

Le bon geste pratique au laboratoire de Chimie une collection de CD Roms bilingues

Jean-Pierre RABINE et Daniel CABROL-BASS,
Centre de Développement Informatique Enseignement Chimie (CDIEC)
Université de Nice Sophia-Antipolis

Contenu de la collection :

Cette collection fe 20 CD présente, sous forme de vidéos de qualité professionnelle plus de 60 techniques de laboratoire. L'accent est porté principalement sur la mise en œuvre précise de chaque technique, mais les principes physico-chimiques et théoriques sur lesquels elle repose ne sont pas développés.

Elle peut être utilisée directement par l'enseignant pour présenter sur grand écran les détails des techniques de laboratoire avant leur mise en œuvre en salle de travaux pratiques, ou directement par les étudiants pour revoir un point particulier.

Ergonomie et fonctionnalités :

L'élément central de l'interface est constitué d'une fenêtre dans laquelle est présentée la séquence vidéo illustrant la technique de laboratoire sélectionnée par l'utilisateur.

Le commentaire oral est synchronisé avec le déroulement de la séquence et du texte écrit qui s'affiche en bas de l'écran (genre Karaoké).

L'interface a été particulièrement étudiée pour être d'un usage intuitif et offrir un contrôle complet sur tous les éléments de la présentation. Ces contrôles portent sur la taille de l'image, le déroulement de la séquence, la suppression du commentaire oral et/ou écrit, le choix des contenus. L'utilisateur peut choisir la langue (français ou anglais) de l'interface, du commentaire oral et des textes écrits. Il est possible d'écouter le commentaire dans une langue et de lire le texte correspondant dans l'autre langue

Des onglets permettent d'accéder :

- à un lexique qui donne la définition de tous les termes techniques utilisés dans l'ensemble de la collection. L'accès à ces définitions peut également se faire directement à partir du texte du commentaire affiché par des liens hypertextes.
- à un questionnaire à choix multiples portant sur la technique de laboratoire présentée. Ce questionnaire permet à l'utilisateur de s'assurer qu'il a bien retenu les éléments essentiels concernant cette technique.
- aux autres CD-ROMs de la collection. Cet onglet permet d'accéder au contenu détaillé de chaque disque de la collection, ou de rechercher directement une technique.

Un CD ROM de démonstration est disponible sur demande auprès du CDIEC (mél : rabine@unice.fr)

« **L'AFSSA Sophia-Antipolis : Activités de Recherche et d'Appui Scientifique et Technique.** »

Par

Christophe CORDELLA, Jean-François ANTINELLI, Anne-Claire MARTEL
AFSSA Sophia Antipolis, 105 route des Chappes – F-06902 Sophia-Antipolis Cedex.

Le laboratoire d'études et de recherches sur les petits ruminants et les abeilles est l'un des treize laboratoires de l'Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments (AFSSA). Situé sur la technopole de Sophia-Antipolis, dans les Alpes-Maritimes, ce laboratoire réalise des activités de recherches appliquées dans les domaines de la santé animale et de l'hygiène des aliments autour des petits ruminants (ovins en particuliers), des abeilles et du miel.

L'**unité abeille**, laboratoire de référence OIE (Office International des Epizooties) et FAO (Organisation des Nations Unies pour l'Alimentation et l'Agriculture) pour les maladies de l'abeille, est accréditée pour le programme 118 du COFRAC (produits sucrés) et assure le diagnostic des principales maladies de l'abeille et les analyses physico-chimiques des produits de la ruche. Elle aborde les aspects suivants : lutte contre la varroase, rôle des virus de l'abeille, relation de l'abeille avec son environnement, intoxications aiguës ou chroniques de l'abeille par les pesticides, qualité des produits de la ruche (adultération des miels, critères de qualité du miel, de la gelée royale...) et recherche des résidus (antibiotiques, pesticides, métaux lourds) dans les miels et les abeilles.

L'**unité pathologie des petits ruminants** aborde les grandes maladies du mouton et de la chèvre : lentivirus, mammites, fièvre Q, maladies abortives, pestivirus et Border disease, pasteurelloses,... Elle pilote des essais inter-laboratoires d'aptitude (EILA) en sérologie, produit des réactifs (antigènes *Brucella ovis* et *Samonella abortusovis*, sérums de référence,...), assure le contrôle de réactifs, et coordonne l'action 834 sur les Lentivirus des Petits Ruminants. L'unité est laboratoire de référence national pour le Maedi-Visna et laboratoire de référence auprès de l'OIE pour les lentivirus des petits ruminants.

DESCRIPTIF DES INSTALLATIONS

Le laboratoire met en œuvre ses activités sur une surface d'environ 1 200 m² et les équipements analytiques dont il dispose sont les suivants :

Chimie et physico-chimie :

- CG-FID, CG-MS, CG-ECD, CG-NPD,
- HPAEC-PAD (Chromatographie ionique),
- HPLC-DAD, HPLC-FLD
- DSC (Analyse Thermique),
- ChemSensor™ (Head-space-CG-MS),
- AAS/AES (Spectroscopie d'absorption atomique four et flamme).

Biologie moléculaire et microbiologie :

- Microscopie optique,
- PCR,
- Electrophorèse,
- Lecteurs ELISA,

Pour la réalisation des activités de recherche et d'appui technique, le laboratoire dispose d'une station expérimentale (Sclos-de-Contes, près de Nice) pouvant héberger une centaine de moutons et de chèvres et d'un rucher expérimental composé de 140 ruches sur le site de Sophia-Antipolis.

RELATIONS AVEC LES ACTEURS ET PARTENAIRES LOCAUX

L'AFSSA :

- Développe des collaborations avec :
 - l'Université de Nice Sophia-Antipolis et l'Institut des Sciences de l'Evolution de la Méditerranée (ISE-M) de Montpellier (Qualité des miels et Adultération),
 - la DGCCRF Marseille,
 - l'INRA Antibes (résistance aux acaricides, varroase de l'abeille),
 - l'AFSSA Maison-Alfort et AFSSA Fougères (résidus dans le miel),
 - l'INSERM et le CNRS de Marseille (fièvre Q et lentivirus).
- Est membre de :
 - l'association PERSAN (organismes de recherche de la technopole de Sophia-Antipolis),
 - l'association CORPACA (organismes de recherche de la Région Provence-Alpes-Côte d'Azur).
- Assure un appui scientifique et technique destiné aux organisations professionnelles (FRGDS, GDS06, ADAPI, Chambre d'Agriculture 06 ...).
- Participe aux enseignements et formations pratiques post-universitaires en biotechnologie, génie cellulaire et en toxicologie alimentaire et sanitaire, éco-toxicologie (GRETA Cannes-Grasse), chimie et chimiométrie (UFR Sciences-DESS FoQual), informatique-POO (UFR Lettres et Sciences Humaines – DESS ErgoNTIC).
- Accueille de nombreux stagiaires (BTS, IUT, DEUST, DEA, DESS, écoles d'ingénieurs,...).



Centre de Développement
Informatique
Enseignement Chimie
CDIEC - UNSA
06108 NICE Cedex 2



CABROL-BASS Daniel, Directeur
Tél. +33 (0)4 92 07 61 20
Mél. cabrol@unice.fr

RABINE Jean-Pierre, Administrateur
+ 33 (0)4 92 07 61 23
rabine@unice.fr

Fax : +33 (0)4 92 07 61 25
<http://www.unice.fr/cdiec/>

Objectifs :

Le Centre se propose de favoriser la production, l'évaluation et l'utilisation de documents informatiques et multimédias en langue française pour l'enseignement de la Chimie au niveau universitaire.

Organisation :

Le Centre a organisé, en collaboration avec des universités d'accueil, des Journées sur les Méthodes Informatiques dans l'Enseignement de la Chimie (M.I.E.C.). Rebaptisées Journées Multimédia et Informatique dans l'Enseignement Chimie, les 9^{èmes} MIEC se sont déroulées pour la première fois en dehors de l'hexagone à l'Université de Bruxelles en Mai 1999. Les 10^{èmes} MIEC (associées aux 18^{èmes} JIREC Journées sur l'Innovation et la Recherche dans l'Enseignement de la Chimie) ont eu lieu à l'Université de Nice Sophia-Antipolis en mai 2001. Les prochaines journées MIEC sont prévues à Arcachon en 2003.

Réalisations et Diffusion :

Le Centre diffuse les programmes :

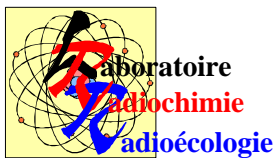
- DIDAC, un simulateur en cinétique chimique. Logiciel sous DOS de la simulation de la réaction de condensation de DIELS ALDER, de l'acroléïne sur le butadiène.
- EXP'A.I.R., un expert assistant en interprétation des spectres Infra Rouge. Logiciel sous DOS permettant un apprentissage de l'interprétation des spectres.
- REMANO Win, un exerciceur en spectroscopie de RMN du proton.
- AUTOFORMATION A LA RMN (RMN H Théorie Simplifiée, RMN H Delta, RMN H Couplages). Un ensemble complet d'apprentissage de la spectrométrie de RMN du proton.
- AUTOFORMATION A LA SPECTROMETRIE INFRA ROUGE. Un ensemble complet d'apprentissage de la spectrométrie Infra Rouge.
- EURISKO ! Un logiciel de découverte des propriétés physico chimiques des éléments du tableau périodique. Logiciel Reconnu d'Intérêts Pédagogique par le Ministère de l'Education.
- CD PERIODIC TABLE : CD-Rom regroupant des vidéos illustrant les propriétés physico chimiques des éléments du tableau périodique. Un CD Rom à utiliser avec le logiciel Eurisko !
- LE BON GESTE PRATIQUE EN CHIMIE : collection de 19 CD-Rom regroupant les vidéos commentées (français / anglais) de 80 manipulations chimiques.

Par ailleurs, le Centre a participé à l' « Université en ligne » avec la conception du module de Cinétique Chimique dans le cadre du Premier Cycle Sur Mesure (PCSM). Il est en train de réaliser le module sur la Spectrométrie (UV, Masse, Infra Rouge, RMN ¹H, RMN ¹³C).

Des démonstrations de ces différents programmes seront faites sur le stand du CDIEC.

Coopérations :

Le CDIEC a établi des coopérations avec des centres similaires aux USA (Seraphim Project, Madison, Michigan) et en Grande-Bretagne (CVC, Southampton) pour faire connaître les réalisations francophones et effectuer des traductions de logiciels anglophones. Le centre est parti prenante du projet Européen "Multimédia Ressources in Chemistry".



Site web : ww.unice.fr/Radiochimie/
E_mail : gbarci@unice.fr ou hmichel@unice.fr



**AXES DE RECHERCHE DU LABORATOIRE
DE RADIOCHIMIE ET RADIOECOLOGIE
28, Avenue de Valrose - 06108 NICE - France**

Directeur : Pr. Gérard ARDISSON

Permanents : 2 professeurs, 4 Maîtres de Conférences, 1 Chargé de Recherche CNRS, 2 IATOS

Mots clés : radioactivité rare, radiochimie, radioécologie, environnement, radiométrie, spectrométrie nucléaire, transactinides

Axes de Recherche: mise au point et application de méthodes de séparation radiochimiques :
extraction liquide-liquide, chromatographie sur colonne, résine échangeuse d'ions, précipitation sélective,
spectrométrie alpha, gamma, scintillation liquide, ...

Radioécologie

Suivi de la contamination dans le massif du Mercantour suite à l'accident de Tchernobyl en 1986
Analyse des transuraniens (Pu, Am, Np) et des produits de fission (Cs, Sr) dans les sols, les sédiments et les végétaux afin de déterminer des coefficients de transfert
Etude du Beryllium-7 dans les végétaux et l'air
Mesure du Technétium-99 dans les eaux environnementales
Etude du Nickel-63 dans les végétaux
Détection du Tallium-201, du Technétium-99m et de l'iode-131 dans des boues (station d'épuration)
Etude des radioéléments naturels (U, Th, Po, Pb) pour évaluer les débits des affluents d'un cours d'eau, les vitesses d'érosion des sols et pour réaliser des datations

Spectrométrie Nucléaire

Etude des éléments transactinides ($Z > 104$) :
Rutherfordium et Dubnium
Etude des propriétés physico-chimiques des actinides (Th, Pu, Cf,...)
Radioactivité exotique, émission de clusters lourds ^{14}C , ^{24}Ne
Détermination de schémas de niveaux nucléaires
Etude de structure nucléaire et de forme des noyaux

Thèmes d'éventuelles collaborations transfrontalières

Suive de la contamination en radionucléides dans les réserves naturelles du Mercantour et de l'Argentera
Application des méthodes radiochimiques à la gestion des eaux naturelles et à la géologie de surface
Etude comparative des pollutions en métaux lourds dans des zones portuaires
Radioactivité par émission de clusters
Etude d'éléments transactinides, propriétés physico-chimiques et structure nucléaire

Références

Deposition of long-lived radionuclides after the Chernobyl accident in the forestal massif of Boreon, G. Barci-Funel, J. Dalmaso, G. Ardisson, J. Radioanal. Nucl. Chem. 164 1992 157
One step ion exchange process for the radiochemical separation of americium, plutonium and neptunium in sediments, H. Michel, G. Barci-Funel, J. Dalmaso, G. Ardisson, J. Radioanal. Nucl. Chem, 240, 1999, 467
Use of uranium isotopes for the determination of river tributaries flow rates : case of the var and the vésubie, S. Rezzoug, G. Barci-Funel, J. Dalmaso, F. Fernex, H. Michel, G. Ardisson, J. Radioanal. Nucl. Chem 2001
Transuranic and fission product determination in soils and sediments from Alpine Wetland, Boreon (France), H. Michel, G. Barci-Funel, G. Ardisson, Radioprotection 2002
New measurement of exotic decay of ^{225}Ac by ^{14}C emission, A. Gugliemetti, R. Bonetti, G. Ardisson, V. Barci, T. Gilles, M. Hussonnois, JF. Le Du, and Al., European Journal of Physics 23 2002

**GROUPE D'ENSEIGNEMENT et de RECHERCHE en CHIMIE THÉRAPEUTIQUE
ORGANIQUE et PHYSIQUE (GERCTOP-UMR CNRS 6009)**

Directeur : Pr J. BARBE, *Membre de l'Académie de Pharmacie*

Secrétariat

Laboratoire de Chimie Minérale, Structurale et Thérapeutique

Faculté de Pharmacie

27 Bvd Jean Moulin

13385 Marseille Cedex5

tél : 04 91 83 55 18

fax : 04 91 83 56 30

courriel : gerctop@pharmacie.univ-mrs.fr

Permanents : 1 PU + 3 MCU + 2 CR CNRS

Mots-clés :

Chimiothérapie – Synthèse organique – modélisation moléculaire - Cancer – Enterobactéries
– Protozoaires – RSA – QSAR – Réversion de la résistance

Axes de recherche

1) Synthèse et étude structurale de chimiosensibilisateurs :

- chloroquino-résistance (Ch. Santelli-Rouvier)
- résistance aux antibiotiques (A. Mahamoud)

2) Modélisation des interactions ligands-sites et QSAR (P. Brouant ; J.P. Reboul)

3) Étude physico-chimique et biophysique des mécanismes de transport à travers les membranes biologiques (M. Castaing)

Thème de Collaboration

Réversion de la résistance cellulaire (COST B16)

Publications significatives

A. HEVER, C. SANTELLI-ROUVIER, P. BROUANT, S. EL KHYARI, J. MOLNAR, Y. BARRA, and J. BARBE. *Effect of new thioacridine derivatives on P-gp function and on mdr1 gene expression* Anticancer Res., 1998, **18**, 3053-3058

S. BONSE, Ch. SANTELLI-ROUVIER, J. BARBE and R. L. KRAUTH-SIEGEL. *Inhibition of Trypanosoma cruzi trypanothione reductase by acridines : kinetic studies and structure-activity relationships*, J. Med. Chem., 1999, **42**, 5448-5454

M. CASTAING, P. BROUANT, A. LOISEAU, Ch. SANTELLI-ROUVIER, M. SANTELLI, S. ALIBERT-FRANCO, A. MAHAMOUD and J. BARBE. *Membrane permeation by multidrug-resistance-modulators and non-modulators : effects of hydrophobicity and electric charge* J. Pharm. Pharmacol., 2000, **52**, 289-296

J. CHEVALIER, S. ATIFI, A. MAHAMOUD, A. EYRAUD, J. BARBE and J.M. PAGES. *New pyridoquinoline derivatives as potential inhibitors of the fluoroquinolone efflux pump in E. aerogenes resistant strains*, J. Med. Chem., 2001, **44**, 4023-4026

FICHE « AXES DE RECHERCHE »

Laboratoire (nom et adresse) :

Laboratorio di Chimica delle Superfici e Catalisi Industriale

Dip. to di Ingegneria Chimica e di Processo

Facoltà di Ingegneria

Università di Genova

P.le Kennedy 1

16129 GENOVA (Italie)

Directeur : prof. Guido Busca (e-mail: Guido.Busca@unige.it)

Nombre de permanents : 3

Mots clés :

Catalysis, Oxidative catalysis, Environmental Catalysis, Surface Characterization, IR studies, Ceramics materials, Zeolite materials

Axes de recherche développés et noms des responsables des diverses thématiques :

Metal oxides and oxidative catalysis (dr. Carlo Resini, ing. Marta Panizza)

VOCs catalytic abatement (Ph.D. Elisabetta Finocchio, ing. Chiara Pistarino)

Zeolite catalysts (dr. Maria Bevilacqua, dr. Tania Montanari)

DeNOx processes (prof. Gianguido Ramis)

Thèmes d'éventuelles collaborations transfrontalières :

Oxidation and acidic catalysts/ceramic materials preparation and characterization.

Références d'articles récents en relation avec ces thèmes (5 maximum) :

C.Resini, M.Panizza, L.Arrighi, S. Sechi, G.Busca, R.Miglio and S.Rossini.
"A Study of the Reaction Pathway upon Propane Oxidation over V-K/Al₂O₃ Catalysts"
Chemical Engineering Journal, in press

E. Finocchio, C. Pistarino, S. Dellepiane, B. Serra, S. Braggio, M. Baldi and G. Busca
"Studies on the catalytic dechlorination and abatement of chlorided VOC: the cases of 2-chloropropane, 1,2-dichloropropane and trichloroethylene"; **Catalysis Today**, in press

E.Finocchio and G.Busca
"Characterization and hydrocarbons oxidation activity of coprecipitated mixed oxides Mn₃O₄/Al₂O₃"; **Catalysis Today**, 70 (2001) 213

T. Armaroli, M. Bevilacqua, M. Trombetta, A. Gutiérrez Alejandre, J. Ramirez and G. Busca
"A Study of the adsorption of aromatic hydrocarbons and 2,6-lutidine on H-FER and H-ZSM5 Zeolites"; **Applied Catalysis A General**, 220, 181-190 (2001)

M.A. Larrubia, G. Ramis and G. Busca
"An FT-IR study of the adsorption and oxidation of N-containing compounds over Fe₂O₃-TiO₂ SCR catalysts"; **Applied Catalysis B Environmental**, 30, 101-110 (2001)

M. Daturi, E. Finocchio, C. Binet, J.C. Lavalley, F. Fally, V. Perrichon, H. Vidal, N. Hickey and J. Kašpar;"Reduction of high surface area CeO₂-ZrO₂ mixed oxides"; **J.Phys. Chem. B**, 104 (2000) 9186

FICHE « AXES DE RECHERCHE »

destinée à promouvoir les discussions et les éventuelles coopérations entre équipes

Laboratoire (nom et adresse) : Elettrochimica. Corrosione e protezione dei materiali metallici, Dipartimento di Ingegneria Chimica, Università di Genova, P.le JF Kennedy 1, 16129 Genova

Directeur : Prof. Giacomo Cerisola

Nombre de permanents : 4

Mots clés : Environmental electrochemistry, Corrosion, Organic coatings, Solid oxide fuel cell.

Axes de recherche développés et noms des responsables des diverses thématiques :

Environmental electrochemistry, Corrosion, Organic coatings, Solid oxide fuel cell (Prof. G. Cerisola)

Thèmes d'éventuelles collaborations transfrontalières :

Treatment and energetic valorisation of agricultural, alimentary and forestall biomass (e.g. olive oil wastewater)

Références d'articles récents en relation avec ces thèmes (5 maximum) :

1. M. Panizza, C. Bocca, G. Cerisola: "Electrochemical treatment of wastewater containing poliaromatic organic pollutants". *Water Research* 34 (2000) 2601-2605.
2. M.A. Rodrigo, P.A. Michaud, I.Duo, M. Panizza, G. Cerisola, Ch. Comninellis "Oxidation of 4-Chlorophenol at Boron-Doped Diamond electrodes for Wastewater Treatment". *Journal of Electrochemical Society* 148 (2001) D60-D64.
3. M. Panizza, P. A. Michaud, G. Cerisola, Ch. Comninellis. "Electrochemical treatment of wastewaters containing organic pollutants on boron-doped diamond electrodes. Prediction of specific energy consumption and required electrode area". *Electrochemistry Communications* 3 (2001) 336-339.
4. M. Panizza, P. A. Michaud, G. Cerisola, Ch. Comninellis, "The Anodic Oxidation of 2-Naphthol at Boron-Doped Diamond electrodes", *Journal of Electroanalytical Chemistry* 507 (2001) 206-214.
5. M. Panizza, G. Cerisola: "Removal of organic pollutants from industrial wastewater by electrogenerated Fenton's reagent". *Water Research* 35 (2001) 3987-3992.

