefois, il est important de rappeler que les plastiques de commodité ne sont qu'une facette de la science des polymères, même s'ils constituent bien sûr l'essentiel de la production en tonnage. En effet, au-delà des polymères de commodité, il existe des polymères dits de « spécialité » qui ont une très grande utilité dans des domaines aussi variés que l'agro-alimentaire, l'industrie cosmétiques, les transports, l'énergie et la santé. Moins connus du grand public, ces polymères « peu visibles » sont cruciaux pour notre bien-être, notre espérance de vie et aussi pour notre environnement. Il existe aussi une nouvelle génération de polymères dits de « précision » qui sont des macromolécules de synthèse dont les propriétés s'approchent de celles des polymères biologiques tels que l'ADN ou les protéines. Par exemple, les polymères numériques (Figure 1) sont de nouveaux polymères fonctionnels permettant de stocker de l'information à l'échelle moléculaire. Dans cet exposé, je présenterai cette nouvelle facette de la chimie des polymères et j'illustrerai mon propos par des découvertes récentes obtenues dans mon laboratoire.[1-4]



Représentation schématique d'un polymère numérique. Les sphères bleues et rouges représentent des unités monomères codées.

Références bibliographiques :

- [1] Lutz J.-F., Ouchi M., Liu D. R., Sawamoto M., *Science*, **1992**, 341, 1238149.
- [2] Colquhoun H., Lutz J.-F., *Nat. Chem.*, **2014**, 6, 455.
- [3] Roy R. K., Laure C., Charles L., Verchin C., Lutz J.-F. et al., *Nat. Commun.*, **2015**, 6, 7237.
- [4] Lutz J.-F., Lehn J.-M., Meije, E. W., Matyjaszewski K., *Nat. Rev. Mater.*, **2016**, 1, 16024.

Olivia REINAUD

Membre sénior de l'IUF 2018

Laboratoire de Chimie et Biochimie Toxicologiques
et Pharmacologiques, CNRS UMR 8601,
45 rue des Saints Pères,
75006 Paris, France.

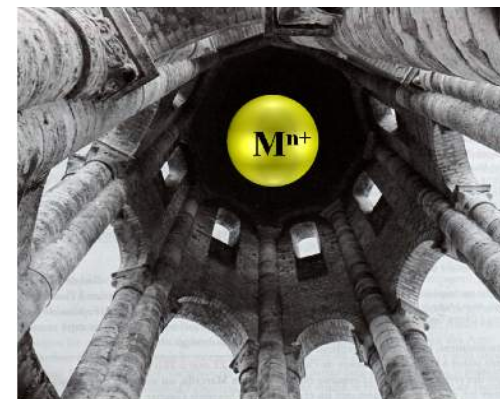
olivia.Reinaud@parisdescartes.fr



Ions métalliques et cavités biomimétiques : du fondamental vers l'application

Résumé :

Le monde biologique des protéines met en jeu des processus de reconnaissance basés sur de multiples interactions non-covalentes. De nombreuses protéines contiennent un ion métallique qui peut avoir un rôle structural mais peut aussi intervenir directement dans les processus de reconnaissance moléculaire ou même jouer le rôle de catalyseur permettant l'activation de petites molécules biologiques pour la transformation sélective de substrats organiques. Le site actif protéique des métallo-enzymes définit l'environnement du métal (nature des ligands, géométrie du site de coordination), protège les espèces réactives formées, assure une sélection sur la nature du substrat et facilite son acheminement au site actif puis son évacuation après réaction. Une approche pour aborder et étudier ces phénomènes de reconnaissance, de contrôle et de réactivité consiste en l'élaboration de systèmes modèles, c'est-à-dire de systèmes artificiels de faible poids moléculaire reproduisant ou mimant un ou plusieurs aspects préjugés importants dans l'activité biologique. D'un point de vue fondamental, l'objectif d'un tel travail de modélisation chimique, est multiple : • étudier le comportement de l'ion métallique ainsi confiné dans une structure macrocyclique contrôlant sa première et sa deuxième sphère de coordination tout en laissant un accès contrôlé d'interaction avec une molécule exogène au système • Evaluer l'importance et les conséquences de ce contrôle supramoléculaire sur la réactivité de l'ion métallique • Evaluer les effets de milieu : confinement en milieu protéique organique, accès au solvant H₂O • D'un point de vue appliqué, élaborer ainsi de nouveaux récepteurs moléculaires avec comme perspective à plus long terme la mise au point de systèmes pouvant agir comme sonde, capteur ou catalyseur.



L'objectif de ce séminaire est de présenter une approche biomimétique et supramoléculaire avec des systèmes artificiels mimant à la fois le site de coordination et la poche hydrophobe du site actif d'une métallo-enzyme. La stratégie repose sur la synthèse de cavités moléculaires fonctionnalisées par des groupements coordinant mimant les résidus imidazole des sites histidine classiquement présents au site actif des enzymes. Le rôle de la cavité est de contrôler à la fois la seconde sphère de coordination du métal et l'approche des molécules exogènes candidates à une interaction avec ce métal. Les effets cavitaires modifiant, contrôlant les propriétés de l'ion métallique ainsi confiné seront mis en évidence et discutés dans le contexte du biomimétisme en général et de la réactivité des métallo-enzymes en particulier.

Références bibliographiques :

Biomimetic and self-assembled calix[6]arene-based receptors for neutral molecules, D. Coquière, S. Le Gac, U. Darbost, O. Sénèque, I. Jabin, O. Reinaud, *Org. Biomol. Chem.*, **2009**, *7*, 2485-2500.

Calixarenes and resorcinarenes as scaffolds for supramolecular metallo-enzyme mimicry, J.-N. Rebilly, O. Reinaud, *Supramol. Chem.*, **2014**, *26*, 454-479.

Biomimetic Cavity-Based Metal Complexes, J.-N. Rebilly, B. Colasson, O. Bistri, D. Over, O. Reinaud, *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, *44*, 467-489.

Supramolecular Control of Transition Metal Complexes in Water by a Hydrophobic Cavity: a Bio-Inspired Strategy, O. Bistri and O. Reinaud, *Org. Biomol. Chem.*, **2015**, *13*, 2849–2865.

Supramolecular Modeling of Mono-Copper Enzyme Active Sites with Funnel-Complexes, N. Le Poul, Y. Le Mest, I. Jabin, O. Reinaud, *Acc. Chem. Res.*, **2015**, *48*, 2097–2106

Avec le soutien de :

