

Journée Scientifique inter-axes – ICCF 17 Décembre 2020

Institut de Chimie de Clermont-Ferrand



**Journée Scientifique ICCF
Inter-Axes**

Jeudi 17 Décembre 2020

Visioconférence ZOOM



Un mot des animateurs...

Les axes transverses fédèrent les chercheurs de l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF UMR6296 sous tutelle de CNRS / UCA / SIGMA Clermont) autour de trois thématiques :

- **L'axe « Chimie et Environnement »** focalise ses activités sur le devenir (transferts et transformations) des polluants chimiques dans les compartiments Eau/Végétation/Sol, sur l'étude bio-physico-chimique des nuages et sur le développement de procédés de production et de traitements écocompatibles utilisant les liquides ioniques ou des matériaux avancés.
- **L'axe « Chimie et Matériaux »** met au cœur de ses activités l'élaboration, la mise en forme de matériaux innovants (nanocomposites polymères-HDL, nanomatériaux fluorés, matériaux hybrides et biomatériaux, matériaux luminescentes, matériaux biosourcés, polymères), l'étude de leurs performances et de leur durabilité pour des applications dans des domaines comme : le stockage d'énergie, le photovoltaïque, le traitement de surface, la durabilité des polymères, l'éclairage et la visualisation etc..
- **L'axe « Chimie pour le Vivant »** cible la conception et l'étude du potentiel biologique de molécules (anticancéreuses, anti-infectieuses ou antalgiques) et de matériaux, du niveau enzymatique, au niveau cellulaire jusqu'à l'animal et l'Homme en privilégiant des stratégies de synthèses performantes (biocatalyse, chimie douce, click chemistry) et le développement de procédés innovants (biomatériaux, vectorisation pour l'imagerie, biocatalyseurs supportés, biocapteurs).

Cette (demi-)Journée Scientifique vise à booster la visibilité des projets de recherche développés au sein de l'ICCF. Ce sera l'occasion pour les acteurs des 3 axes de découvrir des travaux scientifiques innovants menés au sein des équipes et des thématiques de l'Institut. Cette journée inter-axes sera sans aucun doute un lieu privilégié pour faire naître de nouvelles collaborations et voir émerger de nouveaux projets.

Programme scientifique

	Intervenants	Titre de l'intervention	Modérateurs
14h00	Katia ARAUJO DA SILVA	<i>Missions des ambassadeurs de la valorisation</i>	Sylvie DUCKI
14h20	Adéline DAVID	<i>Rôle de la cuticule des feuilles dans les mécanismes de survie des arbres face au réchauffement climatique : Etude des propriétés physico-chimiques, thermiques et mécaniques.</i>	Pierre AMATO
14h40	Fabien EVEILLARD	<i>Mécanismes de fluoration des bleus de Prusse et analogues</i>	Geneviève CHADEYRON
15h00	Florestan VERGNAUD	<i>Nanoparticules multifonctionnelles bioactives et magnétiques pour la régénération du tissu osseux</i>	Sophie FAURE
15h20	Arezou FAZLI	<i>Using Metal Doped Magnetite For the Activation of Persulfate in the Photocatalytic Removal of Newly Emerged Water Pollutant</i>	Pierre AMATO
15h40	Hani FARHAT	<i>Synthèse et caractérisations de phase HDL électroactive à base de Co/Mn : Application à la détection de H₂O₂ et au développement de biocapteur à glucose</i>	Sandrine THERIAS
16h00	Cédric GASTALDI	<i>Etude exploratoire de nouveaux systèmes de Catalyse Hybride à base d'Enzymes et de catalyseurs à l'or supportés sur HDL</i>	Sylvie DUCKI
16h20	Fabrice LEROUX	Clôture de la Journée Scientifique	

MISSIONS DES AMBASSADEURS DE LA VALORISATION

Katia Guérin Araujo Da Silva

Université Clermont Auvergne, CNRS, SIGMA Clermont, ICCF, F-63000 CLERMONT-FERRAND

Le Pôle Valorisation et Partenariats de l'UCA a lancé en octobre dernier les « Ambassadeurs de la Valo », un projet consistant à recruter dans chaque laboratoire un chercheur qui serait le contact privilégié du Pôle.