FICHE « AXES DE RECHERCHE »

Laboratoire (nom et adresse) : Metal and Alloy Chemistry

Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale

Università di Genova, Via Dodecaneso 31

16146 Genova (Italy)

Directeur : Prof. STEFANO DELFINO

Nombre de permanents :

1. BORZONE GABRIELLA
2. CACCIAMANI GABRIELE
3. CARDINALE ANNA MARIA
4. DELFINO STEFANO
5. GIOVANNINI MAURO
6. MACCIO' DANIELE
7. MARAZZA RINALDO
8. MAZZONE DONATA
9. PARODI NADIA
10. RIANI PAOLA
11. ROSSI DANIELA
12. ZANICCHI GILDA

Mots clés : INTERMETALLIC COMPOUNDS – ALLOY THERMODYNAMICS – ALLOY CRYSTALLOCHEMISTRY – ALLOY PHASE DIAGRAMS – RARE EARTH ALLOYS – PHYSICAL PROPERTIES OF ALLOYS

Axes de recherche développés et noms des responsables des diverses thématiques :

Phase Equilibria in Binary and Complex Metal Systems (responsible: R.Marazza, A.Saccone)

Alloy Thermodynamics (responsible: G.Borzzone)

Crystallochemistry of Intermetallic Compounds (responsible: R. Marazza)

Thermodynamic Optimization of Alloys (responsible: G. Cacciamani)

Physical Properties of Alloys (responsible: G.Borzzone, M.Giovannini, A.Saccone)

Thèmes d'éventuelles collaborations transfrontalières :

Alloy Thermodynamics, Phase Equilibria in Binary and Complex Metal Systems, Physical Properties of Alloys, Thermodynamic Optimization of Alloys

Références d'articles récents en relation avec ces thèmes (5 maximum) :

1. G. Borzone, N. Parodi, R. Raggio, R. Ferro;

Thermodynamic investigation of samarium-nickel alloys;

J. of Alloys and Compounds 317-318 (2001) 532-536.

2. A.Saccone, D. Macciò, S. Delfino, F.H. Hayes, R. Ferro;

Mg-Ce alloys. Experimental investigation by Smith thermal analysis;

J. Therm. Anal. Cal. 66 (2001) 47-57

3. G. Zanicchi, D. Mazzone, P. Riani, R. Marazza, R. Ferro;

The isothermal section at 400°C of the Yb-Ag-Sn ternary system;

J. of Alloys and Compounds 317-318 (2001) 513-520.

4. A.Bianconi, D. Di Castro, S. Agrestini, G. Campi, N.L. Saini, A. Saccone, S. De Negri, M. Giovannini;

A superconductor made by a metal heterostructure at the atomic limit tuned at the shape resonance: MgB₂;

J. Phys.: Condens. Matter 13 (2001) 7383-7390.

5. G.Cacciamani, R.Ferro, I.Ansara, N.Dupin

Thermodynamic modelling of the Co-Ti system

Intermetallics 8 (2000) 213

FICHE « AXES DE RECHERCHE »

Laboratoire (nom et adresse):

Laboratorio di Chimica Bioinorganica
Dipartimento di Chimica IFM
Università di Torino
Via Giuria 7 – 10125 Torino (Italia)
Tel. 0039-011-6707516 o 6797835
Tel. 0039-011-6707835

Directeur : Prof. Rosa Pia Ferrari

Nombre de permanents : 3

Prof. Rosa Pia Ferrari
Elena Ghibaudi, PhD
Enzo Laurenti, PhD

Mots clés:

Peroxidases, EPR spectroscopy, enzymatic catalysis, oxidative stress, bioinorganic chemistry

Axes de recherche développés et noms des responsables des diverses thématiques :

- structure-function correlations in native and recombinant metalloproteins with paramagnetic metal sites through the concerted use of EPR and UV-Visible spectroscopy (R.P. Ferrari)
- structural characterisation of synthetic models of protein metal-sites by means of EPR and UV-Visible spectroscopy (R.P.Ferrari)
- investigations on the application of HRP (horseradish peroxidase) in the oxidative degradation of substituted phenols as a tool for environmental detoxification (E. Ghibaudi)
- studies on the influence of organic solvents on the functional and structural properties of HRP to be used in amperometric biosensors (E. Laurenti)
- investigations on the catalytic mechanism of lactoperoxidase and myeloperoxidase and characterisation of their reaction intermediates (E. Ghibaudi)
- studies on the antioxidant properties of wines (in collaboration with the Faculty of Agricultural studies) (E. Laurenti)
- EPR studies on the interactions of drug-carrier peptides with cellular membranes and their models (E. Ghibaudi)

Thèmes d'éventuelles collaborations transfrontalières :

- structural characterisation of enzymatic active sites and their models, by EPR spectroscopy
- applications of enzymatic catalysis in environmental detoxification

Références d'articles récents en relation avec ces thèmes (5 maximum) :

- 1) R.P.Ferrari, S.Traversa, L.De Gioia, P.C.Fantucci, G.Suriano and E.M.Ghibaudi
Catechol(amine)s as probes of lactoperoxidase active site structure: spectroscopic and modelling studies
J. Biol.Inorg.Chem., 4, 12-20 (1999)
- 2) R. Santucci, E. Laurenti, F. Sinibaldi, R.P. Ferrari
Effect of dimethyl sulfoxide on the structure and the functional properties of horseradish peroxidase as observed by spectroscopy and cyclic voltammetry
Biochim. Biophys. Acta, in press (2002)
- 3) R.P. Ferrari, E. Laurenti, F. Trotta
Oxidative 4-dechlorination of 2,4,6-trichlorophenol catalyzed by horseradish peroxidase
J. Biol. Inorg. Chem. 4, 232-237 (1999)
- 4) E.M. Ghibaudi, E. Laurenti, P. Beltramo, R.P. Ferrari
Can estrogenic radicals, generated by lactoperoxidase, be involved in the molecular mechanism of breast carcinogenesis?
Redox Report 5, 229-235 (2000)

- 5) S.M. Wolf, R.P. Ferrari, S. Traversa, K. Biemann
Determination of the carbohydrate composition and disulfide bond linkages of bovine lactoperoxidase by mass spectrometry
J. Mass. Spectrom., 35, 210-217 (2000)

FICHE « AXES DE RECHERCHE »

destinée à promouvoir les discussions et les éventuelles coopérations entre équipes

Laboratoire : « Chimie des Matériaux Organiques et Métalliques » (C.M.O.M.)
UFR Faculté des Sciences – Université de Nice-Sophia Antipolis
Parc Valrose – 06108 Nice Cedex 2 - France

Directeur : Professeur Serge GERIBALDI (tel +33 4 92 07 61 55, fax +33 4 92 07 61 56 ; email : geribald@unice.fr)

Nombre de permanents : 14

Mots clés : analyse, calorimétrie, catalyse, chimie du soufre, composés organiques volatils (VOC), conducteurs organiques, cristaux liquides, dendrimère, environnement, synthèse organique, colloïdes, macromolécule, macromolécule soufrée, matériaux organiques, matériaux métalliques, molécule fluorée, oligomères, polymère, rhéologie, spectrométrie de masse, surfactant, synthèse organique, synthèse inorganique, systèmes moléculaires organisés tensioactifs, thermocinétique, traitement de surface.

Axes de recherche développés et noms des responsables des diverses thématiques :

- 1- Matériaux et composites colloïdaux ordonnés: synthèse et caractérisation de micro et nano - composites colloïdaux pour obtenir des matériaux dits adaptatifs dont les propriétés sont modulables. Etudes des interactions surfaces métalliques / polymères (Prof. A.-M. Chaze, tel + 33 4 92 07 65 09, e-mail : chaze@unice.fr).
- 2- Analyse environnementale, Spectrométrie de masse fondamentale et appliquée (Prof. J.-F. Gal, tel : +33 4 92 07 61 10, e-mail : gal@unice.fr).
- 3- Préparation de synthons organiques actifs ou bioactifs (molécule a faible masse ou polymère) pour la modification de l'extrême surface de substrat solide ou liquide (Prof. S. Geribaldi, tel + 33 4 92 07 61 12, e-mail geribald@unice.fr ; ou Dr. F. Guittard, tel +33 4 92 07 61 59, e-mail : guittard@unice.fr).
- 4- Synthèse organique - orientation vers de nouveaux matériaux, dendrimères et chimie supramoléculaire (Prof. M. Gingras, tel + 33 4 92 07 65 78, e-mail : gingras@unice.fr).
- 5- Méthodes thermocinétiques pour l'étude des réactions complexes Analyse thermique et rhéologie des polymères (Prof. N. Sbirrazzuoli, tel +33 4 92 07 61 79, e-mail : sbirrazz@unice.fr)

Thèmes d'éventuelles collaborations transfrontalières :

- 1- Greffage sur des micro ou nanoparticules. Stabilisation de systèmes colloïdaux.
- 2- Analyse de l'air (VOC, métaux ...); Acidité et basicité en phase gazeuse.
- 3- L'expertise s'applique principalement dans l'élaboration d'édifices moléculaires (ou supramoléculaires) organisés tels que cristaux liquides ou surfactants.
- 4- Chimie organique de synthèse – réactifs - matériaux organiques, dendrimères, hélicènes, chimie du soufre.
- 5- Etudes thermocinétiques de réactions complexes, analyse thermique et rhéologie de polymères.

Références d'articles récents en relation avec ces thèmes (5 maximum) :

- 1- Characterization of finishing on polyamide fibres. O. Biganska, E. Darque-Ceretti, F. Giulieri, R. Combarieu, *Surf. Interface Anal.* 2001; **31**, 847-855.
- 2- Using Thermogravimetry for Weight-Loss Monitoring of Permeation Tubes Used for Generation of Trace Concentration Gas Standards. P.-C. Maria, J.-F. Gal, M. Balza, E. Péré-Trépat, S. Tumbiolo, J.-M. Couret, *Anal. Chem.* 2002, **74**, 305-307.
- 3- Molecular Design in Highly Fluorinated Series for Organic and Inorganic Materials. F. Guittard, S. Gèribaldi, *Recent Res. Devel. Organic Chem.*, 1999, **3**, 423-434.
- 4- Synthesis of p-Phenylene Sulfide Molecular Asterisks. M. Gingras, A. Pinchart, C. Dallaire, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1998, **37**, 3149-3151.
- 5- Kinetic methods to study isothermal and nonisothermal epoxy-anhydride cure. S. Vyazovkin, N. Sbirrazzuoli, *Macromol. Chem. Phys.*, 1999, **200**, 2294-2303.

FICHE « AXES DE RECHERCHE »

Laboratoire : Chimie et Matériaux Organiques, Modélisation
Faculté des Sciences de Luminy – 13288 Marseille Cedex

Directeur : Robert GUGLIELMETTI, Professeur

Nombre de permanents : 8

Mots clés : Chimie hétérocyclique - Synthèses multi-étapes - Photochromes organiques – Photochimie - Caractérisation

Axes de recherche développés et noms des responsables des diverses thématiques :

AXE I : Synthèse hétérocyclique propriétés physico-chimiques : Pr A. SAMAT ; Pr. R. GUGLIELMETTI

AXE II : Modélisation moléculaire : Dr. G. PEPE – DR CNRS

Thèmes d'éventuelles collaborations transfrontalières :

Synthèse hétérocyclique propriétés physico-chimiques

Références d'articles récents en relation avec ces thèmes (5 maximum)

- A. Samat, V. Lokshin, K. Chamontin, D. Levi, G. Pepe, R. Guglielmetti, **Tetrahedron**, 2001, 57, 7344-7359.
- A. Heyndrickx, A. Samat, R. Guglielmetti, **Synthesis**, 2002, 2, 213-216.
- F. Ortica, D. Levi, R. Guglielmetti, U. Maffucato, G. Favaro, **J. Photochem. Photobiol. Chem**, 2001, 138, 123-128.
- K. Chamontin V. Lokshin, V. Rossoly, A. Samat, R. Guglielmetti, **Tetrahedron**, 1999, 55, 5821-5830.
- M. Frigoli, C. Moustou, A. Samat, R. Guglielmetti, **Helv. Chim. Acta**, 2000, 83, 3043-3052.

FICHE « AXES DE RECHERCHE »

CNRS - UMR 6171 – Systèmes Chimiques Complexes
Matières Organiques Récentes et Fossiles dans l'Environnement
Université d'AIX-MARSEILLE III Centre de St Jérôme / **Service 561**
Avenue Escadrille Normandie-Niémen, 13397 MARSEILLE Cedex 20
Tél : (33) 04 91 28 83 16 - Fax : (33) 04 91 63 65 09
e-mail : jacky.kister@univ.u-3mrs.fr

Directeur : Jacky Kister- Directeur de recherche CNRS

Nombre de permanents : 28 + 20 thèses en cours

Mots clés :

Formulation-Qualité- Environnement
Systèmes Chimiques Complexes- Systèmes Moléculaires Organisés
Galénique, Cosmétologie, Pétroles et dérivés (bitumes huiles), Peintures encres adhésifs, agroalimentaire et polymères
Vieillessement, Pollution, simulation in situ, in vitro
Chimie analytique, Microscopie IRTF, Fluorescence UV, CG SM, CG-IRTF, HPLC.....
Imagerie et cellule de vieillissement, Modélisation
Thermodynamique, études des phénomènes aux interfaces, émulsion tensioactifs
Méthodologie de la Recherche Expérimentale, chimiométrie, qualitométrie, scientométrie

Axes de recherche développés et noms des responsables des diverses thématiques :

AXE I : Pollution: détection, identification, dosage, origine et évolution des polluants .Coordinateur Prof. G. Mille

AXE II : Vieillessement des Systèmes Chimiques Complexes et des Systèmes Moléculaires Organisés:(oxydation naturelle ou simulée, photolyse, radiolyse)
Coordinateur Dr J. Kister

AXE III : Méthodologie de la Recherche Expérimentale, Technométrie et Chimiométrie, Qualitométrie, Scientométrie et Information Scientifique et Technique.
Coordinateur Prof R. Phan Tan Luu

Thèmes d'éventuelles collaborations transfrontalières :

DOMAINES DE COMPETENCES :

Formulation Qualité Environnement
Simulation et mesure des phénomènes de vieillissement et corrélations avec les propriétés rhéologiques
Détection de polluants, biodégradation

SECTEURS D'APPLICATIONS :

Chimie, Environnement,
Pétrochimie , Polymères – Huiles - Bitumes
Agroalimentaire,
Galénique et cosmétologie

Références d'articles récents en relation avec ces thèmes (5 maximum)

L.M.M. LOUCHE, F. LURO, E.M. GAYDOU, J.-C. LESAGE.

Phlorin Screening in Various Citrus Species and Varieties.
J. Agric. Food Chem., 2000, 48(10), 4728-4733.

**P. DOUMENQ, E. ARIES, L. ASIA, M. ACQUAVIVA, J. ARTAUD,
M. GILEWICZ, G. MILLE et J.C. BERTRAND :**

Influence of n-alkanes and petroleum on fatty acid composition of a hydrocarbonoclastic bacteria : Marinobacter hydrocarbonoclasticus strain 617.
Chemosphere, 2001, 44, 519-528.

J. LAMONTAGNE, F. DURRIEU, J.-P. PLANCHE, V. MOUILLET and J. KISTER

Direct and continuous methodological approach to study the ageing of fossil organic material by infrared microspectrometry imaging : Application to polymer modified bitumen.
Analytica Chimica Acta, 2001,(444), 241-250.

S. CHABANE, I. POULIQUEN-SONAGLIA and J. RAFFI

Detection of irradiated spices by different physical techniques
Can. J. Physiol. Pharmacol., 2001, 79 (2), 103-108.

M. ANTONI and A. STEINCHEN

Numerical Approach to Life Time and Phase Separation in a Liquid-Liquid Model Emulsion
Euro. J.Phys. IV 2001, 11, 281-288

Présentation détaillée de l'UMR

Orientations de l'UMR 6171

Les orientations scientifiques du laboratoire permettent d'aborder des domaines à fort potentiel industriel et stratégique comme la pollution des eaux, des sols et des sédiments, comme le stockage des déchets ultimes et la destruction des polluants organiques et le vieillissement de produits industriels comme les bitumes et les huiles. On retrouve au coeur de ces thèmes de la matière organique récente et fossile, la notion de vieillissement naturel, provoqué ou accéléré par biodégradation, oxydation thermique, photooxydation et photolyse, radiolyse.... Si les mécanismes sont différents, les outils et les méthodologies sont proches.

Les choix stratégiques de chaque équipe peuvent être différents; méthodes séparatives ou globales, techniques microscopiques, thermodynamiques ou statistiques. Ils s'appuient tous sur un fort partenariat industriel qui apporte l'échelle de l'observation sur site, de la simulation en laboratoire d'application, de la validation de l'échantillonnage, de la préoccupation constante des relations structure - réactivité (au sens rhéologique) et de la notion de norme et de coût liée aux contraintes juridiques et concurrentielles.

On retrouve naturellement derrière nos préoccupations comme celles des industriels, des analyses en terme de **formulation et de qualité** qui expliquent le développement du laboratoire.

Aussi le laboratoire regroupe deux aspects importants qui caractérisent son organigramme, un aspect ou le coeur des préoccupations est la thématique Matière Organique et un autre qui est plus spécialisé outil : comme la méthodologie (technométrie), le développement d'outils statistiques (chimométrie), l'information scientifique et technique (scientométrie), la modélisation numérique, la thermodynamique et l'étude des interfaces solide/liquide et liquide/liquide. Ces deux aspects sont en forte imbrication mais cela n'exclue nullement de nombreuses collaborations extérieures permettant des développements dont les retombées reviennent très vite sur les thèmes principaux du laboratoire.

Les outils du laboratoire sont nombreux et très diversifiés et ils caractérisent l'interdisciplinarité du domaine. Les développements technologiques sont étroitement liés à l'évolution de cette science qui vise à mieux caractériser la réactivité de la matière organique, à modéliser son comportement pour intervenir sur la ligne naturelle d'évolution.

La matière organique va appartenir à deux grands concepts. Le plus large est celui de Système Chimique Complexe, le plus restrictif est celui de Système Moléculaire Organisé

Le concept clé des systèmes chimiques complexes (SCC) part de l'idée de base qu'un système possède un degré de complexité plus grand que ses parties. Un des problèmes alors est l'étude des équilibres internes de ces mélanges. Parmi les différents systèmes chimiques complexes, on peut distinguer les SCC naturels et des SCC d'origines artificielles ou encore des SCC biotiques et xénobiotiques.

Parmi ces SCC naturels on retrouve ceux qui par essence même sont d'origines naturelles comme les combustibles fossiles, issus d'une lente maturation de la matière organique originelle sous des conditions de température et de pression variables. Ils ont évolué, selon le site géographique sous différentes formes comme le charbon, les pétroles et gaz naturels, les schistes bitumineux : la **Matière Organique** en général.

Il existe d'autres systèmes chimiques complexes naturels comme les saveurs, les arômes, les lipides, les biopolysaccharides, phospholipides animaux et végétaux, dont la connaissance est aussi un élément clé de la ligne générale d'évolution organique.

A l'opposé des S. C. C. naturels, les S. C. C artificiels sont des mélanges complexes issus de procédés industriels ou de synthèses délicates des industries chimiques, de la chimie pharmaceutique, du génie génétique, de synthèses d'hétérocycles (arômes artificiels) ... Lorsque ces substances vont se retrouver dans l'environnement, selon la rémanence des constituants, selon les interactions avec le milieu et les micro-organismes, on pourra même parler de S. C. C. mixtes. On peut citer pour mémoire toute la série des pesticides organochlorés tels que le D. D. T. (75000 tonnes synthétisées en 1960), le lindane ou même les polychlorobiphényles ou pyralène, et les dérivés pétroliers résultant des apports anthropogéniques accidentels et chroniques qui, présents dans l'environnement parfois depuis plus de trente ans, modifient souvent certains écosystèmes de façon irréversible.

Le concept de **Système Moléculaire Organisé (SMO)** partie du concept SCC se distingue du concept général par la notion d'ordre et de continuum structural. c'est le concept de J. M. Lehn "assemblage de molécules par des liaisons faibles, tout comme les molécules sont des assemblages d'atomes avec des liaisons fortes."

les SMO présentent simultanément des caractéristiques propres aux solides et aux liquides. Comme dans un solide, l'architecture est bien définie et permanente, mais les molécules s'y déplacent constamment comme dans un fluide.

La caractéristique complémentaire des SMO est l'extrême sensibilité aux variations du milieu. Une sensibilité due à la fragilité de leurs liaisons faibles. Un changement minime des conditions d'environnement (température, pression, concentration d'un composant) peut modifier radicalement l'organisation et les propriétés des SMO. Enfin ces SMO ont la capacité de s'organiser spontanément, les molécules étant capables de se reconnaître. Dans ce cas, le rôle de la chimie est de chercher à **comprendre la complexité macroscopique à partir des propriétés moléculaires.**

De cette distinction entre SMO et SCC, il apparaît des approches scientifiques différentes liées à la notion de mélange ou de continuum. Les outils resteront les mêmes, la méthodologie d'étude pourra différer. **Ainsi la formulation devient un élément important pour optimiser la qualité du SMO ou du SCC, elle même définie par des normes d'utilisation industrielle.**

Les différents aspects de la recherche menée dans le laboratoire sont présentés selon **2 axes thématiques larges et 1 axe transversal** qui trouvent des applications sur les grands thèmes du laboratoire sans exclure de nombreuses relations extérieures institutionnelles et industrielles.

Ces aspects "recherche" sont directement liés aux aspects "enseignement" soit dans le cadre de filières finalisées (MST MVCF, GTME et DESS Qualité et Formulation), soit dans celui de la formation continue et apprentissage et dans le cadre d'expertises et de consulting, où l'on retrouve le coeur de l'équipe recherche dirigeante comme équipe pédagogique

Présentation des axes et des thèmes

AXES THEMATIQUES

AXE I : Pollution: détection, identification, dosage, origine et évolution des polluants.

Coordinateur **Prof. G. Mille**

M. J. Artaud Professeur

M. P. Doumenq Maître de Conférences

M. J.D. Fourneron Chargé de Recherche CNRS

Melle J. Molinet Maître de conférences

Thème 1 : Identification, origine, nature et évolution des hydrocarbures biotiques et anthropiques dans le milieu marin, (biodégradation et photooxydation),

- dans les systèmes extrêmes, (mangroves, milieux hypersalés, milieux anaérobies...

- en simulation "in situ" et "in vitro"

Thème 2 : Acides gras et marqueurs biogéochimiques.

- composition lipiques des bactéries

- recherche de marqueurs lipidiques spécifiques

- effets des polluants sur la composition lipidiques des bactéries

Thème 3 : Détection et dosage de la pollution organique
par tests immuno-enzymatiques

AXE II : Vieillissement des Systèmes Chimiques Complexes et des Systèmes Moléculaires Organisés:

(oxydation naturelle ou simulée, photolyse, radiolyse)

Coordinateur **Dr J. Kister**

Groupe vieillissement :

M. J. Kister Directeur de recherches CNRS

M. H. Bitar Maître de conférences

Melle L. Douifi ATER 2000/2001 et 2001/2002.

Melle Y Le Dreau Maître de conférences

M. J. Raffi Chercheur CEA détaché à l'UMR

Me C. Rebufa Maître de conférences

Thème 4 : Vieillissement des SMO et SCC en relation avec les utilisations industrielles. (bitumes, bitumes polymères, bitumes émulsion, asphaltènes/maltènes, rejets industriels) . Les applications potentielles sont les bitumes routiers, les bitumes, d'enrobage de déchets ultimes, les bitumes d'étanchéité, les polymères et les procédés d'assainissement des effluents liquides industriels.

Thème 5 : Etude des équilibres internes des SCC et SMO et des perturbations induites par le vieillissement (visualisation, identification et compréhension des phénomènes et étude des mécanismes responsables):

- par microscopie IRTF et microscopie de fluorescence UV.
- par imagerie IR et de Fluorescence UV.
- par simulation en cellule IR ou UV des processus industriels ou naturels.
- par RPE et Thermoluminescence.

Thème 6 : Mise au point d'outils et de méthodologies analytiques et statistiques en vue de la mesure, de la compréhension et de la limitation des phénomènes de vieillissement.

l'objectif est l'optimisation industrielle de la formulation des bitumes soit à partir de bruts adaptés, soit à partir de mélanges de bruts, soit par des adjuvants spécifiques (antioxydants, polymères), soit par des techniques de mise en oeuvre (bitumes émulsion). Les outils statistiques de la chimométrie sont développés pour optimiser le choix des SMO en fonction du type d'utilisation à partir de données structurales (IRTF et Fluorescence UV) avec ou sans les données rhéologiques correspondantes. Un aspect prédictif de la réactivité de ces SMO peut être développé à partir de ces données structurales . Les outils et méthodologies développés sont transférés dans des domaines très diversifiés comme la cosmétologie, la galénique ou l'agroalimentaire.

Un autre aspect est la mise au point de systèmes de caractérisation des effluents industriels, en ligne, avant et après les unités d'assainissement.

Groupe modélisation / formulation :

M. B. Waegell Professeur Emérite

Melle V. Lazzeri Maître de conférences,
responsable du DESS Formulation

Thème 7 : Macromolécules, modélisation et formulation.

Simulation numérique de la structure moléculaire de matériaux organiques et corrélation structure/propriétés (QSPR).

Transposition des problèmes macroscopiques qui se présentent dans le domaine de la physicochimie (mélange, SCC, SMO, émulsion) ou des matériaux organiques, en problèmes de chimie moléculaire et supramoléculaire (et vice et versa).

Groupe Produits naturels et systèmes moléculaires bioactifs :

M. E. Gaydou Professeur

Melle I. Bombarda Maître de conférences

M. J.C. Wallet Maître de conférences

Thème 8 : Extraction, synthèse et caractérisation de produits naturels dans le domaine des lipides, des huiles essentielles et des flavonoides et caroténoïdes (étude de métabolites lipidiques d'éponges et de Gorgones et de marqueurs phénoliques et flavonoidiques).

Thème 9 : Valorisation des biomolécules et des produits

Groupe Thermodynamique et Modélisation des milieux complexes hors équilibre :

Me A Sanfeld-Steinchen Professeur

M M. Antoni Maître de conférences

Thème 10 : Etude de la dynamique des processus aux interfaces liquide-liquide et liquide -solide

Thème 11 : Réaction de surface et réaction de volume : applications en environnement

AXE TRANSVERSAL

AXE III : Méthodologie de la Recherche Expérimentale, Technométrie et Chimiométrie, Qualitométrie, Scientométrie et Information Scientifique et Technique.

Coordinateur **Prof R. Phan Tan Luu**

Groupe Méthodologie et chimiométrie :

M R. Phan Tan Luu Professeur

Melle M. Sergent Maître de conférences

Thème 12 : Méthodologie de la Recherche Expérimentale

Les activités de cette thématique appartiennent au domaine de la technométrie (applications des mathématiques, des statistiques et de l'informatique au traitement des informations). Afin de distinguer cette approche originale de celle de l'analyse de données ou des plans d'expériences plus statistiques, il est préféré la désigner par Méthodologie de la Recherche Expérimentale (MRE). Elle a pour but de permettre d'optimiser l'efficacité de la recherche expérimentale. Pour ce faire, elle propose des stratégies expérimentales qui permettent, en un nombre réduit d'expériences ou de simulations, d'étudier l'influence d'un grand nombre de paramètres qui régissent les systèmes chimiques complexes. Les applications de cette méthodologie sont nombreuses et dans des domaines très diversifiés comme la chimie organique, l'étude des relations structure-réactivité, les biotechnologies, le domaine des peintures et vernis, la cosmétologie, la biochimie, l'agroalimentaire, les géosciences ...