Les Ambassadeurs participent à

- Une réunion de lancement en présence des autres Ambassadeurs pour découvrir les services que le Pôle pourra apporter aux laboratoires pour cette édition 2020-2021,
- Des missions courtes et ponctuelles destinées à promouvoir la valorisation,
- Une réunion à mi-parcours pour répondre au mieux aux besoins des laboratoires en matière de valorisation,
- Et l'élection du meilleur Ambassadeur en juillet 2021 !

Ce projet a pour but faciliter la prise de contact avec la communauté scientifique, d'impliquer les chercheurs qui souhaiteraient se sensibiliser à la valorisation, et de faire émerger de nouveaux projets de partenariats.

ROLE DE LA CUTICULE DES FEUILLES DANS LES MECANISMES DE SURVIE DES ARBRES FACE AU RECHAUFFEMENT CLIMATIQUE : ETUDE DES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES, THERMIQUES ET MECANIQUES

Adéline DAVID¹, Mohamad SLEIMAN¹

¹ Université Clermont Auvergne, CNRS, SIGMA Clermont, ICCF, F-63000 CLERMONT-FERRAND

Selon les espèces d'arbre la résistance des feuilles à la canicule ou à un stress thermique n'est pas égale et les facteurs responsables de cette inégalité ne sont actuellement pas clairement identifiés. Plusieurs hypothèses sont proposées dans la littérature portant notamment sur la composition chimique de la couche superficielle des feuilles appelée cuticule. En effet, la présence ou non de certaines familles de composés chimiques ainsi que leur concentration pourrait jouer un rôle fondamental, néanmoins beaucoup d'incertitudes demeurent. Dans le cadre de cette étude plusieurs espèces d'arbres ont donc été analysées, parallèlement une approche de conception de membranes synthétiques « biomimétiques » a été envisagée.

Une caractérisation chimique par analyse chromatographique phase gaz couplé spectrométrie de masse nous a permis d'identifier la composition précise de chaque type de feuille en fonction de l'espèce, des conditions climatiques, ... puis diverses analyses thermiques, mécanique et de perméabilité sont menées en parallèle dans le but de mieux comprendre ce phénomène.

Ces techniques empruntées au domaine des matériaux sont peu utilisées dans l'étude des végétaux et plus particulièrement des feuilles et des cuticules d'arbres. Elles nous ont permis d'observer que selon les espèces, la cuticule n'est pas systématiquement semi-cristalline puis de déterminer le taux de cristallinité. Du point de vue de la perméabilité une influence réelle de l'espèce botanique a pu être mise en évidence. Grâce aux membranes « biomimétiques », l'effet de chaque famille de composés chimiques (alcool, acide, triterpénoïdes ...) et de la longueur de chaîne sur les propriétés thermiques et de perméabilité a pu être étudié de manière isolée pour tenter d'extraire des tendances générales.

Toutes ces expériences combinées ont pour objectif d'améliorer notre compréhension des paramètres susceptibles d'être les plus influents sur la résistance à la sécheresse des feuilles d'arbres.

MECANISMES DE FLUORATION DES BLEUS DE PRUSSE ET ANALOGUES

Fabien Eveillard¹, Diane Delbègue², Katia Guérin,¹ Nicolas Batisse,¹ et Fabrice Leroux^{1,2}

¹ Université Clermont Auvergne, CNRS, SIGMA Clermont, ICCF, F-63000 CLERMONT-FERRAND

² Centre National d'Etudes Spatiales, 31401, Toulouse, France

Les bleus de prusse (BP) et leurs analogues (BPA) sont une famille de composés très largement étudiés et utilisés dans de nombreux domaines comme la dépollution ou le transport de médicaments. Parmi les différents BPA, le CuBPA de formule $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ est particulièrement intéressant car il possède un comportement atypique du fait de la liaison Cu-NC^[2]. La structure cristalline du CuBPA est présentée en figure 1^[1].

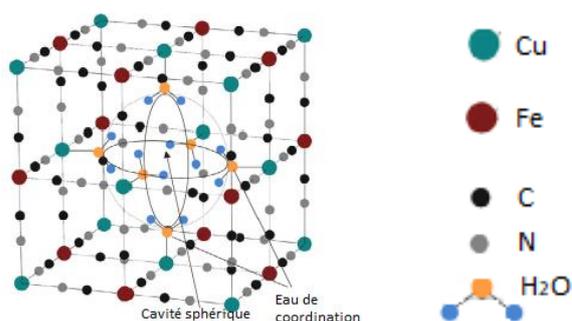


Figure 1 : Structure cristalline de CuBPA. La présence de lacunes permet la formation de cavités sphériques remplies par défaut par de l'eau de coordination

Nous avons choisi d'étudier la substitution des ligands CN par des ions F^- prenant place lors de la fluoration de ce composé. La température de réaction a également été modifiée pour observer les modifications structurales du produit final. En effet, les BPA sont connus pour leur stabilité thermique unique avec des étapes successives bien définies. Selon la température à laquelle le fluor est injecté dans le réacteur, différentes réactivités sont attendues ce qui permet de faire varier la structure du produit final selon les besoins simplement en faisant varier le paramètre thermique. Cette dégradation échelonnée a été caractérisée par ATG couplée MS afin de déterminer différentes températures de réaction. Les analyses de diffraction X ainsi que de XAS effectuées au synchrotron Soleil, exposées dans cette présentation orale, permettront de caractériser la structure des produits obtenus et ainsi de comprendre les mécanismes d'action du fluor sur le CuBPA en fonction de la température.

Références

- (1) Reguera et al. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **2006**, 220 (12), 1609–1619
- (2) Sharma et al. *J. Phys.: Condens. Matter* **2011**, 23 (44), 446002

NANOPARTICULES MULTIFONCTIONNELLES BIOACTIVES ET MAGNÉTIQUES POUR LA RÉGÉNÉRATION DU TISSU OSSEUX

F. Vergnaud¹, C. Vichery¹ and J.-M. Nedelec¹

¹ Université Clermont Auvergne, CNRS, SIGMA Clermont, ICCF, F-63000 CLERMONT-FERRAND

La plupart des patients qui développent des tumeurs osseuses primaires nécessitent une intervention chirurgicale. À cet égard, les nanoparticules de verre bioactif sont un matériau prometteur pour la régénération des tissus osseux [1,2]. Des hétérostructures cœur-coquille avec pour coeurs des nanoparticules magnétiques d'oxyde de fer (IONP) et pour coquille du verre bioactif, dense ou poreux, ont ainsi été synthétisées par voie sol-gel et caractérisées. Les paramètres de synthèse ont été systématiquement variés afin d'étudier leur effet sur la structure de la coquille, afin d'étudier son impact sur les propriétés de bioactivité et de chauffe sous champ magnétique alternatif (hyperthermie).

En couplant la capacité de chauffe des IONP à la forte bioactivité d'un verre bioactif de grande surface spécifique, ce matériau de comblement osseux pourrait être utilisé pour détruire sélectivement des cellules cancéreuses restantes ou résurgentes avant de favoriser la régénération osseuse.