Thème 13 : Chimiométrie et analyse de données

en développement des outils analytiques et visant des corrélations structure-réactivité en relation avec les propriétés industrielles.

Groupe Qualité :

Mme. I. Pouliquen Professeur responsable des DESS qualité

M. F. Burger ATER 2000/2001

Melle I. Blain ATER 2001/2002

Thème 14 : Analyse qualité

La ligne directrice est la mise au point de méthodes d'analyse ayant un objectif appliqué en tenant compte des données de la qualité, en passant par la validation, l'évaluation et l'optimisation de ces méthodes d'analyse.(normes ISO)

- analyse de produits irradiés par l'apport de nouvelles techniques comme la microextraction en phase solide et l'électrophorèse capillaire
- étude de produits de type oléorésines

Groupe Stratégie et Sciences de l'information

M. J. Kister Directeur de Recherches CNRS

Thème 15 : Scientométrie et Information Scientifiques et Techniques.

Ces outils sont appliqués aux thématiques de l'axe 2 en collaboration avec le CRRM et visent à la mise en place d'observatoires scientifiques techniques et technologiques sur les thèmes, les outils et les communautés scientifiques concernés. Des outils de gestion de la connaissance sont spécifiquement mis au point

FICHE "AXES DE RECHERCHE"

Laboratoire : L2MP (-MMI)

Matériaux et Microélectronique de Provence –L2MP,
Groupe Matériaux Multiphasés & Interfaces-MMI,
UMR CNRS 61 37,
Université de Toulon et du Var (UTV)
BP 132 83 957 LA GARDE -F

Directeur :

Michel Lanoo pour l'ensemble de l'UMR
Responsable local pour l'UTV (Toulon) : J.R. Gavarrri
e-mail : gavarrri.jr @ univ-tln.fr

Nombre de Permanents :

- 145 membres dont 75 enseignants - chercheurs au total dans le L2MP (Marseille et Toulon)
- 30 membres dont 16 enseignants - chercheurs à l'UTV (L2MP-MMI)

Mots clés :

Matériaux pour l'électronique, nanostructures, microélectronique
Groupe MMI : céramiques ferroélectriques, mémoires ferroélectriques, nanomatériaux pour capteurs, capteurs piézoélectriques, catalytiques, oxydes de vanadium et de cérium.
Microscopies électroniques, Rayons X, Spectroscopie d'impédance électrique, IRTF

Axes de recherche développés (UTV) :

Elaboration et caractérisation de poudres et couches minces à base d'oxydes.
Réactivité, percolation, conduction dans des systèmes isolant-métal (spectroscopie d'impédance électrique).
Transitions de phase, Propriétés électroniques, optiques.

- Transitions ferroélectriques : P. Saint-Grégoire
- Mémoires ferroélectriques à base de SBT : G. Nihoul
- Nanomatériaux et couches minces pour capteurs (exemple : cérimines dopées pour capteurs gaz, VO₂ thermochrome): J.R. Gavarrri

Thèmes d'éventuelles collaborations transfrontalières :

Conductivité ionique, percolation
Capteurs émetteurs pour la maîtrise de l'énergie
Capteurs gaz
Nanomatériaux et nano-composites
Mise en œuvre de projets européens sur les capteurs.

Articles récents :

G. CARROT, J.-C. VALMALETTE, C.J.G. PLUMMER, S.M. SHCOLZ, J. DUTTA, H. HOFMANN AND J.G. HILBORN

Gold nanoparticle synthesis in graft copolymer micelles,
Colloid Polym. Sc., vol. 276, pp 853-859 (1998)

F. GUINETON, L. SAUQUES, J.C. VALMALETTE, F. CROS, and J.R. GAVARRI

Comparative study between nanocrystalline powder and thin film of vanadium dioxide VO₂ : electrical and infrared properties

J. Phys. Chem. Solids, 62, 7, 1229-1238, 2001.

E. THOMMEREL, J.C. VALMALETTE, J. MUSSO, S. VILLAIN, J.R. GAVARRI, D. SPADA.

Relations between microstructure, electrical percolation and corrosion in metal – insulator composites.

Materials Science and Engineering A, 328, 1-2, pp. 68-80, 2002

S. VILLAIN, Ch. LEROUX, J. MUSSO, J.R. GAVARRI, A. KOPIA, M. KLIMCZAK, J. KUSINSKI

Nanoparticles and thin films of cerium dioxides: relations between elaboration process and microstructure.

Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials, accepted march 2002

BREVETS

M. LOMELLO-TAFIN, P. GALEZ, J.-L. JORDA AND J.-C. VALMALETTE

Obtention d'un catalyseur nanostructuré à base d'oxydes et de métaux nobles,

Brevet n°FR-98-08343 (1998)

E. THOMMEREL, J.C. VALMALETTE, J.R. GAVARRI, D. MARCHAIS, D. SPADA, G. NOLIBE

Système de Détection et d'Identification Electromagnétiques d'Objets par Excitation Acoustique".

N° 99-13 114 (1999). *International (US) patent*.

FICHE « AXES DE RECHERCHE »

Laboratoire (nom et adresse) :

Laboratoire de Chimie Bioorganique et des Systèmes Moléculaires Vectoriels.
Faculté des Sciences, 33, rue L. Pasteur
84000 AVIGNON

Directeur :

Professeur Bernard PUCCI

Nombre de permanents :

1 Professeur, 7 MC (2 HDR), 3 cadres techniques.

Mots clés :

Vectorisation, Ciblage Cellulaire, Télomères, Liposomes, Tensioactifs, Fluor, Anticancéreux, Spin Traps, Résines, Terpènes, Colorants.

Axes de recherche développés et noms des responsables des diverses thématiques :

- *Vectorisation d'agents anticancéreux et ciblage cellulaire par des structures moléculaires et télomères : applications aux agents antimotiques*

Responsable : Christine Contino-Pépin (MC).

- *Formation de structures supramoléculaires hydro ou fluorocarbonées adaptées à la vectorisation in vitro et in vivo de principes actifs, d'anticorps ou d'ADN. Vectorisation de pièges à radicaux libres par des structures amphiphiles*

Responsable : Ange Polidori (MC)

- *Synthèses de tensioactifs hydro, fluoro ou hydrofluorocarbonés utilisables pour l'isolement, le maintien en solution et/ou la cristallisation de protéines membranaires*

Responsable : Philippe Barthélémy (MC)

- *Préparation d'amphipols neutres et de structures macromoléculaires à application médicale et biomédicales.*

Responsable : Anne-Sylvie Fabiano (MC)

- *Analyses des résines, terpènes et colorants utilisés dans les icônes byzantines ou les encens.*

Responsable : Kathy Vieillescases.

Thèmes d'éventuelles collaborations transfrontalières :

- *Vectorisation et analyse biologique d'actifs, analyse de tensioactifs, de systèmes supramoléculaires, antioxydants, chimie des terpènes et de l'art.*

Références d'articles récents en relation avec ces thèmes (5 maximum) :

- C. Contino, M. Briot, J. Coulon, A. Polidori, R. Bonaly and B. Pucci. *Bioconjugate Chem.*(2000), 11, 461-468.

- O. Ouari, A. Polidori, F. Chalier, P. Tordo, B. Pucci. *J. Org. Chem.*, (1999), 64, 3554-3556.

- M. Wathier, A. Polidori, K. Ruiz, A.S. Fabiano et B. Pucci *New J. Chem* (2001), 25, 1588-1599

- Michel Wathier, Ange Polidori, Karine Ruiz, Anne-Sylvie Fabiano and Bernard Pucci. *Chem. Phys. Lipids* (2002), sous presse.

- Y. Chaudier, P. Barthelemy, B. Pucci *Tetrahedron Letters*(2001) 42, 3583-3585.

- Philippe Barthélémy, Valerie Tomao, Joseph Selb , Yann Chaudier and Bernard Pucci *Langmuir* (2002), sous presse

- P. Martin, P. Archier, C. Vieillescases, M.S. Pistre. *Chromatographia*, (2001) 53, 380-384.

We are a small group working in the *Dipartimento di Chimica Generale e Organica Applicata* of the *Università di Torino*:

Glauco Tonachini (professor, Organic Chemistry);

Giovanni Ghigo (dottore in Chimica, Ph. D., post-doctoral fellow);

Andrea Maranzana (dottore in Chimica, Ph. D. student at his 3rd year).

Our research field deals with reaction mechanisms. These are investigated by non-empirical quantum mechanical methods. To this purpose, the reaction energy hypersurface is studied, by determining structures and energies of reagents, intermediates, and products, as well as transition structures connecting them.

These are the active **research lines**:

- Tropospheric oxidative degradation of aromatic and aliphatic hydrocarbons.
- Mesolytic fragmentation of organic radical cations and radical anions.
- Oxidation reactions of $^1\Delta_g$ dioxygen with alkenes.
- Gas-phase reactions of Si and Ge-centered radicals and ions with small hydrocarbons (this is a collaboration with the General Chemistry group in our Department).

Some recent **publications** on these themes:

Benzene Oxidation in the Troposphere. A Theoretical Investigation on the Possible Competition of Three Postulated Reaction Channels

G. Ghigo, G. Tonachini

J. Am. Chem. Soc. **1998**, 120, 6753-6757.

From Benzene to Muconaldehyde: Theoretical Mechanistic Investigation on Some Tropospheric Oxidation Channels

G. Ghigo, G. Tonachini

J. Am. Chem. Soc. **1999**, 121, 8366-8372.

Ab Initio Theoretical Study of Mesolytic Dissociations in Methyl and Silylcyclopropenyl Radical Cations and Radical Anions

C. Carra, F. Fiussello, G. Tonachini

J. Org. Chem. **1999**, 64, 3867-3877.

Diradical and Peroxirane Pathways in the Reaction of $^1\Delta_g$ Dioxygen with Ethene and Methyl Vinyl Ether.

A Density Functional and Multi-Reference Perturbation Theory Study

A. Maranzana, G. Ghigo, G. Tonachini

J. Am. Chem. Soc. **2000**, 122, 1414-1423.

Experimental and Theoretical Study of the Formation of Germanium–Carbon Ion Species in Gaseous Germane / Ethene Mixtures.

P. Antoniotti, C. Canepa, L. Operti, A. Maranzana, R. Rabezzana, G. Tonachini, G. A. Vaglio

Organometallics **2001**, 20, 382-391.

FICHE <<AXES DE RECHERCHE>>

Laboratoire: Inorganic Chemistry

Dipartimento di Chimica Generale ed Organica Applicata

Università di Torino, Corso M. d'Azeglio 48

10125 Torino (Italy)

Directeur: Prof. Gian Angelo VAGLIO

Nombre de permanents:

1. Agostino Angelo
2. Antoniotti Paola
3. Benzi Paola
4. Bottizzo Elena
5. Castiglioni Mario
6. Michelin Lausarot Paola
7. Operti Lorenza
8. Rabazzana Roberto
9. Volpe Paolo

Mots clés: semiconductor materials - superconductor materials - gas phase ion chemistry - microwave synthesis

Axes de recherche développés et noms des responsables des diverses thématiques:

Radiolytical synthesis and characterization of Ge-C amorphous semiconductor films (responsible: P. Benzi)

Gas phase ion chemistry: experimental (responsibles: L. Operti, G.A. Vaglio)

Gas phase ion chemistry: theoretical calculations (responsible: P. Antoniotti)

MOD preparations of superconductors (responsible: P. Volpe)

Solid state syntheses by microwaves (responsible: M. Castiglioni)

Thèmes d'éventuelles collaborations transfrontalières:

Radiolytical synthesis and characterization of Ge-C amorphous semiconductor films, Gas phase ion chemistry

Références d'articles récents en relation avec ces thèmes:

1. Characterisation and Properties of Amorphous Nonstoichiometric $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ Compounds Obtained from X-Ray Radiolysis of Germane/Ethylene Mixtures - Benzi P., Castiglioni M., Volpe P. - *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 1235-1242
2. Experimental and theoretical study of the formation of germanium-carbon ion species in gaseous germane/ethene mixtures - Antoniotti P., Canepa C., Maranzana A., Operti L., Rabazzana R., Tonachini G., Vaglio G.A. - *Organometallics*, **2001**, 20, 382-391
3. Gas phase ion chemistry in the ternary $\text{SiH}_4\text{-C}_3\text{H}_6\text{-PH}_3$ system - Calderan S., Operti L., Rabazzana R., Vaglio G.A. - *J. Mass Spectrom.*, **2002**, 37, 155-161
4. A study of YBCO films grown on different substrates by MOD - Agostino A., Benzi P., Operti L., Rizzi N., Volpe P. - *Phylos. Mag. B*, **2000**, 80, 1105 – 1111
5. Incorporation of Eu^{3+} in SnO_2 induced by microwave treatments: characterization of the products by photoluminescence spectroscopy – Ajò D., Bottizzo E., Castiglioni M., Pozza G. - *Materials engineering*, **2001**, 12, 201-206

LINEE DI RICERCA

Laboratorio:

laboratorio di BIOANALITICA, Dipartimento di Chimica Analitica, Università degli Studi di Torino, V. Pietro Giuria 5, 10125 Torino (Italia)

Direttore:

Prof. A. Vanni

Numero dei componenti:

tre

Parole chiave:

fitofarmaci, fungicidi, anilinopirimidine, biodegradazione, metaboliti, tossicità.

Linee di ricerca sviluppate e nomi dei responsabili dei diversi argomenti:

- Fotodegradazione catalitica dei fungicidi anilinopirimidinici e formulazione delle relative cinetiche di degradazione;
- Identificazione dei metaboliti, formulazione delle cinetiche di formazione e proposta dei relativi pathways metabolici;
- Valutazione della tossicità dei prodotti di degradazione identificati.

Responsabili: A. Vanni, F. Fontana, L. Anfossi.

Collaborazioni : P. Nappi (Agenzia Regione Piemonte Protezione Ambiente) , M.Gennari – A. Cignetti (Dip.VA.PRA) , S.Gamalero (Dip. Farmacologia)

Temi di eventuali collaborazioni transfrontaliere:

- Valutazione sulle possibilità di trasformazioni biotiche ed abiotiche del principio attivo di fitofarmaci, in particolare di fungicidi anilinopirimidinici , in matrici reali, quali terreni e tessuti vegetali, in seguito a trattamenti agricoli
- Valutazione tossicologica dei possibili metaboliti.

Riferimenti di articoli collegati a questi temi:

- 1) A. Vanni, R. Gamberini, A. Calabria, V. Pellegrino, “ Determination of presence of fungicides by their common metabolite, 3,5-DCA, in compost”, Chemosphere 41/3, 1-7,2000.
- 2) A.Vanni, R. Gamberini, A. Calabria, P. Nappi, “Determination and identification of metabolites of the fungicides Iprodione and Procymidone in compost”, Chemosphere 41, 1431-1439, 2000.
- 3) A.Vanni, R. Gamberini, A. Calabria, P. Nappi, “Determination and identification of metabolites of the fungicides Vinclozolin and Chlozolate in compost”, Toxicological and Environmental Chemistry 00, 1-20, 2000.

- 4) A.Vanni, F. Fontana, R. Gamberini, A. Calabria and L. Anfossi, “ Determination prospect of dicarboximides fungicides and their metabolites’ residues in commercial compost”, Environmental Chemistry (Chemosphere), in press.
- 5) A.Vanni, M. Gennari, R. Gamberini, A. Cignetti, F. Fontana, T. Massa, “Degradation process of Procymidone in soil”, Chemosphere (in press).

L'Université franco-italienne :
un outil pour développer les collaborations scientifiques et académiques.

Professeur Michel DUCLOT

Université franco-italienne (UFI)

Maison des Langues et des Cultures - Domaine Universitaire

BP 25 F-38040 Grenoble Cedex 09

tel: +33/(0)4 76 82 77 16 /fax : +33/(0)4 76 82 77 17

Michel.Duclot@lepmi.inpg.fr

<http://www.universite-franco-italienne.org> , <http://www.universita-italo-francese.org> ,

L'Université Franco-Italienne (UFI), structure binationale sans "mur" a été créée lors du sommet intergouvernemental de Florence (octobre 1998) pour renforcer les collaborations universitaires entre les deux pays. Elle s'inscrit dans le cadre européen du développement des connaissances en favorisant l'harmonisation des diplômes par la mise en place du système 3, 5, 8. Elle couvre toutes les activités scientifiques et académiques dévolues aux universités et ce dans tous les champs disciplinaires : sciences exactes, sciences de la vie, nouvelles technologies, sciences humaines et sociales, littératures.

L'Italie est le second partenaire économique de la France, l'UFI est donc un outil essentiel pour renforcer cet aspect ainsi que pour affirmer un axe latin au sein de l'Europe multiculturelle.

Tous les établissements d'enseignement supérieur français et italiens **sont "membres de droit"** de l'UFI. L'ambition est de faire en sorte que le plus grand nombre de ces établissements deviennent **"membres actifs"** en développant des projets scientifiques et académiques communs. A ce titre les actions communes menées dans le cadre des sciences chimiques entre la Société Française de Chimie et la Société Italienne de Chimie doivent être exemplaires en utilisant les réformes mises en place dans les deux pays afin de faire "tache d'huile " au niveau européen.

OLEA et OLIUM: CULTURA, QUALITÀ, TIPICITÀ.

E.Tiscornia
Università degli Studi
Dipartimento di Chimica e Tecnologie Farmaceutiche ed Alimentari
Via Brigata Salerno
16147 Genova
Tel: +39 010 3532645
Fax: +39 010 3532684
e-mail: tiscornia@dictfa.unige.it

“Olea omnium plantarum prima” (J.M.Columella “De re rustica”)

C'è un legame misterioso tra l'uomo e l'olivo. La storia di questo albero è la nostra storia, la sua forma è forma umana: emozionale, libera. Nel suo tronco vive l'anima mediterranea da tempi remotissimi, quasi un luogo dello spirito per la nostra civiltà. Esso è simbolo di un'unità culturale che, al di là delle differenti espressioni individuali, unisce i popoli che sono affacciati sul Mediterraneo.

Albero all'origine allo stato selvatico (*“oleaster”*), l'olivo è stata la prima specie arborea ad essere resa domestica con selezioni e innesti e a diffondersi tra le popolazioni mediterranee. La provenienza dell'olivo in quella che doveva essere una delle regioni più vocate all'olivicoltura, la Liguria, non è certa, ma secondo alcuni studiosi è storicamente accreditato che già in epoca romana l'albero d'argento sarebbe giunto nel Ponente Ligure, nel periodo dell'arrivo nella Gallia Meridionale (Provenza) dei Greci di Focea, una colonia dell'Asia Minore, quando vennero dall'Oriente per fondare Massalia (Marsiglia) e si espansero fino alla zona del Var e oltre: dalla Francia del Sud al Ponente di Liguria il passo è breve. E' molto probabile che i primi elementi di meccanizzazione agricola siano apparsi per produrre l'olio dalle olive. Così, é per l'estrazione dell'olio che sono state inventate le prime presse ad albero, le prime macine verticali e, forse, le prime a vite. D'altro canto, nelle operazioni di trasformazione è stato conservato, attraverso i secoli, un certo numero di pratiche del tutto semplici che fanno ricorso unicamente a mezzi meccanici: si tratta di estrarre un prodotto che esiste allo stato naturale nel frutto (*“drupa”*), senza alcun processo chimico di trasformazione.

L'ottenimento di oli di oliva vergini destinati al consumo diretto ha storicamente urtato contro avversità climatiche e parassitarie che, insieme ai lenti e, a volte, impropri sistemi di preparazione, hanno condizionato le produzioni e ancor oggi determinano un degrado qualitativo del prodotto talora ai limiti della commestibilità ed oltre, per cui in passato l'obiettivo era “recuperare la maggiore quantità.

In sintonia e sincronizzazione con l'evoluzione concettuale polifattoriale di “alimento”, in questi ultimi tempi si é andata sempre più imponendo una visione articolata ed estensiva o globale della nozione di qualità di un olio di oliva vergine . in specie della

categoria di maggior pregio definita “vergine extra”. Infatti, l’accertamento della “qualità globale” di tale tipo di olio non può oggi prescindere necessariamente da una idonea valutazione di una serie di parametri chimico-bromatologici, psico-sensoriali, bio-nutrizionali ed igienico-sanitari, preposti, nel loro insieme, a fornire un quadro analitico correlato ad una corretta gestione delle diverse operazioni di produzione dell’olio, del suo stato di conservazione e della sua salubrità. Accertamento, perciò, “dinamico” che passa dalla verifica dei requisiti rispondenti alle norme di legge, all’individuazione di nuovi parametri di valutazione, fondati sullo sviluppo delle più avanzate metodologie analitiche e su sempre nuovi indirizzi di ricerca.

A queste linee evolutive della definizione di “qualità globale” di un olio di oliva “extra vergine”, in tempi recenti è andata sovrapponendosi la definizione concettuale di “tipicità”, intesa come rispondenza dell’olio a peculiari caratteristiche di origine, legate intimamente alla matrice genetica interagenti con specifiche condizioni geopedoclimatiche, all’influenza di appropriate pratiche agronomo-colturali e ad adeguati sistemi di trasformazione meccanica. La “tipicità” di un olio di oliva “extra vergine” non deve essere forzatamente intesa come sinonimo di “qualità assoluta” né ad essa contrapporsi, ma viceversa deve essere riferita ad un preciso “disciplinare” che si richiama essenzialmente alla zona olivicola di provenienza del prodotto, al suo tipico quadro analitico di composizione chimico-bromatologica e, soprattutto, alla peculiarità del profilo sensoriale delle sue caratteristiche organolettiche, in riferimento particolarmente alla percezione di “segnali sensoriali” tipici della nota olfatto-gustativa. Evinca come un’obiettiva attribuzione di “tipicità” a un olio di oliva “extra vergine” debba essere specificatamente legata alla zona olivicola vocata a produrre oli di “selettive” caratteristiche di composizione ed organolettiche e, inoltre, tutelata dall’integrazione e correlazione di una serie di parametri analitici, inerenti anche la valutazione del patrimonio in alcuni dei cosiddetti “componenti minori” (in senso quantitativo) ma altamente “oligodinamici”, quali i “tocoferoli”, i “caroteni” e, soprattutto, i “componenti polari fenolici” ai quali è attribuita altresì una significativa influenza sulle proprietà “osmatogene” e “geusogene” di un olio di oliva “extra vergine”. In tale ambito è da sottolineare la particolare rilevanza “predittiva” che ha assunto l’applicazione di tecniche chemiometriche multivariate che consentono di evidenziare la correlazione di un gran numero di variabili e di individuare, tra esse, quelle che maggiormente influiscono sull’attribuzione di “tipicità” al quadro analitico di un determinato olio di oliva “extra vergine”. A questo scopo, attuali ricerche rivolgo no il loro interesse all’identificazione, mediante sistemi analitici coordinati, di specifici costituenti della nota aromatica di oli di oliva “extra vergini” ottenuti da ben definite “cultivar” e zone di produzione, procedendo verso l’accertamento tra “tipicità dell’aromagramma e peculiarità del profilo sensoriale”.

1^{er} EXEMPLE DE TRANSFORMATION D'ÉPOXYDES EN α -DICÉTONES

S. ANTONIOTTI^a et E. DUÑACH^b

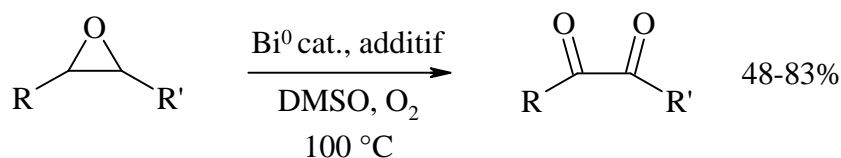
^a *Laboratoire Arômes, Synthèses et Interactions*

^b *Laboratoire de Chimie Bio-Organique, UMR CNRS 6001*

Université de Nice - Sophia Antipolis, Parc Valrose, 06108 Nice cedex 2, France

Les époxydes sont des intermédiaires très intéressants en synthèse organique, et un grand nombre de publications montre le potentiel de la réaction d'ouverture du cycle oxirane, en série racémique et asymétrique, ainsi que celui de la réaction d'isomérisation. Les exemples d'oxydation des époxydes restent cependant très rares.[1] Ceux-ci mettent le plus souvent en jeu la coupure oxydante de liaison carbone-carbone pour former les aldéhydes, les cétones ou les acides carboxyliques correspondants, selon le degré de substitution de l'époxyde.