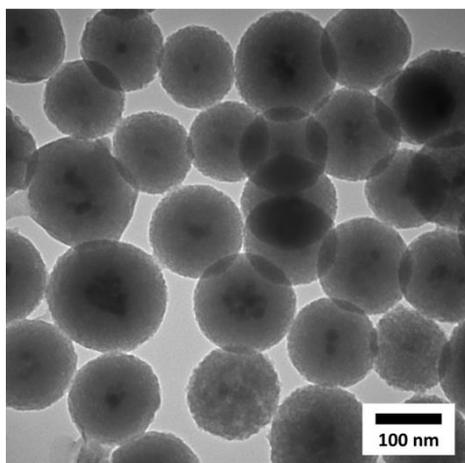


Figure 1. Nanoparticules poreuses bioactives et magnétiques

REFERENCES:

- [1] Jones, Acta Biomater. 9 (2013) 4457
- [2] Vichery et al., Materials 9 (2016) 288

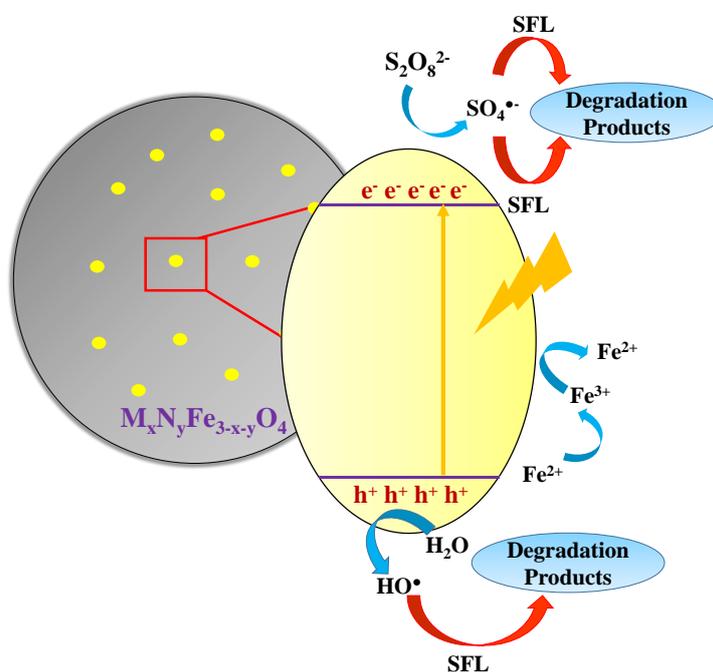
USING METAL DOPED MAGNETITE FOR THE ACTIVATION OF PERSULFATE IN THE PHOTOCATALYTIC REMOVAL OF NEWLY EMERGED WATER POLLUTANT

Fazli Arezou,^{1,2} Brigante Marcello,¹ Mailhot Gilles,¹

¹ Université Clermont Auvergne, CNRS, SIGMA Clermont, ICCF, F-63000 CLERMONT-FERRAND

² University of Tabriz, 29 Bahman Blvd, Tabriz, Iran

In this work, Co and Zinc doped and co-doped magnetite nanoparticles were synthesized and their comparative effect on the photoactivation under UVA radiation of persulfate (PS) was assessed for the first time. Several characterization analysis verified the successful synthesise of the nanoparticles. Besides, studying the synergistic effect revealed the better performance of UVA/Fe_{2.5}Co_{0.3}Zn_{0.2}O₄/PS in comparison with other photocatalysts. The optimum condition to degrade 25 µM of Sulfalene (SFL) under pH = 8 (relevant for wastewaters) was found to be 0.5 g/L of the catalyst with 4 mM of PS. Sulfate and hydroxyl radicals were found to be the main participating active radicals in the degradation process. About 85% of TOC removal was obtained after 15 h of irradiation. Finally, no more toxicity was determined after 120 min of photocatalytic treatment.



References

- [1] G. Wei, X. Liang, Z. He, Y. Liao, Z. Xie, P. Liu, S. Ji, H. He, D. Li, J. Zhang, *J. Mol. Catal. Chem.* 398 (2015) 86-94.
- [2] Z. Chen, Y. Zheng, Y. Liu, W. Zhang, Y. Wang, X. Guo, X. Tang, Y. Zhang, Z. Wang, T. Zhang, *Mater. Chem. Phys.* 238 (2019) 121893.
- [3] M. Pu, Y. Ma, J. Wan, Y. Wang, J. Wang, M.L. Brusseau, *Catal. Sci. Technol.* 7 (2017) 1129-1140.
- [4] A.J. Sisi, A. Khataee, M. Fathinia, B. Vahid, *J. Mol. Liq.* (2019) 111838.

SYNTHESE ET CARACTERISATIONS DE PHASE HDL ELECTROACTIVE A BASE DE CO/MN : APPLICATION A LA DETECTION DE H₂O₂ ET AU DEVELOPPEMENT DE BIOCAPTEUR A GLUCOSE

H. Farhat¹, C. Taviot-Gueho¹, G. Monier², V. Briois³, C. Mousty¹, C. Forano¹

¹Université Clermont Auvergne, CNRS, SIGMA Clermont, ICCF, F-63000 CLERMONT-FERRAND

²Université Clermont Auvergne, CNRS, SIGMA Clermont, Institut Pascal, F-63000 CLERMONT-FERRAND

³Synchrotron SOLEIL, CNRS-UR1, BP 48, L'orme des Merisiers, F-91192 GIF-SUR-YVETTE

L'insertion de cations métalliques à valence mixte (Co^{II}Co^{III}, Ni^{II}Co^{III}, Ni^{II}Fe^{III}, Co^{II}Fe^{III}...) dans les feuillettes HDL (Hydroxydes Doubles Lamellaires) a ouvert récemment de nouvelles perspectives dans les domaines de l'électroanalyse, de l'électrocatalyse [1]. Alors que les oxydes ou hydroxydes de Mn ont fait leur preuve comme matériaux d'électrode [2], les systèmes HDL à base de Mn demeurent encore peu étudiés.

Notre étude s'est focalisée sur l'exploration de nouvelles phases HDL électroactives Co_RMn (R = 1,2,3,4,5) pour la détection électrochimique de H₂O₂, sonde moléculaire de nombreuses réactions chimiques, et la réalisation d'un biocapteur à glucose (Figure). La formation de phases HDL Co^{II}Co^{II}Mn^{III} à valence mixte, un point clé pour les performances électrochimiques,

a été confirmée par une approche multi-technique impliquant DRX, FTIR, XPS, MEB-EDX, XANES, EXAFS. La phase HDL avec le rapport Co₃Mn affiche la pureté la plus grande et les meilleures propriétés électrochimiques. Le mécanisme de formation de Co₃Mn, élucidé par suivi Quick-XAS (ligne ROCK Synchrotron Soleil) *in-situ* au seuil K des deux métaux, a mis en évidence une étape initiale de précipitation séparée des hydroxydes de Co et Mn suivi de l'oxydation du Mn et de son insertion dans la phase au Co. Le HDL a été déposé sous forme de films minces sur la surface de l'électrode de carbone pyrographitique. L'étude par voltammétrie cyclique de dépôts HDL Co_RMn met en évidence une oxydation irréversible des matériaux lors du premier cycle en potentiel conduisant à la formation d'une nouvelle phase électroactive. Une étude dynamique par XANES *operando* nous a permis d'avancer dans l'interprétation des processus redox mis en jeu dans le matériau. L'étude par chronoampérométrie a confirmé l'oxydation électrocatalytique de H₂O₂, permettant le développement d'un biocapteur à glucose.

Ainsi, une bioélectrode GOx/Co₃Mn a été préparée par un procédé multicouche puis testée pour la détection électrochimique du glucose, la configuration carraghénane/GOx/Co₃Mn présente les meilleures performances.

REFERENCES:

[1] Y. Wang, D. Yan, S. El Hankari, Y. Zou, S. Wang. Adv. Sci., 5 (2018) 1800064.

[2] S. He, B. Zhang, M. Liu, W. Chen. RSC. Adv., 4 (2014) 49315.

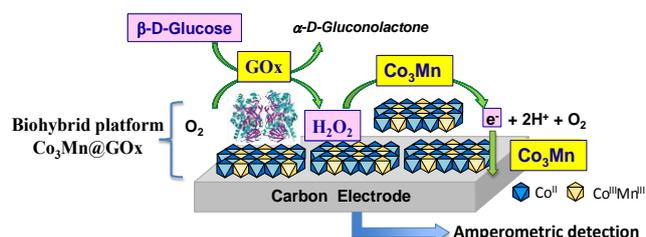


Figure 1 : Conception de la bioélectrode. CoMn.