Un système oxydant catalytique à base de bismuth, permettant pour la première fois la transformation directe et sélective des époxydes en α -dicétones (équation 1), a été mis au point sur l'oxyde de cyclohexène, puis étendu à plusieurs époxydes 1,2-disubstitués.[2]



Equation 1

Les résultats obtenus sur des époxydes cycliques ou linéaires, présentant éventuellement d'autres fonctions chimiques, ainsi qu'un certain nombre d'éléments mécanistiques seront présentés.

[1] (a) T. M. Santusso, D. Swern *J. Org. Chem.*, **1975**, 40, 2764-9. (b) T. Zevaco, E. Duñach, M. Postel *Tetrahedron Lett.*, **1993**, 34, 2601-4.

[2] S. Antoniotti, E. Duñach *Chem. Commun.*, **2001**, 24, 2566-7.

Photothérapie de cellules de mélanome malin : synthèse, évaluation et mécanisme d'action d' une phtalocyanine de silicium possédant deux ligands cholestérol.

Jérôme BARGE^{1,2}, Michel Julliard¹, Jean-Jacques Grob², Patrick Verrando².

- 1) Laboratoire AM3, UMR CNRS 6009, Faculté des Sciences de Saint Jérôme, 13397 Marseille cédex 20.**
- 2) Laboratoire d'Investigation des Maladies de la Peau : LIMP, Hôpital de sainte Marguerite, 46 Bd de la Gaye, 13009 Marseille.**

La photothérapie dynamique ou PDT est une stratégie thérapeutique de concept récent qui vise à éliminer des tissus pathologiques ciblés (en particulier les tissus tumoraux) grâce à la combinaison de trois éléments qui sont une molécule photosensibilisante, un rayonnement électromagnétique (lumière visible en général) et des molécules partenaires (en particulier l'oxygène intracellulaire).

Le premier photosensibilisant ayant été couramment utilisé en thérapeutique anti-cancéreuse est le Photofrin II[®]. C'est un photosensibilisant dit de première génération. Depuis sont apparus des photosensibilisants de seconde génération parmi lesquels figurent les phtalocyanines. Cette catégorie de molécules, utilisées en PDT, induit l'apoptose (mort cellulaire programmée) des cellules dans lesquelles elles ont été incorporées. Cette apoptose massive de cellules, qui peut conduire à la destruction d'un tissu pathologique, survient grâce à des mécanismes de stress oxydant: génération dans la cellule d'espèces réactives de l'oxygène (ROS). Ces phénomènes sont quasi équivalents à ceux observés lors de la mort cellulaire de cellules épidermiques (sun-burn cells) après une exposition aux UV A. Les patients traités par des photosensibilisants tels que le Photofrin II[®] subissent, au cours des jours suivant l'irradiation, une photosensibilisation qui les rend sensibles à la lumière et peut provoquer des lésions cutanées.

Il faut donc aujourd'hui tenter de créer des photosensibilisants plus spécifiques des tissus pathologiques.

Dans cette optique, nous avons synthétisé une molécule capable de mieux cibler les cellules pigmentaires de la peau (mélanocytes) normales ou cancéreuses (dans le cas du mélanome cutané).

Il s'agit d'une phtalocyanine de silicium où le métal central est couplé à deux ligands cholestérol (Chol-O-Si-Pc). Cette molécule absorbe à 670 nm (dans une zone du spectre pour laquelle la transparence des tissus est grande). Elle présente l'avantage de ne pas s'agréger en solution du fait de l'encombrement stérique apporté par les ligands cholestérol (ce qui la rend plus efficace). Elle est hydrophobe et peut ainsi mieux traverser les membranes cellulaires : son taux d'incorporation au sein des cellules testées est 10 fois plus élevé que celui des phtalocyanines métallées non substituées.

Le pouvoir phototoxique, testé sur une souche cellulaire M3Dau, progresse ainsi d'un facteur 10 par rapport à d'autres phtalocyanines d'aluminium et de silicium déjà étudiées dans notre groupe. La mort cellulaire est induite par apoptose initiée au niveau mitochondrial. Comparées avec celles des phtalocyanines précédentes, les cinétiques d'activation (relargage du cytochrome c, activation de la caspase 9) sont nettement plus rapide avec Chol-O-SiPc.

Solution and solid-phase synthesis of peptidomimetics via Passerini multicomponent reaction

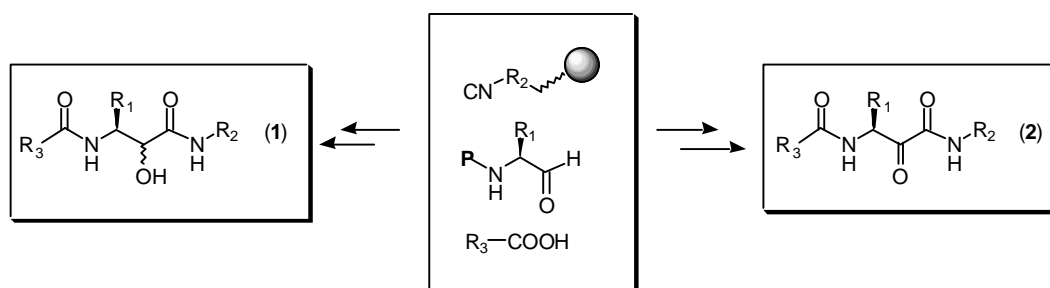
L. Banfi, A. Basso, G. Guanti, R. Riva

Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale, Università di Genova, via Dodecaneso 31, I-16146 Genova (Italy). E-mail: andreab@chimica.unige.it

Peptidomimetics containing α -keto- β -aminoacid and α -hydroxy- β -aminoacid units are known to be potent peptidase inhibitors¹ and are finding increasing applications as therapeutic agents for diseases such as HIV, hepatitis C, Alzheimer, hypertension etc. Within our research program in the field of enzyme inhibitors and receptor antagonists, we have recently discovered a novel, efficient and highly convergent route for the synthesis of α -hydroxy- and α -keto-amides of general formula (1) and (2) via a Passerini reaction-deprotection-acyl migration strategy.²

The three-component Passerini multicomponent reaction³ allows the synthesis of relatively large libraries of related compounds, using a combination of different aminoaldehydes, isocyanides and carboxylic acids. *Split and mix* solid-phase synthesis, with the aid of pins, tea-bags or Lanterns, can afford multi-milligram quantities of such compounds as single entities, ready for characterisation and biological screening.

In this communication we report our preliminary results on the solid-phase synthesis of α -hydroxy- β -aminoacid and α -keto- β -aminoacid derivatives. Photo- and acid-cleavable linkers have been used, Fmoc and Boc strategies have been followed, photoacoustic IR spectroscopy has been applied as a non-disruptive method to monitor reactions on solid phase and final results have been compared to those obtained via solution-phase synthesis.



¹ Otto, H.-H.; Schirmeister, T. *Chem. Rev.*, **1997**, 97, 133-171.

² Banfi, L.; Guanti, G.; Riva, R. *Chem. Comm.*, **2000**, 985-986.

³ Passerini, M. *Gazz. Chim. Ital.*, **1921**, 51, 126-181.

REACTIONS ELECTROCHIMIQUES DE DERIVES ALLYL ARYL SULFURES HALOGENES CATALYSEES PAR DES COMPLEXES DU NICKEL

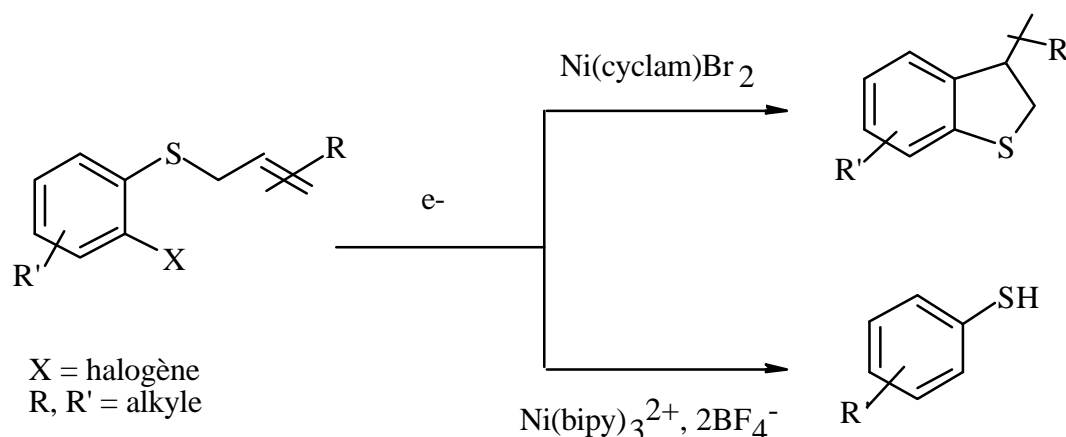
Jérémie Pelletier^a, Pauline Battaglia^a, Sandra Olivero^a, Elisabet Du nach^b

^aLaboratoire Arômes, Synthèses et Interactions

^bLaboratoire de Chimie Bio-Organique, UMR6001, CNRS

Universit  de Nice-Sophia Antipolis, Parc Valrose, 06103 Nice Cedex 2, France

Une nouvelle étude concernant l'electrosynth se de dérivés soufrés tels que les dérivés dihydrobenzo-thiopyranniques et thiofuranniques a été développée au laboratoire. Ce thème de recherche vient à la suite de travaux déjà publiés par notre équipe et qui concernaient l'electrosynth se d'analogues oxyg n s^{1, 2}.



Nous avons mis en évidence le contrôle de la chemos lectivit  de la réaction par le ligand associé au nickel. La réaction de cyclisation met en jeu des complexes du nickel (II), associés à des ligands tetraazot s de type cyclam alors que la réaction de coupure de la liaison S-allyle met en jeu des ligands de type 2,2'-bipyridine, pour aboutir au thiol correspondant. Ces complexes du nickel sont utilisés comme catalyseurs de la réaction.

¹ S. Olivero, E. Du nach, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 2497-2498.

² S. Olivero, J-P. Rolland, E. Du nach, *Organometallics*, **1998**, 17, 3747-3753.

POLYURETHANNES A PERMEABILITE CONTROLEE

Farid BEJAQUI, Frédéric GUITTARD, Serge GERIBALDI

Lab. C.M.O.M. Faculté des sciences
Parc Valrose, 06108 Nice Cedex 2 (Fr)

De part leurs propriétés physico-chimiques, les polyuréthannes ont trouvé depuis de nombreuses années des applications dans divers domaines de l'industrie. Ces polymères se classent dans différentes familles selon le protocole et leur mode de réticulation. Les élastomères représentent la classe de polyuréthannes la plus utilisée en tant que revêtement protecteur, que ce soit, par exemple, dans le domaine du bâtiment, ou encore dans le domaine naval.

L'un des avantages connu des élastomères de polyuréthane est leur facilité de mise en forme, qui permet leur utilisation pour des moulages complexe. Cependant, le coefficient de perméabilité de ces polymères n'égalant pas celui du caoutchouc, apparaissent des problèmes de corrosion du matériel électronique, liés à l'humidité.

Les élastomères de polyuréthane sont des composés issus de la réaction entre des fonctions alcools et des fonctions isocyanates qui forme les groupements uréthannes. Les connaissances que possède notre laboratoire sur les caractéristiques que confèrent l'atome de fluor aux chaînes fluorocarbonnées - notamment, une stabilité thermique et chimique ainsi que des propriétés hydrophobes et oléophobes - nous ont permis d'envisager que l'introduction de fluor sous la forme de chaînes fluorées dans le polyuréthane peut modifier certaines de ces propriétés. D'une part, en diminuant le coefficient de perméabilité de ces polymères et d'autre part en réduisant la taille des volumes libres du réseau polymère..

L'introduction de fluor se fera par le biais de diols ou de diisocyanates fluorocarbonnés de structures et de concentrations variables, que l'on introduit dans la composition des élastomères. L'ensemble des résultats sera rapporté et discuté.

Studio della composizione lipidica del lievito *S. cerevisiae*

¹Simona Belviso, ²Laura Bardi, ¹Mario Marzona

¹ Dipartimento di Chimica Generale ed Organica Applicata - Università di Torino

² Istituto Sperimentale per la Nutrizione delle Piante - MIPAF

Il lievito *Saccharomyces cerevisiae* ha un ruolo di fondamentale importanza in diversi processi industriali, in particolare quello enologico. La chimica e la biochimica di questo microrganismo sono state studiate a fondo, ma alcuni importanti aspetti del suo metabolismo sono tuttora in via di approfondimento. Particolarmente importante è la composizione della frazione lipidica cellulare, da cui in parte dipendono le performances di fermentazione. I lipidi neutri, come i trigliceridi e gli sterol esteri sono sintetizzati dalle cellule quando il processo di duplicazione cellulare è terminato. Per *S. cerevisiae*, che è un tipico lievito non oleaginoso, lo studio dei triacilgliceroli non è stato particolarmente approfondito, sebbene ne sia già stata dimostrata la produzione. In questo lavoro è stata studiata la composizione lipidica di lieviti cresciuti in condizioni fisiologiche controllate. Con l'uso di tecniche cromatografiche si è potuta evidenziare e caratterizzare la produzione di sostanze lipidiche di riserva. La TLC dell'estratto cellulare grezzo ha permesso di individuare la composizione qualitativa dei lipidi, che appartengono principalmente a quattro classi: fosfolipidi, steroli, trigliceridi e sterol esteri. L'estratto cellulare grezzo è stato frazionato su colonna di acido silicico, con l'uso di solventi a polarità crescente e la frazione dei lipidi neutri è stata analizzata in HPLC; i risultati dell'analisi confermano la presenza dei triacilgliceroli.

L'analisi gascromatografica degli esteri metilici degli acidi grassi ha confermato la presenza dei quattro acidi grassi tipici di *S. cerevisiae* (acido palmitico, acido palmitoleico, acido stearico, acido oleico).

I risultati ottenuti apportano un contributo alla conoscenza del metabolismo lipidico di ceppi enologici di *S. cerevisiae* e rappresentano la base per la comprensione del fenomeno degli arresti prematuri di fermentazione, problema attualmente molto sentito dalle industrie fermentative e tuttora irrisolto.

Addition de Michael Hautement Efficace Catalysée par des Bases non ioniques dans l'Eau

David Bensa,^a Jean-Michel Brunel,^{*b} Gérard Buono^b et Jean Rodriguez^{*a}

^aLaboratoire RéSo, Réactivité en Synthèse Organique, boîte D12, UMR CNRS 6516, Centre de St Jérôme, 13397 Marseille cedex 20, France.

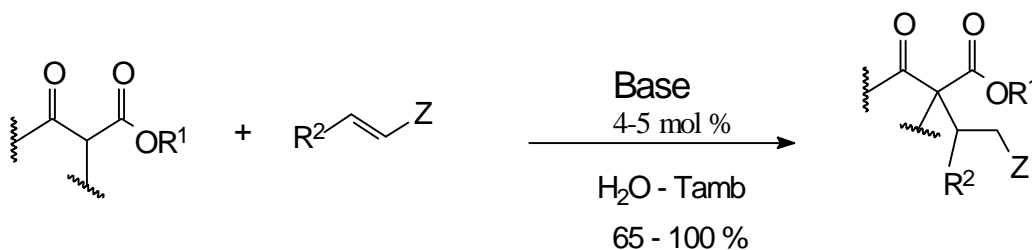
^bEcole Nationale Supérieure de Synthèses, de Procédés et d'Ingénierie Chimiques d'Aix Marseille, UMR CNRS 6516, Faculté de St Jérôme, 13397 Marseille cedex 20, France.

Email : Jean.Rodriguez@univ.u-3mrs.fr

Mots clés : Addition de Michael, Bases non ioniques, H₂O, β-Cétoesters.

L'utilisation de l'eau comme solvant dans diverses réactions chimiques suscite un grand intérêt depuis quelques années et présente un avantage certain tant dans son utilisation que dans la préservation de l'environnement.

De plus, le développement récent de nouvelles iminodiazaphospholidines chirales[1] et leurs applications en catalyse asymétrique nous ont amenés à étudier l'utilisation en quantité catalytique de bases de type phosphazène dans l'addition de Michael de β-cétoesters vis-à-vis de différents accepteurs. Dans la plupart des cas, nous obtenons les adduits attendus avec de très bons rendements et de manière reproductible.[2]



L'utilisation d'autres bases non ioniques dans cette réaction a été étudiée. Elle a montré que l'eau associée aux bases non ioniques est un couple très efficace dans l'addition de Michael.

[1] Brunel, J.-M.; Legrand, O.; Reymond, S.; Buono, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5807.

[2] Bensa, D.; Brunel, J.-M.; Buono, G.; Rodriguez, J. *Synlett* **2001**, *5*, 715.

**Synthèse et étude par RMN du processus photochromique d'un
Système bi-naphtopyrane avec jonction (Z) éthylénique :
Stabilisation des photomérocyanines par électrocyclisation**

J. Berthet, S. Delbaere, et G. Vermeersch, UPRESA CNRS 8009, Laboratoire d'Application R.M.N.,
Laboratoire de Physique, Faculté de Pharmacie, BP 83, 59006 Lille Cedex, France

D. Levi, P. Brun et R. Guglielmetti, LCMOM, UMR CNRS 6114, Faculté des Sciences de Luminy,
Case 901, 163, avenue de Luminy, 13288 Marseille Cedex 9, France.

Résumé non transmis sous forme de fichier Word...

Approaching the bridging carbonyl vibration in transition metal clusters with the spheric harmonic model

S.F.A. Kettle ^a, E. Boccaleri ^b, E. Diana ^c, M.C. Iapalucci ^d, R. Rossetti ^c, P.L. Stanghellini* ^b

- a) School of Chemical Sciences, University of East Anglia, Norwich NR4 7TJ, UK.
- b) Dipartimento di Scienze e Tecnologie Avanzate, Università del Piemonte Orientale “A. Avogadro”, corso T. Borsalino 54, 15100 Alessandria, Italy
- c) Dipartimento di Chimica IFM, Università di Torino, via P. Giuria 7, 10125 Torino, Italy.
- d) Dipartimento di Chimica Fisica ed Inorganica, viale Risorgimento 4, 40136 Bologna, Italy.

The $\nu(\text{CO})$ vibrational pattern in simple transition metal carbonyl clusters have long been used as a way to assess the CO symmetry and the bond angle. Extending this approach to the transition metal carbonyl clusters is not straightforward as the vibrational spectra of these species are commonly simpler than expected by the group theory. Moreover, the spectral region is quite insensitive to the molecular geometry, that is basically unexpected for low symmetry systems as clusters.

A deep study based on the terminal CO stretching has led us to the use of the Spherical Harmonic Model (SHM) set up by A.J. Stone to rationalise the behaviour^{1,2}, by treating the cluster as spherical and considering the CO radiating radially from it. In this hypothesis the spectral pattern can be descended starting from one IR band (the P mode) sandwiched by two Raman bands (S and D modes).

This approach relates the vibrational features to a selection rule, derived by the surface metal spectroscopy, addressing the spectral activity to the presence of an “image dipole” in the cage perpendicular to the surface. This evident pseudo metallic behaviour couples with the observations based on the Uv-visible spectroscopy and the magnetic properties, that show a shift from a molecule towards “metal particle” behaviour with the growth of the nuclearity.

In this recent work, we focus our attention on bridging carbonyl, seeming more sensitive to the cluster geometry and composition and being fewer in number.

The study has been based on a survey of more than one hundred transition metal carbonyl clusters containing μ_2 CO, μ_3 CO and both μ_2 and μ_3 CO, respectively, and experimental synthesis and spectroscopical analysis of several species.

Basically, the systems that fully agree with SHM in the terminal region usually in the bridging CO region shows more structured patterns and splittings according to a geometry sensitive behaviour.

In small structures, the approach taken with the group theory is usually consistent with the SHM prediction, considering that the SHM adds information by indicating qualitative relative band intensities.

Passing to higher nuclearity systems, the real spectrum is deeply far from the theoretical prediction, but the use of the spherical approach can give insight on the vibrational activity. In the examples reported, remarkable simplifications in the vibrational spectra of bridging metal carbonyls are shown, according to the SHM hypothesis.

Interesting aspects can be derived from the presence of both μ_2 and μ_3 CO. In these cases, as the cluster becomes larger, the initial presence of two vibrational bands collapses to one unique feature, in a way that can be uniquely dealt with the spherical approach.

By the extension of the SHM to the bridging regions, interesting questions about the use of clusters as models for the adsorption of species on metal surfaces and about the “quantum size” effect in the cluster cage can involve as a probe also the vibrational spectroscopy.

1 Kettle, S. F. A.; Diana, E.; Rossetti, R.; Stanghellini, P. L. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6502.

2 Kettle, S. F. A.; Diana, E.; Rossetti, R.; Stanghellini, P. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8228.

Derivati citisinici quali legandi per recettori nicotinici neuronali

C. Canu Boido, B. Tasso, A. Bennicelli, V. Boido, F. Sparatore
Dipartimento di Scienze Farmaceutiche – Università di Genova – Italia

I recettori nicotinici neuronali (nAChR's) sono ampiamente distribuiti nei sistemi nervosi periferico e centrale e sono coinvolti nella trasmissione gangliare e in complessi processi cerebrali quali apprendimento, memoria, nocicezione, movimento, ecc.

Numerose ricerche sono in corso per lo sviluppo di composti capaci di riconoscere specificamente i diversi sottotipi recettoriali e potenzialmente utili nel trattamento di patologie direttamente o indirettamente ad essi correlate, quali morbi di Alzheimer e di Parkinson, deficit di attenzione, iperattività, discinesia tardiva, ecc. In queste ricerche, le molecole della *nicotina* e della *epibatidina* sono state prese quali modelli per la preparazione di numerosi analoghi.

D'altra parte, da alcuni anni [1-3] abbiamo rivolto la nostra attenzione alla *citisina* (alcaloide estratto dai semi di *Laburnum anagyroides*), che è uno dei più potenti legandi per gli "nAChR's" e che, chimicamente, si presta a diverse modificazioni strutturali.

Sono stati così preparati numerosi derivati di sostituzione sull'azoto amminico (con alchili, alchenili, alchinili, arilalchili, arili, eteroarili, acili, aroili, alcossicarbonili, ecc) e di modificazione dell'anello piridonico. I composti ottenuti vengono saggiati per misurarne la capacità di spiazzare la [³H]citisina da preparati di corteccia cerebrale di ratto e studiati sotto diverse angolature farmacologiche.

Nella presente comunicazione verranno discussi i risultati dei saggi di "binding" su una trentina di composti, selezionati tra i molti preparati, e che sono ben diversificati strutturalmente.

-
- [1] C. Canu Boido, F. Sparatore, Synthesis and preliminary pharmacological evaluation of some cytisine derivatives, *Farmaco* 54 (1999) 438-451.
 - [2] E. Carbonelle, F. Sparatore, C. Canu Boido, R. Zwart, H. P. M. Vijverberg, F. Clementi, C. Gotti, Pharmacological and functional characterization of cytisine derivatives on rat neuronal nicotinic receptor subtypes. *Brit. J. Pharmacol.* inviato per la stampa
 - [3] O. Nicolotti, C. Canu Boido, F. Sparatore, A. Carotti, Cytisine derivatives as high affinity nAChR ligands: Synthesis and Comparative molecular Field Analysis. *Farmaco*, accettato per la pubblicazione (febb. 2002).

REACTIONS D'OXYDATION-CYCLISATION DES OXYDES FURANIQUES DE LINALOL.

Isabelle BOMBARDA, Lionel CEZANNE, Emile M. GAYDOU*

Equipe Phytochimie, UMR CNRS 6171, Faculté des Sciences et Techniques de Saint-Jérôme, Université d'Aix-Marseille III, 13397 Marseille Cedex 20.

Le linalol et ses oxydes sont largement utilisés en parfumerie. Ils apparaissent dès 1921 dans la composition d'un parfum français "Chanel n°5". Ces produits naturels se rencontrent dans la lavande (*Lavandula latifolia*), le lavandin, l'ylang-ylang (*Cananga odorata*), le basilic, la coriandre, le zeste de citron et dans de nombreuses huiles essentielles telles que *Aniba rosaediorata* Ducke, *Cryptocaria aschersoniana* Mez., *Lilium makinoi* Bokz. ou *L. auratum* Lindl. Les oxydes de linalol peuvent être obtenus par auto oxydation du linalol dans les huiles essentielles, par bioconversion du linalol ou par voies chimiques. Récemment, de nombreuses synthèses des oxydes de linalol ont été publiées notamment pour déterminer la fragrance de chaque stéréoisomère. La procédure générale utilisée pour construire le cycle repose sur la réaction de cyclisation des époxyalcools en milieu acide.