ETUDE EXPLORATOIRE DE NOUVEAUX SYSTEMES DE CATALYSE HYBRIDE A BASE D'ENZYMES ET DE CATALYSEURS A L'OR SUPPORTES SUR HDL

Cédric Gastaldi¹, Christine Hélaïne¹, Claude Forano¹, Arnaud Gautier¹

¹ Université Clermont Auvergne, CNRS, SIGMA Clermont, ICCF, F-63000 CLERMONT-FERRAND

La catalyse hybride ou catalyse chemo-enzymatique combine des catalyseurs enzymatiques et des systèmes catalytiques chimiques pour mener à des cascades réactionnelles « one-pot » très efficaces ^[1] (rendement, sélectivité, économie d'atomes, minimisation des réactions secondaires, réutilisation des catalyseurs). Ceci permet d'accéder à des molécules organiques complexes en un nombre limité d'étapes.

Ce concept réactionnel est encore peu exploré ^[2] à cause de verrous scientifiques importants qui concernent i) le choix des catalyseurs et ii) la compatibilisation des conditions d'association entre des processus enzymatiques et des réactions catalysées par des métaux. Tout l'enjeu est donc de réussir ces associations gagnantes entre enzymes et catalyseurs organométalliques.

La réaction chemo-enzymatique catalytique modèle ciblée (Fig. 1) vise la synthèse one pot one step de monosaccharides chiraux à partir de l'alcool propargylique catalysé par des complexes d'or en hydroxyacétone^[3], suivi d'une condensation aldolique sur le glyceraldehyde par le FSA^[4]. Le verrou scientifique principal à lever concerne la compatibilisation des conditions des 2 réactions catalytiques, pH acide,

température élevée pour la 1^{ère} réaction, pH neutre et température ambiante pour l'optimum d'activité de la biocatalyse. Pour surmonter cette difficulté, l'immobilisation des deux catalyseurs dans des structures de type Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL) est mise en œuvre en optimisant composition et morphologie des HDL et méthode de confinement adaptées aux deux catalyseurs ^[5].

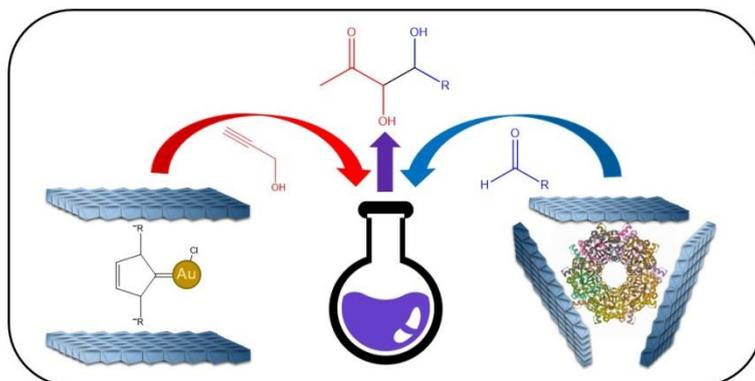


Figure 1 : Modèle de catalyse one pot/one step

REFERENCES:

- [1] Schmidt S. et al., *Chem. Eur. J.*, **2018**, 24, 1755-1768.
- [2] Dumeignil F. et al., *ChemCatChem*, **2017**, 9, 2080-2084.
- [3] Cisnetti et al. *Adv. Synth. Catal.* 2015, 357, 3893–3900.
- [4] Hélaïne, C. et al., *Adv. Synth. Catal.* **2010**, 352, 1039 – 1046.
- [5] Mahdi, R. et al. *ChemCatChem* **2015**, 7 (19), 3110-3115.

Les travaux de recherche ont été réalisés avec le soutien de :