Dans ce travail, nous avons utilisé l'acide *m*-chloroperbenzoïque (AMCPB) pour obtenir dans une première étape les oxydes de rose puis, dans un deuxième temps, les dérivés époxydés des oxydes de rose. Des travaux antérieurs sur les dérivés époxydés du sclaréol¹, présentant une analogie de structure avec les oxydes de linalol, nous ont permis d'isoler différents éthers cycliques par la réaction avec le méthanol en milieu acide. Nous avons ainsi réalisé la réaction sur les dérivés époxydés des oxydes de rose.

La réaction d'époxydation du linalol par l'acide *m*-chloroperbenzoïque conduit à deux oxydes furaniques (35,7 et 37,0%), connus sous le nom d'oxydes de bois de rose (*Aniba Rosaediorata*), deux oxydes pyraniques (2,4 et 1,9%) et quatre dérivés époxydés des oxydes de rose. La réaction avec le BF₃-MeOH des dérivés époxydés présentant une stéréochimie *cis* (composé **E**) a permis d'isoler un nouveau composé bicyclique **E1** {méthoxy[1,4,4-triméthyl-3,8-dioxabicyclo[3.2.1]oct-2-yl]méthane}, alors que le dérivé **F** de stéréochimie *trans* conduit à un nouveau diol méthoxyéther monocyclique **F1** {2-[3-(1-hydroxy-2-méthoxyéthyl)-3-méthyl-2-oxolanyl]propan-2-ol} (Schéma 1). La détermination des structures a été réalisée par l'analyse RMN bidimensionnelle.

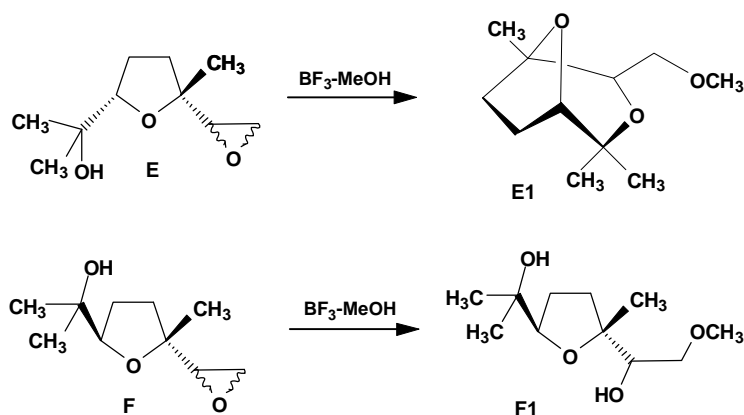


Schéma 1 : Réaction des oxydes de linalol **E** et **F** avec BF₃-MeOH.

¹Bombarda, I.; Becerra, V. O.; Mela, P.; Gaydou, E. M. Cyclization of Sclareol Epoxydes Catalyzed by Boron Trifluoride in Methanol. *J. Essent. Oil Res.* **1997**, *9*, 551-554.

APPROCCIO TERMODINAMICO ALLO STUDIO DI LEGHE PER SALDATURE A BASSA TEMPERATURA

A.Sabbar¹, J-P. Bros², G. Borzone³

1 Université de Rabat, Rabat, Maroc

*2 IUSTI, Université de Provence, Technopôle Château Gombert, 5 Rue E.Fermi, 13453 Marseille
(France)*

*3 Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale, Università degli Studi di Genova
Via Dodecaneso, 31 – 16146 Genova (Italy)*

Nelle leghe per saldature a basso punto di fusione, tenendo conto sia degli interessi economici che dei diversi aspetti tecnologici, evitare l'impiego del piombo, metallo di cui è riconosciuta la tossicità, è una sfida di notevole importanza.

L'impiego di materiali a basso impatto ambientale, al di là dei vincoli di carattere economico, comporta la necessità di individuare nuovi tipi di leghe sulla base delle loro caratteristiche chimico fisiche, in relazione alle condizioni di impiego di questo tipo di saldature (natura dei materiali da saldare) ed al numero dei componenti coinvolti (in generale sono sistemi ad almeno quattro componenti). La termodinamica chimica può pertanto costituire un valido supporto in quanto consente di prevedere alcune proprietà chimico fisiche di queste leghe a partire dalle loro funzioni termodinamiche.

Nel corso di questo studio, abbiamo preso in considerazione i materiali per saldature utilizzate nell'industria elettronica. Occorre ricordare che attualmente, nel corso del recupero dei diversi materiali impiegati nei componenti dei circuiti stampati, più del 20% del piombo utilizzato viene riversato nell'ambiente circostante, cosa intollerabile se si considera la quantità via via crescente di apparecchi che vengono distrutti. E' pertanto indispensabile che vengano realizzati nuovi tipi di materiali per saldature che rispondano ai requisiti di rispetto verso l'ambiente e che risultino compatibili, per temperatura e composizione, con i diversi componenti elettronici dei circuiti stampati.

Dopo un'accurata analisi bibliografica delle informazioni disponibili, è sembrato utile affrontare lo studio di sistemi complessi quaternari costituiti da un metallo di transizione e da una lega ternaria a basso punto di fusione. Abbiamo dapprima studiato alcune proprietà delle leghe del sistema ternario In-Sn-Zn (entalpia di formazione, diagramma di equilibrio) per poi affrontare lo studio dell'effetto di piccole aggiunte di un metallo di transizione quale Au, Ag, Pt o Pd a questo sistema di leghe.

In questa nota vengono presentati i risultati ottenuti nel corso dello studio del sistema Ag-In-Sn-Zn.

Développement d'une méthode d'analyse *in situ* des sols contaminés par les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques

S. BUCO, P. DOUMENQ, L. ASIA, M. BRESSON, J-F. BARBION, G. MILLE

Laboratoire de Chimie Analytique de l'Environnement , UMR 6171, Faculté des Sciences et Techniques de Saint-Jérôme, Case 312, Université d'Aix-Marseille III, 13397 Marseille cedex 20

Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) sont reconnus depuis quelques années comme appartenant à une famille de composés considérés comme polluants prioritaires à cause de leur propriétés mutagènes et cancérogènes. Aujourd'hui, en France, de nombreux sites sont contaminés par les HAP et ces composés sont recherchés de façon systématique dans l'environnement. Tout diagnostic, évaluation du risque ou décision de réhabilitation du site, imposent préalablement une caractérisation de la contamination fondée sur la mesure (délimitation de la répartition spatiale des polluants par des analyses *in situ* et identification de son intensité lors d'analyses en laboratoire).

Les méthodes d'analyse de terrain sont utilisées pour réaliser un criblage dans le cas d'une campagne de dépollution ou d'un suivi de traitement. Ces méthodes sont généralement considérées moins précises que les méthodes de laboratoire, mais beaucoup plus rapides et faciles à mettre en œuvre.

Notre travail a consisté à mettre au point un extracteur de terrain (modèle M.J-F) ayant pour but d'améliorer les étapes d'extraction *in situ* souvent à l'origine du manque de précision dans les résultats. Les paramètres de l'extracteur ont été optimisés à l'aide de la Méthodologie de la Recherche Expérimentale et son efficacité est comparée à celle des techniques classiques (soxhlet, agitation manuelle). Les analyses sont effectuées avec un spectrophotomètre de terrain (pastel-UVTM, Secoman) dont les caractéristiques et les capacités analytiques sont évaluées et comparées à la Chromatographie Liquide à Haute Performance (CLHP)

La méthodologie d'analyse *in situ* développée, regroupant l'extracteur MJF et le pastel-UVTM, a donné de très bons résultats. Une comparaison avec la CLHP a permis de vérifier que l'analyseur de terrain informait suffisamment de la teneur globale en HAP et de la proportion des familles de HAP dans le sol. Un plan d'expérimentation a permis d'optimiser les paramètres de l'extracteur afin d'améliorer la récupération des hydrocarbures. Son efficacité est située entre celle du soxhlet et celle de l'agitation manuelle qui est une méthode de terrain fréquemment utilisée.

Les techniques extractive et analytique *in situ* développées sont également répétables. Nous avons donc pu établir des facteurs correctifs en comparant les résultats d'analyses obtenus en laboratoire et sur le terrain. L'ensemble de cette étude montre que notre appareillage de terrain permet d'estimer efficacement la contamination des sols par les HAP.

Laboratoire Arômes Synthèses et Interactions
Université de Nice –Sophia Antipolis

Thématiques générales de recherche

La thématique fondamentale de recherche de l'unité est d'améliorer la connaissance des mélanges complexes présentant un intérêt organoleptique, par la détermination de la structure des constituants (y compris les configurations absolues des centres de chiralité), de leur concentration, de leur mode de formation (voies chimiques, bio synthétiques, photochimiques) et de leur mode d'action (interactions avec les capteurs biologiques ou les substrats qui les véhiculent).

Dans cette direction générale s'articulent trois axes principaux développés par trois équipes dont les compétences et les thèmes privilégiés d'intérêts sont complémentaires

A) Analyse des extraits végétaux et/ou animaux

C'est une étape clé dans laquelle l'identification des *substances captives* joue un rôle fondamental. Elle permet d'une part, d'identifier les molécules dites stratégiques, et d'autre part d'authentifier et de labelliser les mélanges complexes d'origine naturelle.

Cette équipe intègre également une activité de "synthèses" faisant appel à des voies, soit mimant celles de la "nature", soit des voies classiques ou plus spécifiques, telles que catalyse d'oxydation ou de sulfuration ou encore formation de liaison C-C, C-S. En effet, de nombreux végétaux (et animaux) constituent de véritables sources de produits chimiques dont certains sont des substrats de choix souvent chiraux, peu coûteux et dont la valorisation ouvre des perspectives tant fondamentales que finalisées.

B) Chimométrie et Modélisation.

Le recours aux méthodes chimométriques s'impose pour aborder les problèmes complexes qui se posent dans l'analyse des extraits naturels et dans la recherche des relations activité / structure.

La modélisation moléculaire, qui apporte des informations sur les variations de conformations lors d'interactions molécules/substrat, permet d'appréhender le comportement des molécules au niveau des relations "éléments structuraux/récepteurs" Parallèlement, nous abordons, à l'aide de la chimie théorique en général et de la chimie quantique en particulier, la réactivité moléculaire afin de caractériser les grandeurs énergétiques et structurales relatives aux intermédiaires et états de transition des mécanismes réactionnels étudiés.

C) Chimie fine, catalyse et électrosynthèse.

Les sujets concernant plus particulièrement la synthèse organique sont orientés vers la chimie des arômes avec d'une part, le développement de la chimie du soufre, et d'autre part la poursuite de nos recherches portant sur la catalyse d'oxydation, la synthèse par voie électrochimique et l'activation de petites molécules (CO₂, O₂, S₈, ...).

La chimie des composés soufrés est à la base de nos intérêts synthétiques et analytiques. De nombreux dérivés soufrés (thiols et hétérocycles, pour la plupart) sont à l'origine des propriétés organoleptiques et/ou parfumantes, et possèdent des seuils de perception extrêmement faibles.

Modellizzazione termodinamica di equilibri di fase in sistemi intermetallici

G. Cacciamani

Università di Genova, Dip. di Chimica e Chimica Industriale

La crescente domanda di nuovi materiali con prestazioni particolari, sempre più mirate a specifiche applicazioni comporta, tra l'altro, un sempre maggiore impegno nella ricerca di metodologie di calcolo e previsione di proprietà di nuove, generalmente complesse, sostanze. La previsione e la "progettazione" delle proprietà funzionali di un materiale richiede però una buona conoscenza delle sue proprietà costituzionali e, tra queste, delle proprietà termodinamiche e degli equilibri di fase. Ciò é infatti indispensabile per la messa a punto di processi di produzione e trattamento e per la previsione del comportamento in esercizio del materiale stesso.

Proprietà termodinamiche ed equilibri di fase in sistemi anche complessi possono essere calcolati con metodi di modellizzazione ed ottimizzazione termodinamica complessivamente noti come "metodo CALPHAD" (1). Secondo il metodo CALPHAD l'energia libera delle diverse fasi presenti nel sistema considerato viene espressa mediante l'uso di specifici modelli, molti dei quali riconducibili al "Compound Energy Formalism" (2), in grado di descrivere adeguatamente fasi e sistemi di svariata natura: dagli intermetallici agli ossidi, dai sistemi salini ai semiconduttori, ecc.

Le funzioni energia libera, espresse in forma parametrizzata, una volta ottimizzate sulla base delle informazioni sperimentali disponibili sui sistemi più semplici, possono essere usate per calcolare diagrammi di stato ed equilibri in sistemi più complessi, di interesse applicativo.

I punti salienti ed i più recenti sviluppi del metodo CALPHAD verranno presentati e corredati da una serie di esempi di applicazione a sistemi intermetallici tratti da lavori recentemente svolti presso il laboratorio dell'autore.

(1) N. Saunders, A.P. Miodownik, "CALPHAD, Calculation of phase diagrams, A comprehensive guide" Pergamon Materials Series, R.W. Cahn ed., Pergamon, (1998).

(2) M. Hillert, "The compound energy formalism" J. of Alloys and Compounds, 320 (2001) 161-176.

Évaluation des propriétés antioxydantes d'extraits d'ylang-ylang (*Cananga odorata*, annonacées) par chimiluminescence

E. Caloprisco¹, N. Vidal², J. D. Fourneron¹

¹Laboratoire de Chimie Analytique de l'Environnement, UMR 6171, Faculté des Sciences et Techniques de Saint-Jérôme, Case 312, Université d'Aix-Marseille III, 13397 Marseille cedex 20

²Société YELEN, 10, Bd Tempête, 13820 Ensues-la Redonne.

La dégradation des lipides occasionnée par l'oxygène de l'air est un problème qui se pose aussi bien dans le domaine agroalimentaire que dans celui des cosmétiques. L'emploi d'agents antioxydants, retardant cette oxydation, est une technique utilisée depuis fort longtemps. Les premiers antioxydants connus étaient issus de produits naturels. Puis les antioxydants de synthèse ont fait leur apparition, en raison de leur efficacité accrue. De nos jours, les composés synthétiques sont critiqués en raison des problèmes qu'ils peuvent engendrer sur la santé. La recherche s'oriente donc une fois de plus vers la nature d'où elle espère y puiser l'antioxydant parfait, à la fois sûr et efficace. C'est dans cette optique que nous avons décidé d'évaluer les propriétés antioxydantes d'extrait d'ylang-ylang, arbre des régions tropicales. Pour cela, nous avons choisi d'utiliser une méthode qui permet de quantifier rapidement l'activité antioxydante (AAO) : le test de chimiluminescence. Ce test de chimiluminescence fonctionne avec un composé, le luminol, qui émet des photons lumineux en présence de radicaux libres. Ces photons sont quantifiés en RLU (Relative Light Unit) par un luminomètre. En présence d'antioxydants, les radicaux libres n'activent plus le luminol, et le signal lumineux diminue.

Nous avons effectué des mesures sur différents extraits d'ylang-ylang. Les premiers résultats obtenus avec un extraits brut aqueux sont très satisfaisants puisque l'on obtient un effet antioxydant équivalent à environ 60 mg d'acide cafféique (référence) pour 1 g d'extrait sec. Cette valeur situe notre extrait à la hauteur de nombreux antioxydants naturels. Les autres mesures ont été réalisées sur des fractions purifiées par chromatographie sur colonne SPE C₁₈ (Solid Phase Extraction). Dans l'une des fractions testés, nous avons obtenu un potentiel antioxydant équivalent à 260 mg d'acide cafféique, soit presque trois fois le potentiel de la vitamine C, antioxydant reconnu et très utilisé.

Nous avons ensuite isolé et identifié par des méthodes spectrales les composés responsables de cette activité antioxydante. Nous avons ainsi mis en évidence la présence de dérivés flavoniques et de β -carotène dans les différentes fractions testées.

Ces résultats sont très intéressants puisqu'ils nous permettent d'envisager l'utilisation des extraits d'ylang-ylang comme conservateurs naturels dans l'industrie agroalimentaire.

Magnetic field dependence of the heat capacity of intermetallic compounds: the magnetocaloric effect in Gd₇Pd₃ and related phases

F.Canepa, INFN-Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale, via Dodecaneso 31, 16146 Genova, ITALY
S.Cirafici, INSTM- Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale, via Dodecaneso 31, 16146 Genova, ITALY

M.Napoletano, INFN-Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale, via Dodecaneso 31, 16146 Genova, ITALY

From heat capacity measurements obtained at zero and different applied magnetic fields, it is possible to obtain, through the Second Law of the Thermodynamics, the total entropy as a function of the temperature:

$$S(T)_{H,P} = \int \frac{C(T)_{H,P}}{T} dT + S_0$$

These data allow to obtain the two main thermodynamic parameters of the magnetic refrigeration, *i.e.* the isothermal entropy change ΔS_M and the adiabatic temperature rise ΔT_{ad} , defined as:

$$\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H} = T(S)_H - T(S)_0$$
$$\Delta S_M(T)_{\Delta H} = S(T)_H - S(T)_0$$

We applied this approach to the Rare Earth intermetallic compounds Gd₇Pd₃, Gd₇Pd₂Ni and to the eutectic Gd₇₆Pd₂₄ between Gd and Gd₇Pd₃ in order to investigate the possible refrigerant capacities of these phases.

Our experimental results give evidence that ΔS_M and ΔT_{ad} of Gd₇Pd₃ are surprisingly high (Fig.1), so the above compound can be used for near room temperature magnetocaloric applications, while the thermal behaviours of the isothermal entropy change and of the adiabatic temperature rise of the eutectic composition (Fig.2), constant in a wide temperature range (300-340 K), are favourable to the use of the material in an Ericsson thermodynamic cycle, useful for technological applications as air conditioning or heat pump systems.

Synthèse de photosensibilisateurs greffés sur support insoluble. Evaluation de leur potentialité pour la photodégradation de polluants phénoliques

Emilie Carrier¹, Catherine Rebufa², Michel Julliard¹

- 1) Laboratoire AM³, UMR CNRS 6009, Faculté des Sciences de Saint Jérôme, 13397 Marseille cedex 20.**
- 2) Laboratoire GOAE, UMR CNRS 6171, Faculté des Sciences de Saint Jérôme, 13397 Marseille cedex 20.**

La dégradation des polluants, molécules peu biodégradables, est une priorité pour préserver notre environnement. Les phénols entrent dans cette catégorie de molécules. Des systèmes catalytiques capables de les dégrader en utilisant l'eau oxygénée et des métallophthalocyanines comme catalyseurs biomimétiques ont été étudiés (1).

L'usage d'eau oxygénée peut cependant présenter aussi des inconvénients pour l'environnement.

Il semble que l'on peut éviter son utilisation en mettant en œuvre un système photocatalytique analogue à celui utilisé en photobiologie pour créer des dérivés cytotoxiques de l'oxygène (ROS).

Nous avons donc souhaité comparer la photoactivité à l'air libre de divers photosensibilisateurs macrocycliques de type porphyrines ou phtalocyanines métallées. Comme dans les systèmes non photochimiques, l'activité photocatalytique de ces macrocycles est diminuée par les phénomènes d'agrégation inévitables en solution. Utilisant notre ancien savoir faire (2), une stratégie a été choisie pour favoriser la forme monomérique : la fixation du catalyseur sur divers types de supports tels que la silice, la silice aminopropylée ou les résines cationiques ou anioniques. Ces méthodes permettent aussi d'obtenir des catalyseurs supportés présentant des avantages pour les procédés industriels : séparation des produits aisée et facilité de recyclage du photocatalyseur.

Enfin pour simplifier encore la mise en œuvre ces réactifs fonctionnent grâce à la lumière visible puisqu'ils sont tous colorés et présentent un fort coefficient d'extinction dans la zone 600 -700 nm.

Dans un premier temps, des solution diluées ($5 \cdot 10^{-4}$ M), organiques et aqueuses, de différents phénols ont été choisies comme test pour comparer l'efficacité des systèmes. Dans les meilleurs cas on observe 90% de dégradation en 6h en utilisant une intensité de 500 W/m^2 dans le visible (équivalent du soleil à l'équinoxe sous nos latitudes). La zone spectrale mise en oeuvre n'étant pas l'ultra violet, le photocatalyseur n'est pas dégradé et est réutilisable.

- (1) M. Sanchez, N. Chap , J.B. Cazaux, B. Meunier, Eur. J. Inorg. Chem. (2001) 1775-1783.
- (2) M. Julliard, C. Legris, M. Chanon, J. Photochem. Photobiol. A - Chemistry 61 (1991) 137-152.

Synthèse des poudres de BaTiO₃ par voie sol-gel

Auteurs :

Marin Cernea, Odile Maunereau, Philip Llewellyn, Beatrice Bastide,
Laurence Tortet-Université de Provence / CNRS, Site Saint-Charles (Case 26),
3, Place Victor Hugo, 13331 MARSEILLE

L'oxyde mixte BaTiO₃ présente un grand intérêt pour la fabrication des condensateurs grâce à son très haute permittivité diélectrique.

En particulier, ses propriétés ferroélectriques sont fortement influencées par la taille des grains.

La méthode sol-gel permet l'obtention de poudres fines et est de plus en plus utilisée pour la synthèse du titanate de baryum.

Nous présentons une synthèse de BaTiO₃ par voie alcoxyde-acétate. Comme précurseurs, nous avons utilisé biisopropilate bis-acétylacétone de titane et acétate de baryum, comme solvants l'isopropanol et l'acétylacétone, et comme agents de chélation : l'acétylacétone et l'acide acétique.

La poudre obtenue après le séchage du gel, a été caractérisée du point de vue morphologique par microscopie électronique à balayage. La taille moyenne des grains obtenus après séchage à 100°C est ~80nm. Les particules forment des amas de taille moyenne ~ 345nm.

Après séchage du gel, la poudre a été analysée thermogravimétrique sous atmosphère d'air ou d'azote, analyse thermique à vitesse contrôlée (pression au dessus de l'échantillon (mbar)). Les produits obtenus aux différentes étapes sont caractérisés par IRTF et DRX.

Un traitement thermique de la poudre à 700°C conduit à la stabilisation de la forme cubique de BaTiO₃. la phase tetragonale est observée après un traitement à 1100°C.

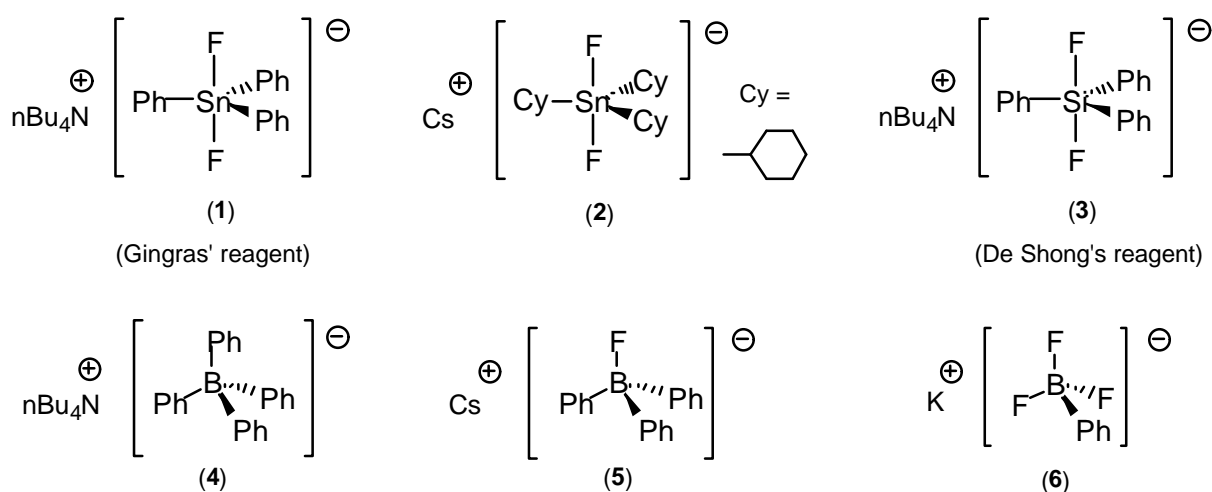
Reactivity of Hypervalent Boron, Silicon and Tin Compounds Toward Electrophilic Sulfur Species

Yoann Chabre,¹ Claire Gratay,¹ Xavier Fernandez,² Sophie Poulain² and Marc Gingras*¹

1) Laboratoire C.M.O.M. ; 2) Laboratoire ASI - Department of Chemistry, Faculty of Sciences,
Université de Nice-Sophia Antipolis, 28 Avenue Parc Valrose, 06108 Nice Cedex 2, France

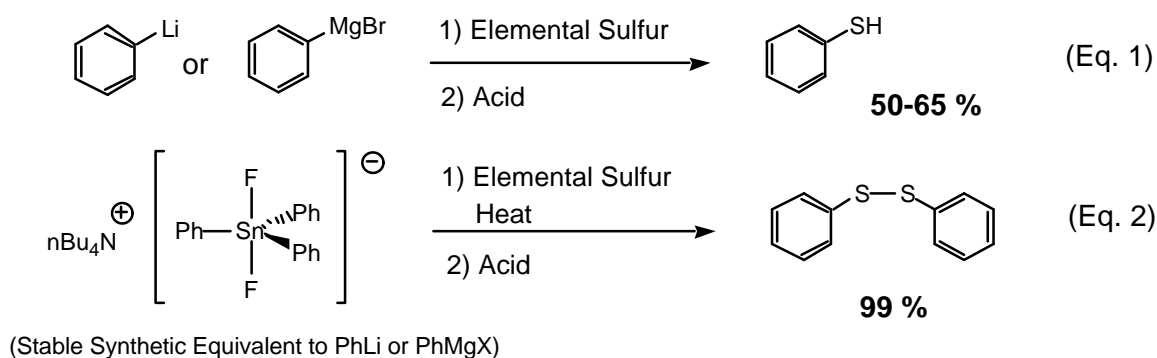
Although several methods have been developed for introducing sulfur into organic molecules, there is a lack of studies involving hypervalent complexes. By contrast, oxydation of hypervalent boron and silicon compounds with oxygenated reagents were more than often used.

Figure 1: Some Hypervalent Complexes Used or Generated



In this work, hypervalent complexes of boron, silicon and tin reacted with several electrophilic sulfur reagents for selectively making disulfides or sulfides, under almost neutral conditions and in high yields. We provided a qualitative scale of reactivity between the hypervalent salts. Simple and practical methodologies involving low cost, almost non-odorous and abundant elemental sulfur were developed. It sharply contrasts with the use of toxic, gaseous H_2S or related reagents. Other goals were to avoid the use of pyrophoric materials, moisture sensitive and highly basic reagents, such as organolithiums and Grignard reagents. Some anhydrous, non hygroscopic and crystalline hypervalent salts can be foreseen as stable synthetic equivalents to those carbanions. A few can be weighed in open air and do not need a standardization with some anhydrous and cumbersome titrations.

Scheme 1: Specific Reactions of Nucleophiles with Elemental Sulfur



Acknowledgments: We thank the University of Nice-Sophia Antipolis.

SOCIETE FRANCAISE DE CHIMIE
Journées Franco-Italiennes de la chimie
18 – 19 avril 2002
Juan-Les-Pins

Synthèse, études physico-chimiques et biologiques préliminaires de tensioactifs hybrides hydrofluorocarbonés de type Amine Oxide.

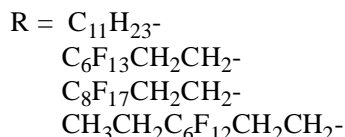
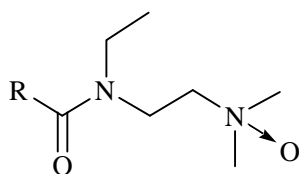
Yann Chaudier^a, Francesca Zito^b, Philippe Barthélémy^a, David Stroebel^b, Bruno Améduri^c, Jean-Luc Popot^{b,*} and Bernard Pucci^{a,*}.

^a Laboratoire de Chimie Bioorganique et des Systèmes Moléculaires Vectoriels, Faculté des Sciences, Université d'Avignon, 33 rue Louis Pasteur, F-84000 AVIGNON, France.

^b Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire des Membranes Biologiques, CNRS and Université Paris-7, UMR 7099, Institut de Biologie Physico-Chimique, 13 rue Pierre et Marie Curie, F-75005 PARIS, France.

^c Laboratoire de Chimie Macromoléculaire, UMR CNRS 5076, ENSCM, 8 rue de l'Ecole Normale, F-34296 Montpellier Cedex 5, France.

Les travaux présentés ici décrivent la synthèse, les études physico-chimiques et biologiques préliminaires de tensioactifs perfluorés et hydrofluorés portant une tête polaire de type amine oxide. La N,N-diméthyl-N'-éthylethylenediamine, condensée sur un chlorure d'acide fluoré ou hydrofluoré¹, est ensuite oxydée par l'eau oxygénée². Cette classe de composés peut être utilisée pour de nombreuses applications (agents anti-feu³, sang artificiel, relargage de principes actifs⁴). Dans notre cas, leur aptitude à extraire et/ou à stabiliser en solution aqueuse une protéine membranaire (le cytochrome *b6f*) a été évaluée. Sans présenter de détergence, le composé hybride hydrofluoré maintient efficacement le cytochrome *b6f* en solution aqueuse (contrairement à ses homologues perfluorés). La protéine conserve sa structure tridimensionnelle et reste de ce fait active. Ces premiers résultats laissent entrevoir un avenir prometteur pour les tensioactifs perfluorés munis d'une extrémité hydrocarbonée. Ces composés pourraient être une alternative aux détergents classiques pour le maintien en solution de protéines membranaires.



¹ Chaudier Y., Barthélémy P., Pucci B., *Tet. Lett.*, 2001, **42**, 3583-3585

² Mc Quade D.T., Quinn M.A., Yu S.M., Polans A.S., Krebs M.P., Gellman S.H., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, **39**, 758-761.

³ Szönyi S., Vandamme R., Cambon A., *J. Fluor. Chem.*, 1985, **30**, 37-57. ; Barry J.M. (Procter & Gamble), US Patent 3194840, 1965 ; Stern R.M., Fan W.Q., Blagev L.P., PCT Int. Appl. 1997.

⁴ Kraft M-P., *Adv. Drug Deliver. Rev.*, 2001, **47**, 200-228. ; Nivet J.B., Le Blanc M., Riess J.G., *J. Dispersion, Sci. Technol.*, 1992, **13**, 627-646 ; Riess J.G., *New J. Chem.*, 1995, **19**, 891-909.

**ETUDE DU TRANSFERT DU ¹³⁷CS A L'INTERFACE SOL -
FOUGERE
EN MILIEU FORESTIER SIBERIEN.**

CHOURA L.¹, ARDISSON G.², BARCI-FUNEL G.², KARATAEV V.¹

- 1- Laboratoire de Radioécologie, Université polytechnique de Tomsk, 30 avenue
Lenine, 634034 Tomsk, Russie
- 2- Laboratoire de Radiochimie et Radioécologie, Université de Nice - Sophia Antipolis,
28 avenue Valrose, 06108 Nice, France

L'objet de ce travail est d'étudier les processus de la migration et du transfert du ¹³⁷Cs dans les systèmes "sol - fougère". Les 3 prélèvements de sols et de 2 types de fougères (*Matteuccia struthiopteris* et *Pteridium aquilinum*) ont été effectués pendant les périodes végétatives, sur le même site, pour étudier la dynamique d'accumulation des radionucléides. Comme point de référence, on considère la région Sud de Tomsk comme étant la moins contaminée. L'autre lieu de prélèvement se trouve au nord-est de Tomsk, très proche de "Usine chimique Sibérienne", qui s'occupe entre autre du retraitement des déchets nucléaires. On peut s'attendre à ce que cette direction soit polluée à cause de la production de l'usine.

Les échantillons de sol et de fougères ont été comptés par spectrométrie γ avec un détecteur à semi-conducteur HP Ge. Un coefficient d'accumulation a été calculé comme étant le rapport entre l'activité du ¹³⁷Cs dans la fougère et l'activité du ¹³⁷Cs dans le sol. Le coefficient calculé a été divisé par la masse totale de fougère ramassée sur cette surface. Ce coefficient massique tient compte du changement de masse de la plante pendant sa croissance.

Les coefficients massiques décroissent avec le temps suivant une loi exponentielle. On peut expliquer ceci par l'existence d'une limite en accumulation de chaque élément pour les plantes avec le temps, et en particulier, pour les fougères. Le calcul la masse totale de ¹³⁷Cs dans les fougères ramassées a également permis de mettre en évidence une limite d'accumulation pour le ¹³⁷Cs dans les fougères avec le temps. Les coefficients **a** et **b** de l'équation reliant **K**, coefficient d'accumulation du ¹³⁷Cs et **X**, activité en ¹³⁷Cs dans le sol, $\ln K = a - bX$, ont été estimés. En utilisant cette équation, on obtient une relation entre l'activité en ¹³⁷Cs dans la fougère et celle du sol. On peut

conclure, qu'il y a une limite du facteur de transfert du ^{137}Cs qui dépend de l'activité massique du sol en Cs.

Catalytic Membrane Reactors for the oxidehydrogenation of propane: a reactor model

A. Comite¹, A. Turchini

Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale, Università di Genova

Via Dodecaneso, 31 –I-16146 GENOVA (Italy)

Many experimental efforts were done in order to improve the yield of propene in the oxidative dehydrogenation of propane either by means of new catalysts or by using new types of reactors. Inorganic membrane reactors can be used either as oxygen distributors over a catalytic packed bed or as structured catalysts where the membrane has catalytic properties [1]. Nevertheless few model studies were carried out to interpret the catalytic membrane reactor (CMR) performance in partial oxidation reactions and to find the best feed conditions and structural parameters.

This theoretical study concerns the influence of various parameters, such as: the reactor length, the catalytic layer thickness, the Thiele Modulus and the feeding conditions (premixed or separate feed of the reactants) on a CMR, applied to the oxidative dehydrogenation of propane. Plug flow pattern in the tube and the shell side of the membrane, isothermal conditions, steady state conditions, absence of external mass transfer were the main assumptions. Before the parametric study of the CMR performance, the accordance between the model and experimental data was checked [2].

Material balances in the tube and shell side, and the continuity equation in the catalytic layer in which reaction and diffusion take place were solved numerically by the orthogonal collocation method. The concentration profiles of the reactants along the tube side and the shell side (when the separate feed of the reactants was considered) of the reactor were drawn. The reactants profile across the active layer and support as a function of the axial position in the reactor length was described too.

The model has shown the influence of the nature of the support on the reactor performance when the latter works with a separate feed of the reactants. The separate feed of the reactants allows to better use the membrane as a contactor between the reactants into the catalytic layer in which a reaction zone is formed. Depending on the characteristics of the support the relation between conversion, selectivity and reactor length is discussed. The effect of the thickness was related to the influence of the Thiele Modulus. The thickness of the catalytic layer can give beneficial effects in the separation of the reactants and, as a consequence, in the propene yield when the mass transfer resistance of the support is not lower than that of the catalytic layer.

[1] A. Julbe, D. Farrusseng, C. Guizard, *Journal of Membrane Science*, 181 (2001) 3

[2] G. Capannelli, A. Bottino, D. Romano, O. Monticelli, A. Servida, F. Cavani, A. Bartolini, S. Rossini, in A. Parmaliana et al. (Editors), *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 119, Elsevier, 1998, p. 423

¹ Tel: (+39)0103538719
Fax: (+39)0103536199
E-mail: acomite@chimica.unige.it

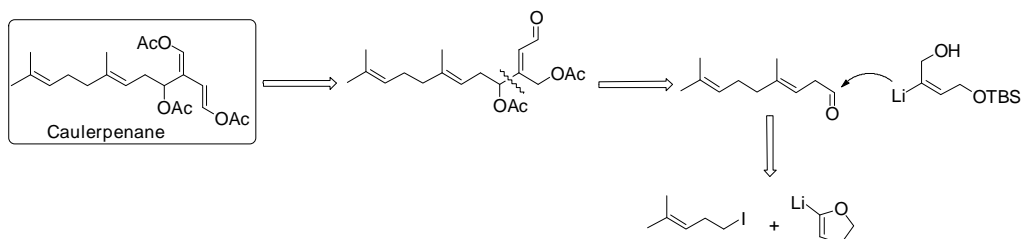
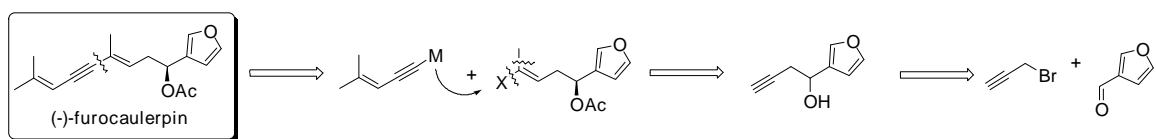
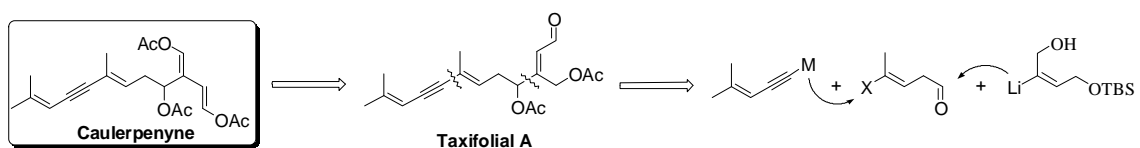
Total Synthesis of Terpenoids Isolated from *Caulerpa* Species

Laurent Commeiras

-Luc Parrain, Maurice Santelli

Jérôme, 13397 Marseille

Some metabolites from tropical algae have been described as implicated in chemical defense against grazing fishes and invertebrates in herbivores-riche tropical waters and this has been proposed to explain the proliferation of *Caulerpa taxifolia*, a tropical green seaweed, accidentally introduced in the Mediterranean. Compared to other *Caulerpa* species in the tropics, *Caulerpa taxifolia* contains large amount of caulerpenyne, a sesquiterpene isolated from 10 different species of *Caulerpa* and first identified from *Caulerpa prolifera*. Among its biological activities, caulerpenyne inhibits the proliferation of the fibroblastic cell line BHK 21/C13 from baby hamster kidney and the division of sea urchin eggs. The cytotoxicity was also demonstrated in various tumor cell lines. A few synthetic transformations from caulerpenyne, isolated from *C. taxifolia*, have been reported. However, no synthetic route toward caulerpenyne has been reported to date. Retrosynthesis scheme outlines our strategy for synthesizing caulerpenyne and one of its metabolites taxifolial A which could be considered as a good precursor of caulerpenyne.



Société Française de Chimie. Journées Franco-Italiennes de Chimie. Avril 2002

GlycerolSoft : un logiciel de traitement automatique des données de spectroscopie UV-Visible pour la détermination du taux de glycérol dans les produits alimentaires.

C. Cordella^{a,b} et D. Cabrol-Bass^b

a) AFSSA Sophia Antipolis, 105 route des Chappes. F-06902 Sophia-Antipolis Cedex

b) Laboratoire Arômes, Synthèses et Interactions, Université de Nice Sophia-Antipolis, Parc Valrose. F06108 Nice Cedex 2

L'Unité Abeille du laboratoire de l'AFSSA Sophia Antipolis est spécialisée dans l'analyse des produits de la ruche : miel, gelée royale, cire, pollen etc. Pour évaluer la qualité des aliments et notamment des miels, l'Unité s'intéresse tout particulièrement à certains traceurs chimiques tel que le glycérol. Son dosage est basé sur l'utilisation d'un kit enzymatique fourni par Boehringer-Mannheim qui permet, au moyen d'une dégradation enzymatique, d'évaluer l'état de fermentation des échantillons.

Dans la pratique, le traitement des données de spectroscopie UV-visible et l'obtention du résultat exploitable s'avèrent une procédure longue et fastidieuse. La précision du résultat est dépendante des conditions opératoires et de l'exploitation graphique des courbes obtenues.

GlycerolSoftTM a été développé pour automatiser les étapes du traitement des données spectroscopiques depuis le transfert de celles-ci depuis le spectrophotomètre jusqu'au traitement mathématique des courbes obtenues. Le logiciel assure également l'édition du bulletin d'analyse ainsi que l'archivage des données brutes et traitées.

Le poster présentera les fonctionnalités du logiciel au travers de ces diverses interfaces.

FICHE « AXES DE RECHERCHE »

destinée à promouvoir les discussions et les éventuelles coopérations entre équipes

ISTITUTO PER LO STUDIO DELLE MACROMOLECOLE ISMAC – CNR
SEZIONE DI GENOVA VIA DE MARINI 6 16149 GENOVA ITALY

Laboratoire: “Synthesis, structure and properties of novel polymeric materials”

Directeur : Dr. Giovanna Costa

Nombre de permanents : 3

Mots clés : polymerization, conjugated polymers, polymer dispersed liquid crystals, physico-chemical characterization, morphology

Axes de recherche développés et noms des responsables des diverses thématiques :

- Synthesis and characterization of substituted polyacetylenes for applications as speciality materials – Resp. Dr. Giovanna Costa
- New polymeric structures based on heteroatomic moieties for electronic and optoelectronic applications – Resp. Dr. Paola Stagnaro
- Liquid crystals dispersions in polymeric matrices for selfsupported films with electrooptical properties – Resp. Dr. Paola Stagnaro
- Morphometric investigations on filler-elastomers composites – Resp. Giovanna Costa

Thèmes d'éventuelles collaborations transfrontalières :

- Synthesis and characterization of substituted polyacetylenes for applications as speciality materials – Coll. Prof. Bernard Gallot CNRS, Laboratoire des Matériaux Organiques à Propriétés Spécifiques, BP24, 69390 Vernaison, France
- New polymeric structures based on heteroatomic moieties for electronic and optoelectronic applications – Coll. Prof. Alessandro Gandini EFPG-INPG, Laboratoire des Matériaux Polymères, BP65, 38402 Saint Martin d'Hères, France

Références d'articles récents en relation avec ces thèmes (5 maximum) :

- P.Stagnaro, B.Cavazza, V.Trefiletti, G.Costa, B.Gallot, B.Valenti “Polyacetylenes Bearing Mesogenic Side Groups: Synthesis and Properties, 1 Mesogenic Substituents with a Short Flexible Spacer” *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, **202**, 2065
- P.Stagnaro, G.Costa, A.Gandini “*Acid-Catalyzed Polycondensation of 2-Hydroxymethylthophene and Some of Its Homologues*” *Macromolecules* **2001**, **34**, 26
- G.Costa, P.Stagnaro, V.Trefiletti, B.Valenti “*Fotopolimerizzazione di acrilati e metacrilati a diversa funzionalità in miscela con cristalli liquidi*”, *Atti XV Convegno Italiano di Scienza e Tecnologia delle Macromolecole*, Trieste 24-27 settembre 2001
- V.Ferri, M.Scoponi, G.Costa, P.Stagnaro, B.Valenti “*Studio cinetico della polimerizzazione termo iniziata e fotoiniziata di miscele di metacrilati per la preparazione di compositi PDLC*” *Atti XV Convegno Italiano di Scienza e Tecnologia delle Macromolecole*, Trieste 24-27 settembre 2001
- M.Castellano, L.Falqui, G.Costa, A.Turturro, B.Valenti, G.Castello “*Investigation on elastomer-silica interactions by IGC and image analysis aided TEM*” *J.Macromol.Sci.-Physics*, **2002**, **0000**, 0000

Dosage de résidus du fluroxypyr dans l'oignon. Apport de la spectrométrie de masse comme technique de confirmation.

Guy Costagliola*; Yves Farizon**

Groupement de recherche et d'analyse des pesticides dans les produits alimentaires (GRAPPA)

UMR INRA-DGA/SDQPV

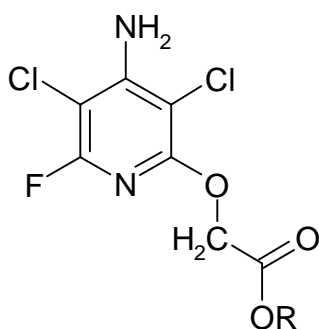
Domaine Saint Paul, Site Agroparc 84914 Avignon Cedex 9

*INRA **FREDON-PACA

Le fluroxypyr est un herbicide de la famille des dérivés de l'acide pyridyloxyacétique. La spécialité commerciale disponible en Europe contient la forme ester *fluroxypyr-meptyl*.

La forme ester est dotée d'une excellente pénétration cuticulaire, essentiellement par les feuilles, puis est dégradée en acide dans la plante.

Lors du dosage des résidus, fluroxypyr et fluroxypyr-meptyl sont donc susceptibles de coexister. La méthode de dosage préconisée est l'hydrolyse de l'ester suivie d'un dosage de l'acide.



R= CH₃ (CH₂)₅CH(CH₃)- *fluroxypyr-meptyl*
R= H *fluroxypyr*

Une méthode d'extraction/hydrolyse in-situ, puis une série de partages ont été nécessaires pour obtenir un extrait purifié qui sera traité par le butanol acide. Le dosage final se fera sous forme d'ester butylique du fluroxypyr en chromatographie gazeuse.

Le détecteur à capture d'électrons, habituellement utilisé pour doser les composés halogénés, malgré sa forte sensibilité n'a pas permis de doser le produit recherché dans l'oignon, qui est un substrat particulièrement chargé.

Nous avons choisi un détecteur à conductivité électrolytique (détecteur de Hall), beaucoup plus sélectif. Nous avons pu ainsi à la fois réduire le nombre d'étapes de préparation de l'échantillon et réaliser le dosage avec la limite de détermination requise.

Les échantillons sont confirmés en couplage chromatographie gazeuse/spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse multidimensionnelle (MS² et MS³) réalisée sur un système "ion-trap" a été utilisée pour augmenter la sensibilité et la sélectivité de la détection.

Mesityliminopropadienone Synthesis and Reactivity.

Fabien Borget^{*}, Isabelle Couturier^{*}, Majed Shtaiwi[†], Curt Wentrup[†]

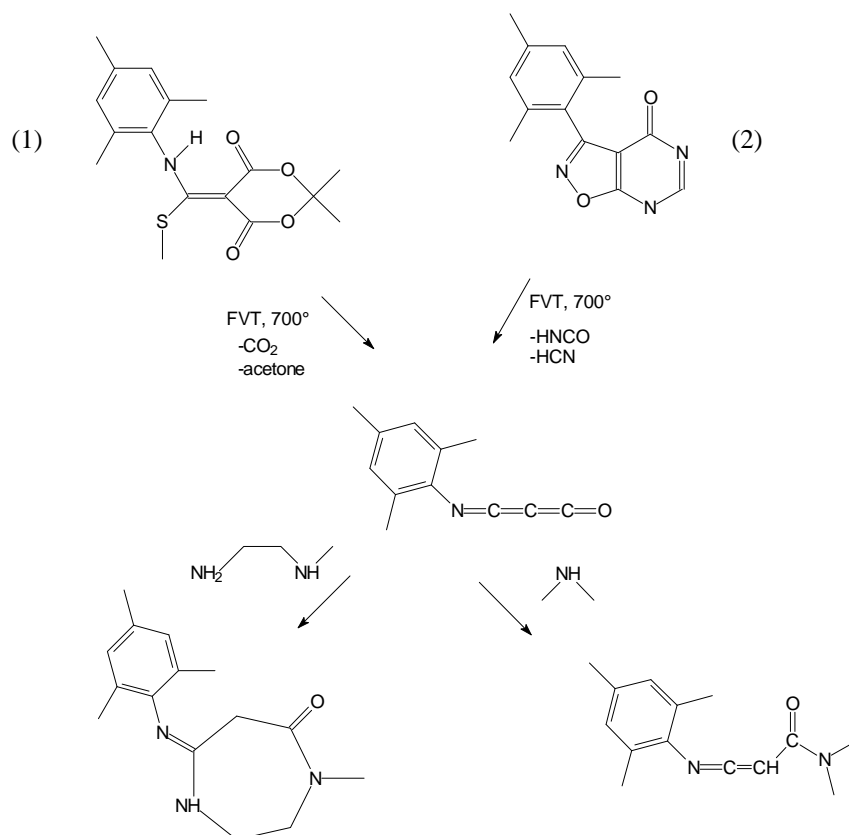
^{*}PIIM, UMR 6633
Université de Provence et CNRS
Case 252, Centre de St Jérôme
13397 MARSEILLE cedex 20
France
Fabien.Borget@piimsdm.univ-mrs.fr

[†] Reactive Intermediates & Unusual
Molecules Group
Chemistry Department
University of Queensland
Qld 4072, BRISBANE
Australia

Since the discover of C_3O_2 ($O=C=C=C=O$) in 1906 by Diels, numerous cumulenes were characterized. One class of these linear cumulenes, the iminopropadienones ($R-N=C=C=C=O$), is very reactive and very unstable and is a real challenge to synthesize.

We present here an original method of the mesityliminopropadienone formation by Flash Vacuum Pyrolysis (FVP) of two different precursors (Cf. scheme)¹.

Meldrum's acid derivatives (1) and substituted isoxazolopyrimidinones (2) were synthesized and pyrolyzed under high vacuum. FVP coupled with the cryogenic matrix isolation technique allows a characterization of the iminopropadienone by FTIR spectroscopy. The reactivity with dimethylamine and methylethylenediamine was also studied by FTIR and NMR spectroscopy.



¹ Mosandl, T. ; Kappe, C.O. ; Flammang, R. ; Wentrup, C. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1992**, 1571

A challenge for synthesis : The heterocyclic spirocyclotriphosphazenes, potential supramolecular materials

Henri-Jean CRISTAU

Laboratoire de Chimie Organique (UMR 5076) Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier

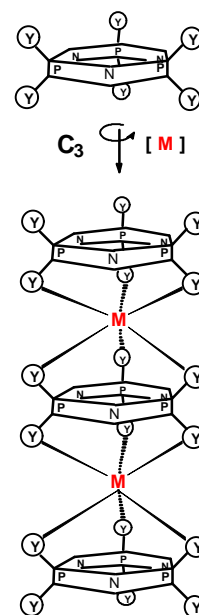
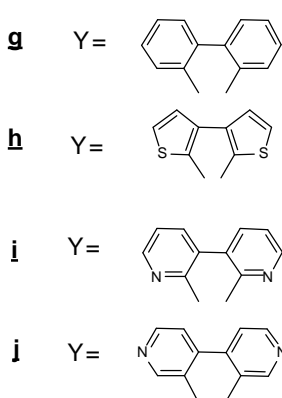
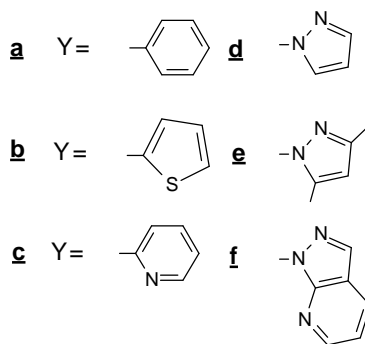
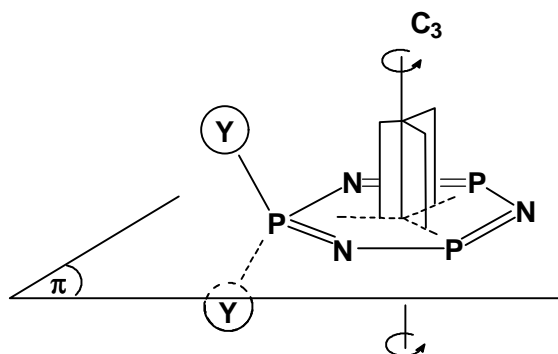
The cyclotriphosphazenes $N_3P_3Y_6$ exhibit a skeleton with alternating single and double P-N bonds. The inorganic ring is almost planar and shows a pseudo-aromatic character.

Such heterocycles are characterized by tetrahedral phosphorus atoms with two substituents Y outside (on both sides) of the central ring. The six substituents Y are located in three planes perpendicular to the inorganic ring, according to the C_3 symmetry axis. Such structures are unique in regard to the usual (hetero-)aromatic compounds.

It can be expected from such original geometrical structures interesting physical properties by stacking of several units along the C_3 symmetry axis. Our goal is to induce such stacking by complexation of heterocyclic Y substituents with hexacoordinating transition metal M.

The first challenge was to synthesize cyclotriphosphazenes with heterocyclic Y substituents, specially with stable P-C or P-N bonds, and further with spirocyclic bis-heterocyclic Y-Y substituents.

Several synthetic pathways were used to obtain the various cyclotriphosphazenes shown here and will be presented, as well as our first results in the complexation of transition metals.



CHEMICAL AND PHYSICAL INVESTIGATION OF SILICEOUS SPICULES FROM NATURAL SPONGES

Amenitsch H.^(a), Benatti U.^(b), Causà M.^(d), Croce G.^(d), Frache A.^(d), Giovine M.^(c), Marchese L.^(d), Milanesio M.^(d), Viterbo D.^(d)

(a) SINCOTRONE TRIESTE, SAXS-beamline, I-34012 Basovizza (TS), Italy

(b) DIMES sez. Biochimica, Università' di Genova, Via L.B. Alberti 2, I-16132 Genova, Italy

(c) CNR, direzione progetto finalizzato biotecnologie, Via L.B. Alberti 4, I-16132 Genova, Italy

(d) DISTA, Università' del Piemonte Orientale "A.Avogadro", C.so T.Borsalino 54, I-15100 Alessandria, Italy

Biosilification, the biological formation of amorphous silica, occurs in a wide variety of living organisms and several experimental data show that silica is essential for their normal growth and function. The silica swallowed by sponges is stored in needle-like spicules or other skeletal structures. Silicious spicules are produced within specialised cells and contain generally an organic axial filament around which silica is deposited.

Our spicule samples, in which the inorganic envelope is composed exclusively by amorphous silica, come from two different regions: Petrosia, Geodia and Tethya are of the Mediterranean sea, while Scolymastra and Calix are of the Antarctic sea. The morphological analysis revealed that most spicules have an elonged needle-like shape with different dimensions, from some mm of Scolymastra to 200 μm of Calix and Petrosia. Only two spicules, Geodia and Tethya, also present spheroidal particles with a diameter of about 50 μm . Grinding of the acicular samples brakes some of the needles and it becomes possible to observe their cross-section and, in some cases, cavities with an estimated diameter around 1 μm can be seen. These cavities are the probable site where the proteins responsible for the spicule growth are hosted.

SAXS measurements indicated that inside the needle-like spicules a high degree of order is present in the organisation of the protein fibres forming the central filaments and the different number of diffraction spots obtained from different samples indicates that the degree of order varies from species to species.

Thermal treatments affects the hydrogen bond FTIR broad band at 3700-2400 cm^{-1} at increasing temperatures. At the beginning the thermal degradation causes a decrease of the -NH stretching band in the 3200-2400 cm^{-1} range, indicating the degradation of the protein amino acid groups. At higher temperatures, a decrease of the -OH band in the 3700-3000 cm^{-1} range is recorded and a band at 3680 cm^{-1} due to the silanol hydroxyl modes appears. In some samples a band at 1631 cm^{-1} due to the C=O stretching of the peptide groups is observed. Its position is an indication that the protein has a large number of β -sheet structures.

The protein of spicules is called silicatein (from **silica protein**) and the its primary sequence is very similar to that of Cathepsin L and for this reason the two three-dimensional structures of these proteins should be similar. The amino acids of silicatein which have some catalytic role in the silica growth are ²⁵Ser and ¹⁶³His. These informations were the starting point for a theoretical study to understand the role of these amino acids in silica biomineralization. The different computational techniques used to determine the thermodynamic feasibility for the formation of hydrogen bonds and covalent bonds with silica show that indeed serine and histidine play a fundamental role in the dimerization of silicic acid from its neutral and ionic forms.

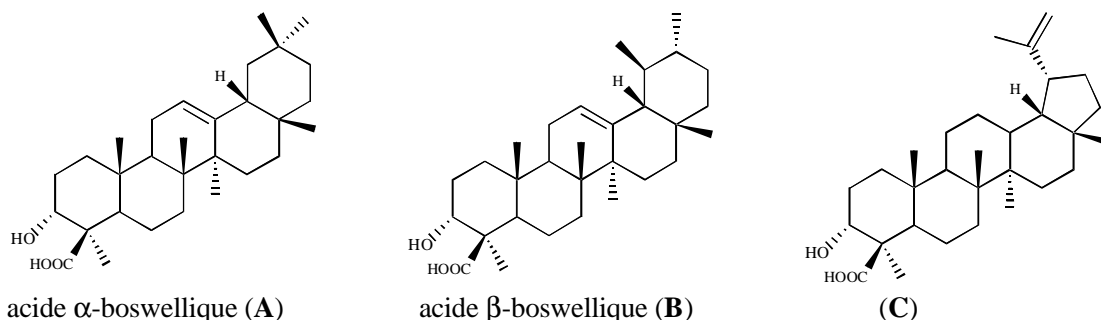
Caractérisation structurale d'un nouveau triterpène à partir d'encens commercial (*Boswellia* sp., Burseraceae)

C. Mathe, G. Culioli, P. Archier et C. Vieillescazes

Laboratoire de Chimie Bio-Organique et des Systèmes Moléculaires Vectoriels (Directeur : Pr B. Pucci),
Université d'Avignon et des Pays de Vaucluse, Faculté des Sciences, 33, Rue Louis Pasteur 84000 Avignon,
France.

L'encens est une gomme-oléorésine exsudée par certaines espèces d'arbres appartenant au genre *Boswellia* Roxb. ex Colebr. (plus particulièrement *B. carteri* Birdw. et *B. frereana* Birdw.).

Au cours de nos travaux portant sur l'étude phytochimique d'encens commercial [1], nous avons mis en évidence, à partir de matériel provenant d'Erythrée, trois triterpènes pentacycliques (**A**, **B** et **C**) présentant des squelettes différents. Les composés **A** et **B** sont les métabolites majoritaires habituellement présents dans l'extrait méthanolique d'encens [2,3] : il s'agit des acides α - et β -boswelliques qui appartiennent respectivement aux familles des oléananes et des ursanes.



Ces travaux nous ont également permis de purifier et de caractériser un triterpène original ayant un squelette carboné propre au groupe des lupanes (**C**).

La structure que nous proposons pour ce nouveau triterpène (**C**) a été établie sur la base de données spectroscopiques IR, UV, SM, RMN 1D et RMN 2D homo- (COSY ^1H - ^1H et NOESY ^1H - ^1H) et hétéronucléaires (HMQC, HMBC).

Références :

- [1] Archier P. et Vieillescazes C., (2000) Characterisation of various geographical origin incense based on chemical criteria, *Analisis*, **28**, pp233-237.
- [2] Tucker A. O., (1986) Frankincense and myrrh, *Economic Botany*, **40**, pp425-433.
- [3] Maupetit P., (1984) New constituents in olibanum resinoid and essential oil, *Perfumer & Flavorist*, **9** (6), pp19-37.

Dynamique des molécules tensioactives C12E5 aux interfaces eau/air **Dynamics of C12E5 surfactant molecules at water/air interfaces**

V. CUNY *, **M. ANTONI †** et **M. ARBELOT ***

*** UMR – 6009 Synthèse, Mécanismes, Modélisation, Molécules Bioactives**
CIMM/AM3

† UMR – 6171 Systèmes Chimiques Complexes

Faculté des Sciences et Techniques de St Jérôme – 13397 MARSEILLE Cedex 20

✉ : valericcuny@yahoo.fr, antoni@ms531u07.u-3mrs.fr, michel.arbelot@am3.u-3mrs.fr

Mots - clés : Tensioactifs – Dynamique Moléculaire –Interface Eau/Air

Keywords : Surfactants – Molecular Dynamics – Water/Air Interface

L'étude de la réactivité des molécules tensioactives motive depuis de nombreuses années des travaux théoriques et appliqués. Ces molécules ont une particularité structurale spécifique: chacune possède une partie hydrophobe (ou chaîne alkyle) et une partie hydrophile (ou tête polaire) qui leur confère un rôle fondamental dans les propriétés physiques et chimiques des interfaces. Cette structure permet notamment d'abaisser ou d'augmenter la tension superficielle d'interfaces fluides et donc de stabiliser ou de déstabiliser des bulles ou des milieux dispersés comme les émulsions. Il en résulte que les molécules tensioactives constituent l'élément principal de l'action de nettoyage des surfaces.

L'objectif de cette étude est de décrire par la dynamique moléculaire le comportement de molécules tensioactives non ioniques (éthers de polyoxyéthylènes glycols) notamment à l'interface eau/air. Nous nous intéressons particulièrement à l'inclinaison des parties hydrophobes et hydrophiles de ces molécules, à leurs propriétés de transport et à leur disposition sur l'interface considérée.

L'utilisation du module de dynamique moléculaire du package Cerius², en se basant sur le champ de force CFF91, permet de suivre l'évolution temporelle du système et notamment de s'intéresser à la dynamique microscopique caractéristique des interfaces en présence de molécules tensioactives.

A CHEMOMETRIC APPROACH FOR THE SEPARATION OF SOME PSYCHOTROPIC DRUGS AND THEIR METABOLITES BY LIQUID CHROMATOGRAPHY

P. M. Cutroneo¹, P. Ficarra¹, M.Sergent², A.M. Siouffi³, R. Phan-Tan-Luu²

¹*University of Messina, Pharmaco-Chemical Department, Faculty of Pharmacy, Messina, Italy*

²*University of Aix-Marseille III, Laboratoire de Méthodologie de la Recherche Expérimentale, Faculty of Sciences St. Jérôme, Marseille, France*

³*University of Aix-Marseille III, Laboratoire de Synthèse, Catlyse et Chiralité, Faculty of Sciences St. Jérôme, Marseille, France*

An experimental design methodology has been applied to the analysis of some psychotropic drugs and their active metabolites in biological fluids using reversed phase liquid chromatography with diode array detection. The goal of this work was to set standard chromatographic conditions for routine therapeutic drug monitoring at a psychiatric hospital.

Ternary mixtures of solvents (acetonitrile/methanol/phosphate buffer) have been employed to improve selectivity of the studied compounds. A chemometric approach is of a great advantage for the selection of appropriate proportions of these solvents. Furthermore, the pH of mobile phase and buffer concentration might also be considered for separation of ionizable compounds. To maintain a reasonable k range, it is convenient to vary simultaneously pH, solvent strength and mobile phase composition. In order to determine the optimal chromatographic conditions, a combined experimental design, obtained by crossing a three-component mixture design with a classical pentagonal arrangement for the two process parameters (pH and buffer concentration), has been carried out.

In order to find the best compromise between selectivity and analysis time, a multicriteria decision making approach has been used. In our study, an innovative application of the desirability function to combined experimental design has been performed. This procedure allowed us to determine an optimal *zone* for solutes separation.

Distribuzione di Pb, Cd e Hg ed individuazione di possibili bioindicatori nell'ecosistema marino costiero di Baia Terra Nova (Ross Sea-Antartide), mediante l'utilizzo della Banca Campioni Ambientali Antartici

Abelmoschi M.L., Dalla Riva S., Frache R., Grotti M., Ianni C.,
Magi E., Rivaro P., Soggia F.

Il progetto della Banca Campioni Ambientali Antartici (BCAA) è stato realizzato dalla Sezione di Chimica Analitica ed Ambientale del Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale dell'Università di Genova, nell'ambito del Programma Nazionale di Ricerca in Antartide (PNRA), Settore di Ricerca 9 - Contaminazione Chimica.

Scopi principali di questa struttura sono essenzialmente un supporto a programmi di monitoraggio dell'ecosistema intorno alla base italiana in Antartide, Baia Terra Nova (Ross Sea). Infatti, le misure a scopo preventivo richiedono molto spesso l'ottenimento di serie storiche di dati al fine di individuare una certa tendenza evolutiva dei contaminati presi in esame. In questo contesto la BCAA svolge un aspetto fondamentale, grazie alla conservazione a lungo termine di campioni rappresentativi dell'ecosistema antartico.

Una delle attività svolte all'interno del progetto della BCAA riguarda lo studio della caratterizzazione dei cicli biogeochimici di Pb, Cd, Hg e l'individuazione di possibili bioindicatori tra gli organismi più rappresentativi dell'ecosistema marino costiero di Baia Terra Nova. L'attenzione è stata focalizzata sullo studio dei livelli di questi metalli pesanti sia in matrici abiotiche (sedimento, pack-ice e neve) che matrici biotiche. In particolare, si è studiato la biomagnificazione dei metalli indagati lungo la rete trofica, e le relazioni che intercorrono tra organismi e comparti abiotici di tale ecosistema.

I cicli finora presi in considerazione hanno evidenziato concentrazioni di Pb, Cd e Hg molto più basse nella componente abiotica (pg/g-ng/g) rispetto a quella biotica (µg/g).

La determinazione di questi metalli negli organismi scelti dalla BCAA, per poter essere utilizzati come bioindicatori, ha messo in evidenza delle tendenze particolari per ogni elemento.

Il Hg ha messo in evidenza la tendenza a biomagnificare lungo la rete trofica, con valori di concentrazione che seguono questo andamento crescente: fitoplancton<organismi erbivori<invertebrati bentonici detritivori (sia sospeso che sedimentato)<organismi scavengers opportunistici e predatori.

Per quanto concerne il Cd, si sono notate concentrazioni maggiori in specie detritivore ed opportunistiche rispetto a specie prevalentemente erbivore, e fenomeni di accumulo in alcuni organi di certe specie (ghiandola digestiva di molluschi bivalvi).

In tutti gli organismi indagati, per il Pb si sono riscontrate concentrazioni molto basse e nessun andamento particolare nella struttura della comunità bentonica di Baia Terra Nova.

Des conjugués Bicyclame-Galactolipides comme inhibiteurs de la pénétration cellulaire du virus de l'immunodéficience humaine (VIH)

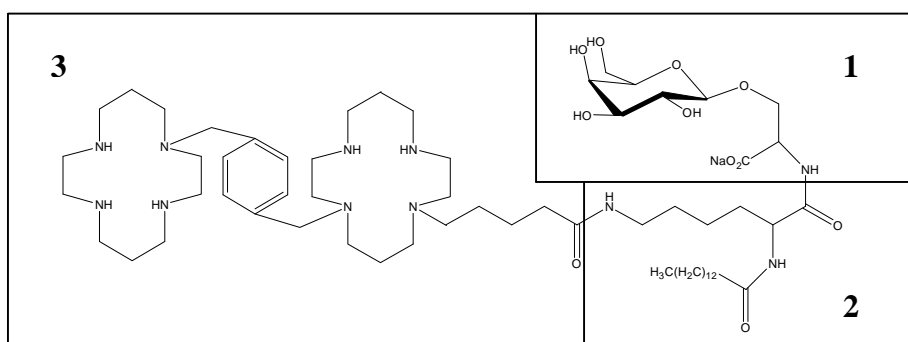
J.M. Daoudi, J. Greiner, P. Vierling

Laboratoire de Chimie Bioorganique, UMR 6001 CNRS, Université de Nice-Sophia Antipolis, Parc Valrose, 06108 Nice Cedex 2, France.

Les stratégies thérapeutiques employées actuellement pour combattre le SIDA reposent sur l'utilisation de combinaisons de médicaments orientés contre deux protéines enzymatiques du VIH-1 : la transcriptase inverse et la protéase. Ces polythérapies montrent, par leur efficacité, l'intérêt des associations médicamenteuses qui visent simultanément plusieurs étapes du cycle de réplication du VIH. Pour notre part, nous nous sommes intéressés à l'étape de la pénétration du virus dans la cellule. En effet, des inhibiteurs de la pénétration cellulaire associés aux antiviraux actuellement utilisés en clinique permettraient de lutter encore plus efficacement contre la pathogénie du virus.

Durant la première étape de son cycle viral, le VIH se fixe sur la membrane cellulaire, via des interactions spécifiques entre la glycoprotéine gp120 et un récepteur cellulaire, principalement la protéine CD4 mais aussi dans certains cas GalCer. Par la suite, l'enveloppe virale et la membrane cellulaire fusionnent par l'entremise d'un corécepteur cellulaire, essentiellement CXCR4 et CCR5, et de la glycoprotéine gp41. Le contenu du virion est alors injecté à l'intérieur de la cellule et entame son cycle de réplication.

Des glycolipides, analogues de GalCer et dérivés du synthon **1** ci-dessous, ont été développés au laboratoire dans le but d'inhiber les interactions gp120/récepteur. Les résultats des différents tests cellulaires ont montré une activité prometteuse sur des cellules infectés par le VIH [1]. Pour accroître leur efficacité anti-VIH, nous avons combiné ces molécules aux « bicyclames » (analogues du synthon **3** ci-dessous), qui sont des antagonistes très efficaces de CXCR4 [2]. De tels conjugués permettraient d'inhiber à la fois les interactions gp120/récepteur et les interactions gp120/récepteur/co-récepteur (CXCR4). Nous présenterons la synthèse du conjugué ci-dessous ainsi que les résultats des tests biologiques effectués sur cette molécule.



[1] B. Faroux-Corlay, J. Greiner, R. Terreux, R. Cabrol-Bass, A.M. Aubertin, P. Vierling, J. Fantini, *J. Med. Chem.*, **44**, 2188-2203 (2001).

[2] E. De Clercq, *Mol. Pharmacol.*, **57**, 833-839 (2000).

Photocatalytic oxidation of organic pollutants on TiO₂ catalysts: mechanistic aspects and FT-IR investigation

P. Davit, G. Martra and S. Coluccia

Dipartimento di Chimica IFM, Università degli Studi di Torino, Via P. Giuria 7, 10125 Torino, Italy

Heterogeneous photocatalysis in aqueous dispersion containing semiconductor powders irradiated by near-UV light is a fast growing field of basic and applied research, especially for the case of the oxidation processes of organic pollutants in waste waters, or in air. The applicability of the photocatalytic method to water purification has been discussed recently including an assessment of the process economics in comparison with other methods.

Phenol, nitrophenols, toluene and acetonitrile are some of the more toxic and refractory pollutants found in the waste waters and in the atmosphere of industrial areas and, due to their noxious nature, a strategy should be adopted for their abatement. Among various methods which could be effective in the degradation of these compounds, heterogeneous photocatalysis is one of the most attractive as it is an economic process and it can be successfully carried out in mild conditions.

In the present work, FTIR investigations were carried out on TiO₂ powders (Merck and Degussa P25) pressed in the form of self-supporting pellets and placed in a quartz cell equipped with KBr windows and connected to a conventional vacuum line, allowing adsorption-desorption experiments to be carried out *in situ*. IR spectra (4 cm⁻¹ resolution) were recorded with Bruker IFS48 and Vector22 spectrophotometers. In the photo-oxidation experiments the samples were irradiated through the quartz walls of the IR cell by a 500 W medium pressure Hg lamp.

The photo-degradation of these compounds was carried out both in the gas-solid regime, and in a simulated liquid-solid regime obtained by allowing water vapor onto the catalysts. In these conditions the surface centres are no longer Ti⁴⁺ and O²⁻ ions of the TiO₂ lattice, as the surface is covered by a full monolayer of water molecules and hydroxyl groups. These last species play a fundamental role in the first steps of the photo-degradation process by producing highly reactive OH[•] radicals through interaction with photogenerated holes h⁺. Moreover, they act as adsorbing centres for reactants, intermediate species and products.

Due to the interaction with the compounds under examination, some surface hydroxyl groups of TiO₂ exhibit a basic reactivity towards acid molecules: the consumption of free OH groups and the appearance of oxidized species confirms that an acid-base reaction occurs.

The photo-degradation occurs on the surface of the catalysts up to an almost complete mineralization of the organic compounds.

The two morphologically different TiO₂ powders exhibited different surface reactivity in the hydrated form. Hydroxyl groups on the surface of the TiO₂ P25 were observed to behave as nucleophilic agents, while the organic compounds are adsorbed in a weakly perturbed form by the OH groups on TiO₂ Merck. These features could account for the different photocatalytic behavior observed for the two TiO₂ powders.

The photo-activity progressively decreases for the catalysts pre-outgassed at increasing temperatures: the photo-degradation does not occur on a completely dehydroxylated sample, clearly confirming that OH groups play a key-role in the photo-oxidative process.

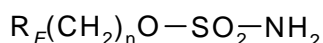
SYNTHESE DE SULFAMATES HAUTEMENT FLUORES ET EVALUATION DE LEURS PROPRIETES TENSIOACTIVES

Khaled DEBBABI, Frédéric GUITTARD* et Serge GERIBALDI

*Chimie des Matériaux Organiques et Métalliques (CMOM), U.F.R. Faculté des Sciences,
Université de Nice-Sophia Antipolis, Parc Valrose, 06108 Nice Cedex 2.
Tel : +33(0)492076158 , Fax : +33(0)492076156 , Email : debbabi@unice.fr*

Les sulfamates représentent une famille de composés très intéressante en chimie organique en raison de l'intérêt que présentent ces composés en tant que tels, ou comme intermédiaires réactionnels possédant une réactivité riche et diversifiée. En effet, on les trouve dans de nombreux domaines allant des matériaux industriels aux composés pharmaceutiques ayant une riche activité biologique. Nous savons, par ailleurs, que l'introduction de chaînes hautement fluorées dans une structure, confère à cette dernière, et comparativement à son homologue hydrocarboné, de nombreuses propriétés spécifiques tant physiques que chimiques comme par exemple, une plus grande stabilité chimique et thermique, une faible tension de surface, une forte tension de vapeur, un point d'ébullition relativement bas, une densité élevée...

A travers les récents travaux effectués au laboratoire, nous avons mis au point la synthèse de nouveaux tensioactifs hautements fluorés de type sulfamates par deux méthodes différentes selon le nombre d'espaces hydrocarbonés séparant la chaîne fluorée de l'atome d'oxygène.



L'objectif de ce travail est de rapporter la synthèse ainsi que l'étude des propriétés physicochimiques des sulfamates fluorés synthétisés.

*correspondance : guittard@unice.fr

SYNTHESIS AND CHARACTERISATION OF SILICEOUS MATERIALS WITH CONTROLLED MESOPOROSITY AND THERMAL STABILITY

V. Dellarocca^a, P. Quagliotto^b, G. Viscardi^b, L. Marchese^c, E. Barni^b, and S. Coluccia^a

^a Dipartimento di Chimica IFM, Università di Torino, Via P. Giuria 7, 10125 Torino, Italy.

^b Dipartimento di Chimica Generale ed Organica Applicata, Università di Torino, C.so Massimo D'Azeglio 48, 10125 Torino, Italy.

^c Dipartimento di Scienze e Tecnologie Avanzate, Università del Piemonte Orientale 'A. Avogadro', c.so Borsalino 54, 15100 Alessandria, Italy.

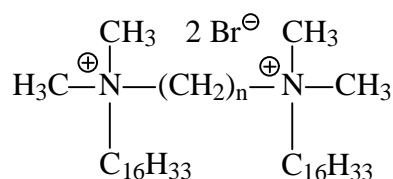
Ammonium-type gemini surfactants, having hydrophobic chains and a polymethylene spacer of variable length, were prepared in view of their application as templating agents for the synthesis of catalytically active silica mesoporous structures^{1,2}.

Their behaviour as tensides (e.g. critical micellar concentration, degree of counterion binding) was determined by conductivity measurements. The

interest in mesoporous materials, in particular MCM-41, MCM-48 and MCM-50, has grown in the last years, as the large pores and channels (2-15 nm) allow the access also to bulky organic molecules. These systems belong to the M41S family of mesoporous silicas synthesised in 1992 by Mobil Oil Company³: MCM-41 has hexagonal (mono-dimensional) array of channels, MCM-48 has cubic (three-dimensional) structure and MCM-50 shows a lamellar structure. By gemini surfactants with different length of the polymethylene spacer, it is possible to direct the synthesis to one of the M41S phases; for example, using a gemini with spacer varying from 4 to 10 C atoms (C₁₆-C₄-C₁₆ ÷ C₁₆-C₁₀-C₁₆), hexagonal MCM-41 phase was synthesised, whereas with a C₁₆-C₁₂-C₁₆ and C₁₆-C₃-C₁₆ gemini, MCM-48 and MCM-50 phases were respectively obtained. Varying the length of the C-spacer, it is also possible to modulate structural parameters, such as thickness of the silica walls, pores and channels size. Noticeably, by this approach it is possible to produce supports with highly controlled structure and, also, with enhanced thermal stability.

The dimension and shape of the cavities of these mesoporous materials were monitored by using photoluminescent probes, such as pyrene or cumarine-6. In fact, by the use of these markers, it is possible to calculate the critical micellar concentration (CMC) of the aqueous solution of the surfactant and, then, to obtain information on the structure of the micelles inside the siliceous materials⁴.

These siliceous supports are very interesting in the field of heterogeneous catalysis as they can be functionalised with heteroatoms (such as Ti, Co, V, etc.) which confer high catalytic activity in the epoxidation of olefins and other reactions⁵.



Gemini surfactant

¹ P. Van Der Voort, M. Mathieu, F. Mees, E.F. Vansant, *J. Phys. Chem. B*, 102 (1998) 8847.

² Q. Huo, D.I. Margolese, G.D. Stucky, *Chem. Mater.*, 8 (1996) 1147.

³ J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, T.W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10834.

⁴ L. Sicard, B. Lebeau, J. Patarin, R. Zana, *Langmuir* 18 (2002) 74.

⁵ Corma, A. *Chem. Rev.* 97 (1997) 2373.

COMPARAISON DE STRATEGIES DE SYNTHÈSE DE « POLYAMIDE NUCLEIC ACIDS » (PNA) EN PHASE LIQUIDE.

G. DEPECKER, C. DI GIORGIO, C. SCHWERGOLD, S. CALDARELLI,

M.L. LEROUX A. DI GIORGIO, N. PATINO, R. CONDOM.

Laboratoire de Chimie Bio-Organique, UMR CNRS-UNSA 6001 Université de Nice
Sophia-Antipolis, 06103 Nice Cedex 2, France.

L'utilisation des analogues nucléotidiques antisens constitue une nouvelle voie en thérapie antivirale.

Les Polyamide Nucleic Acids (PNA) sont des analogues structuraux d'oligonucléotides constitués d'un squelette N-(2-aminoéthyl)-glycine lié à une base nucléique par l'intermédiaire d'un groupement méthylène carbonyle. Ces molécules achirales et non chargées sont capables de s'hybrider avec des séquences d'ARN ou d'ADN complémentaires. Les complexes formés sont très stables, plus stables que ceux formés par deux fragments complémentaires d'oligonucléotides naturels. Ils sont résistants aux nucléases, protéases et peptidases.

Les PNA sont généralement synthétisés en phase solide, ce qui induit un coût élevé. La synthèse en phase liquide permet l'obtention de quantités plus élevées qu'en phase solide, à des coûts plus modestes. Ce type de synthèse accroît par ailleurs la diversité des réactifs et des groupements de protection utilisables.

Nous avons développé quatre stratégies de synthèse en phase liquide de PNA hexamères. Deux d'entre elles sont similaires à celles utilisées en synthèse peptidique (stratégies divergente ou convergente)[1-3]. Deux autres, originales, sont basées sur la stratégie FPB utilisant un squelette polyamide multiprotégé (FPB : Fully Protected Backbone)[4,5].

La première stratégie originale, FPB, consiste en la synthèse d'un squelette polyaminoéthylglycine amide protégé par autant de groupements protecteurs différents et orthogonaux qu'il y a de bases nucléiques de nature différente à introduire sur le PNA. Après obtention du squelette multiprotégé, une série de déprotection sélective et de couplage permet d'obtenir le PNA souhaité.

La seconde stratégie est un mélange de la synthèse classique divergente et de la FPB. Le PNA cible est construit en utilisant des fragments polyaminoéthylglycine amide N-protégés et des fragments de PNA.

Ces différentes stratégies seront analysées, comparées et illustrées avec des exemples.

[1] A. Farèse *et al.* **Tetrahedron Letters** 1996, 37; 1412-1416.

[2] A. Farèse *et al.* **Nucleosides & Nucleotides** 1997, 16; 1893-1906.

[3] A. Farèse-Di Giorgio *et al.* **Nucleosides & Nucleotides** 1999, 18; 263-275.

[4] C. Di Giorgio *et al.* **Tetrahedron** 1999, 55; 1337-1358.

[5] G. Depecker *et al.* **Tetrahedron Letters** 2001, 42; 8303-8306.

CARACTERISATION DES HUILES PETROLIERES DE MEDITERRANEE ETUDE COMPAREE DES TECHNIQUES GLOBALES (IRTF / FLUORESCENCE UV) ET SEPARATIVES (CPG / SM) (*)

L.Douifi**, A.Permanyer*, J.Lamontagne**, J.Kister**

*Dpt. de Geoquímica, Universitat de Barcelona. Martí i Franquès, s/n. 08028 Barcelona, Espagne.

**Laboratoire de Géochimie Organique Analytique et Environnement (GOAE), CNRS UMR 6171 case 561 Université d'Aix-Marseille III 13397 MARSEILLE cedex 20.

La méthode du 'fingerprint' [1] basée sur la technique de Chromatographie en Phase Gazeuse couplée à la Spectrométrie de Masse est la méthode la plus communément utilisée par les compagnies pétrolières pour mettre en évidence d'éventuelles discontinuités entre les réservoirs pétroliers. Ces dernières ont une influence directe sur la maturité des huiles issues de ces réservoirs.

Les techniques de Fluorescence U.V. en mode Excitation - Emission Synchrones (UV EES) et d'Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF) appliquées à l'étude des huiles pétrolières permettent de comparer différents échantillons en offrant l'avantage de ne pas détruire leurs équilibres internes. La technique d'IRTF nous donne des informations sur la nature et la proportion de composés aliphatiques et aromatiques [2]. La technique de fluorescence UV EES nous renseigne sur le degré de condensation des poly-aromatiques [3].

Le but de ce travail a été de comparer la méthode du 'fingerprint' aux techniques d'IRTF et de fluorescence UV EES, et ceci afin de déterminer l'évolution géochimique des échantillons impliquant la présence ou non de discontinuités entre les différents réservoirs pétroliers. Pour cette étude, quatre huiles (Casablanca 8, Casablanca 11, Boquerón et Rodaballo) ont été choisies dans le champ pétrolier de Casablanca en face du détroit de l'Ebre (Espagne).

Les résultats obtenus avec ces différentes techniques nous ont permis, comme lors d'une précédente étude [4], d'aboutir aux mêmes conclusions en ce qui concerne le degré de maturité de chacun des échantillons. L'évolution géochimique peut donc être étudiée de façon similaire par CPG/SM, IRTF et fluorescence UV EES. De ce fait, ces deux dernières techniques constituent une alternative intéressante, car plus rapides et moins coûteuses, pouvant intéresser les compagnies pétrolières.

Mots clefs : vieillissement, huiles pétrolières, CPG/SM, Fluorescence UV, IRTF

(*) *Travail réalisé dans le cadre d'une A.C.I. : Catalogne / P.A.C.A.*

REFERENCES

- [1] Kaufman R. L., Ahmed A. S. and Elsinger R. L. Gas Chromatography as a development and production tool for fingerprinting oils from individual reservoirs : applications in the Gulf of Mexico, GCS-SEPM Foundation 9 th Annual Research Conf. Proc., Austin, 1990, 263-282.
- [2] Guiliano M., Mille G., Kister J., Muller J.F., Journal de chimie physique, 1988, 85, 963-970.
- [3] Kister J., Pieri N., Alvarez R., Diez M. A., Pis J.J., Energy & Fuels, 1996, 10, 948.
- [4] Permanyer A., Douifi L., Lahcini A., Lamontagne J., and Kister J FTIR and SUVF spectroscopy applied to reservoir compartmentalization : a comparative study with gas chromatography fingerprints results, 2001, Fuel, sous presse.

Étude de la stabilité d'huiles d'olives vierges (*Olea europaea sativa*) par IRTF dans des conditions d'oxydation contrôlées

Yveline LE DRÉAU¹, Denis OLLIVIER², Jacky KISTER¹ et Jacques ARTAUD²

¹Laboratoire de Géochimie Organique Analytique et Environnement, UMR CNRS 6171

Case 561, Faculté des Sciences et Techniques de St Jérôme Aix – Marseille III

²Laboratoire de Chimie Analytique de l'Environnement, UMR CNRS 6171

Case 312, Faculté des Sciences et Techniques de St Jérôme Aix – Marseille III

L'objectif de ce travail est d'étudier les effets d'une oxydation contrôlée et les modifications qu'elle entraîne sur des huiles d'olives vierges françaises. L'intérêt d'une telle étude est de développer un aspect prédictif quant à l'évolution naturelle des huiles d'olive vierges vis à vis de l'oxydation et d'évaluer leur stabilité dans le temps.

La caractérisation structurale et l'étude du vieillissement des huiles nécessitent une approche analytique non destructrice des édifices macromoléculaires en équilibre. Parmi les techniques non destructrices globales, la spectrométrie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est une des plus utilisées. De plus, cette technique analytique simple ne nécessite pas de préparations complexes des échantillons.

Afin de simuler les phénomènes de vieillissement, une cellule d'oxydation horizontale, mise au point au laboratoire et adaptable au microscope IRTF, a été utilisée. Le suivi en continu de l'évolution des huiles s'effectue dans des conditions de température et d'atmosphère contrôlées.

La réactivité des huiles d'olive vierges aux conditions oxydatives est suivie à l'aide d'indices spectrométriques issus des spectres IRTF. Une approche de corrélation entre les indices spectrométriques et la composition chimique des huiles est abordée.

Différents cultivars d'huiles d'olive vierges françaises ont été testés et révèlent des différences de réactivités à l'oxydation importantes entre eux mais également au sein d'un même cultivar. Ces différences de réactivités semblent être dues notamment à la composition des huiles en phénols.

Ainsi, à partir de la corrélation des différents indices obtenus en IRTF et la détermination de la composition des huiles d'olives vierges, il serait possible de mettre au point des tests de vieillissement sensibles, répétables et rapides. Ceux-ci devraient être une solution alternative aux tests actuels qui s'avèrent être incomplets, longs et fastidieux.

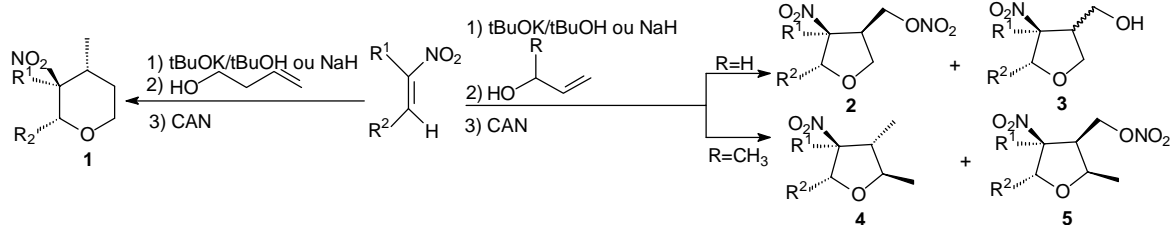
Mots clefs : Oxydation, huiles d'olives, Infrarouge à transformée de Fourier, indices spectrométriques, test de stabilité.

FORMATION STEREOSELECTIVE DE TETRAHYDROFURANES ET TETRAHYDROPYRANES 2,3,4-TRISUBSTITUES

A-C. Durand. ; E. Dumez. ; J. Rodriguez. ; J-P. Dulcère

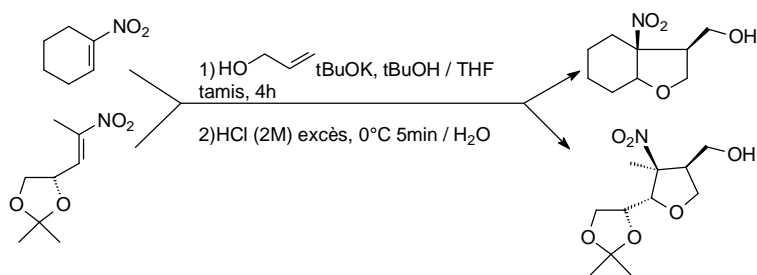
Laboratoire RéSo, Réactivité en Synthèse Organique, UMR CNRS 6516-boîte D12-
Faculté des Sciences de St Jérôme-13397 Marseille Cedex 20-
anne_catherine.durand@caramail.com

La séquence réactionnelle étudiée consiste en l'addition oxa-Michael de l'alcool allylique ou homoallylique sur des nitro alcènes α,β -disubstitués suivie d'une cyclisation radicalaire intramoléculaire initiée par le CAN.



Grâce à cette séquence, nous obtenons par cyclisation radicalaire intramoléculaire la formation diastéréosélective et totalement régiosélective de dérivés tétrahydrofuraniques¹ ou tétrahydropyraniques² fonctionnalisés.

L'intermédiaire clé de cette synthèse est le nitronate, adduit d'oxa-Michael, dont nous avons étudié la réactivité. Nous avons ainsi mis en évidence une nouvelle voie de synthèse totalement diastéréosélective de dérivés tétrahydrofuraniques par cyclisation en milieu acide.



¹ A-C. Durand ; E. Dumez ; J. Rodriguez ; J-P. Dulcère *Chem. Commun.* **1999**, 2437

² A-C. Durand ; J. Rodriguez ; J-P. Dulcère *Synlett* **2000**, 5, 731

“Coupling surfactant-based washing with photocatalytic treatments. Removal of dichlorophenols from waste-waters.”

Debora Fabbri, Edmondo Pramauro, Alessandra Bianco Prevot
Dpt. of Analytical Chemistry, University of Turin, 5 P.Giuria St., I-10125 Torino.

The increasing demand for solvent-free methods directly involves the environmental remediation techniques; for this reason in the last years the surfactant-based removal of organic pollutants from waters, soil and sediments, has been the object of a wide number of reports. Such approach exploits the capability of aqueous micellar solutions to dissolve and concentrate in different regions of the micellar pseudo-phase a variety of polluting molecules. In order to reduce the volume of the surfactant wastes, further concentration steps based on micellar-enhanced ultrafiltration or cloud-point extraction have been proposed. However, since the storage of such surfactant-rich extracts still presents environmental risks, only the complete destruction of the removed contaminant can definitively solve the problem.

The possible application of photocatalysis in presence of TiO_2 suspensions to treat the collected wash may be, in this light, of practical interest. An advantage of this process over others is that it usually allows the complete mineralization of the pollutant. The degradation of the starting molecule occurs in several steps, through a series of chemical reactions in which strong oxidizing species formed at the semiconductor/solution interface (e.g., the radical $\bullet\text{OH}$) are involved.

The presence of surfactants can complicate and often slow down the degradation process since photocatalytic degradation of surfactants was already proven and competition for the active sites of the catalyst can occur between the surfactant (present in large excess) and the target pollutants.

A careful investigation of the mechanisms together with the optimization of the experimental parameters are thus necessary to successfully couple micellar extraction and photocatalytic degradation.

In the present research aqueous solutions of phenol and chlorophenols (2×10^{-4} M) have been irradiated with a medium pressure mercury lamp (125W) in photochemical stirred reactor in the presence of 400 mg L^{-1} of TiO_2 . Irradiations were performed both in pure water and in the presence of increasing concentration of the anionic surfactant sodium dodecylsulfate. The explored concentration interval was from 6×10^{-5} M to 5×10^{-2} M, being this last value higher than the cmc.

In absence of surfactant, the complete disappearance of phenol was observed after ca. 110 min, whereas that of 2,5-dichlorophenol and 2,4,5-trichlorophenol was reached after ca. 90 min.

The results show that the substrate degradation rate decreases increasing the surfactant concentration; only close to the cmc value an inversion of the trend is observed, together with a change in the catalyst aggregation. This last evidence cannot be neglected, being the photocatalytic process strictly related to the surface properties of the catalyst. At higher surfactant concentration the degradation is still feasible but at very low rate, for this reason a proper solution dilution is suggested in this case.

OPTIMIZATION OF SOLID DOSAGE FORMS STABILITY THROUGH THE COMBINED USE OF DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY AND EXPERIMENTAL DESIGN

M.T. Faucci¹, R. Phan-Tan-Luu², M. Sergent², S. Furlanetto¹, P. Mura¹

¹*University of Florence, Department of Pharmaceutical Sciences, Via G. Capponi 9, 50121 Florence, Italy*

²*University of Aix-Marseille III, Laboratoire de Méthodologie de la Recherche Expérimentale, Faculty of Sciences St. Jérôme, Marseille, France*

DSC has shown to be an important tool at the outset of any solid dosage form preformulation study, to quickly obtain information about possible interactions among the formulation components, according to appearance, shift or disappearance of endothermic or exothermic peaks and/or variations of the relevant enthalpy values in thermal curves of drug-excipient mixtures [1]. However, DSC compatibility studies are generally carried out only on 1:1 w/w binary mixtures of the drug with each formulation excipient, while in real formulations all the components and drug are present together at the same time and in ratios very different from 1:1 w/w. It should therefore be advisable to carry out studies on complete formulations with the selected excipients, each at a realistic level, to verify the actual stability of the drug in the final dosage form and find the best constituent ratios in order to maximize drug stability. Experimental mixture design can be a good approach for solving optimization problems, allowing investigation, with the least number of experiments, of effects of changes in mixture composition and selection of the optimal composition for achieving the prefixed goal [2]. In this study, a D-optimal mixture experimental design was used for the evaluation of glibenclamide compatibility in tablet formulations, consisting of four classic excipients (natrosol as binding agent, stearic acid as lubricant, sorbitol as diluent and PVPXL as disintegrant). These last excipients were the components and a special cubic model was hypothesised. Tablets were obtained by direct compression of mixtures prepared according to the 20-run experimental plan of the mixture design utilizing a fixed amount of glibenclamide (6.15%). DSC analyses were carried out on the multicomponent mixtures obtained by breaking up and sieving the prepared tablets. The responses, chosen as indicative of the presence of drug-excipient interactions, were the onset and peak temperatures of drug melting endotherm and the relative enthalpy per unit of mass. The goal was to find the mixture component proportions corresponding to the optimal drug melting parameters, i.e. its maximum stability. In particular response surfaces study pointed out a negative interaction between binding agent and diluent, and it allowed the optimum conditions to be found: binding agent, 43%; lubricant, 1.2%; diluent, 45.9%; disintegrant, 3.75%.

- [1] P. Mura, M.T. Faucci, A. Manderioli, S. Furlanetto, S. Pinzauti, Thermal analysis as a screening technique in preformulation studies of picotamide solid dosage forms, *Drug Dev. Ind. Pharm.*, 24, 747 (1998).
- [2] B. Campisi, D. Chicco, D. Vojnovic, R. Phan-Tan-Luu, Experimental design for a pharmaceutical formulation: optimisation and robustness, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 18, 57 (1998).

OXYDATION DE DERIVES DE L'ACIDE MANDELIQUE PAR LE SYSTEME CATALYTIQUE Bi(0) / O₂

I. Favier^a, E. Duñach^b

a/ Laboratoire Arômes, Synthèses et Interactions, Université de Nice-Sophia Antipolis, Parc Valrose, 06108 Nice Cedex 2, FRANCE, ifavier@unice.fr.

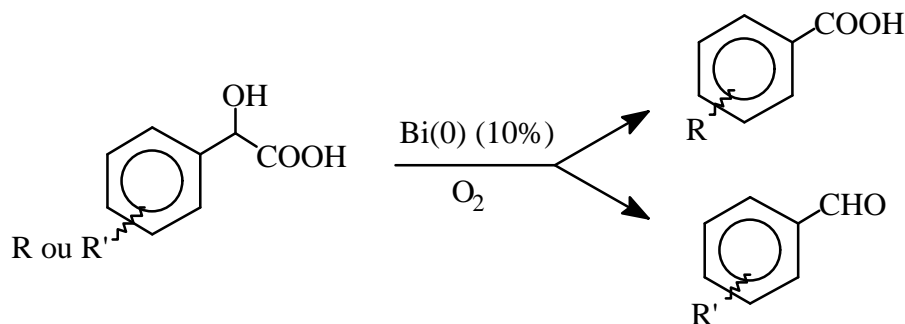
b/ Laboratoire de Chimie Bio-organique, Associé au C.N.R.S., Université de Nice-Sophia Antipolis, Parc Valrose, 06108 Nice Cedex 2, FRANCE.

Nous nous sommes intéressés à l'étude de la réactivité et de la sélectivité d'oxydation d'une série de dérivés de l'acide mandélique en présence de bismuth métallique et d'oxygène moléculaire, comme système catalytique oxydant récemment décrit¹. Le couple rédox mis en jeu au cours de l'oxydation de l'acide mandélique est Bi(III) / Bi(0).

Il s'est avéré que la nature et la position du substituant sur le noyau aromatique influencent à la fois la réactivité et la sélectivité d'oxydation de l'acide mandélique.

D'une manière surprenante, un dérivé monosubstitué de l'acide mandélique possédant un groupement électrodonneur ou électroattracteur sur son noyau aromatique s'oxyde, dans la majeure partie des cas étudiés, plus rapidement que s'il n'est pas substitué.

De plus, les produits obtenus sélectivement par oxydation des dérivés de l'acide mandélique avec ce système catalytique oxydant sont soit les dérivés du benzaldéhyde, soit ceux de l'acide benzoïque, selon la nature du substrat oxydé.



Les principaux mécanismes permettant d'expliquer la sélectivité de diverses réactions seront proposés.

¹ Coin C., Le Boisselier V., Favier I., Postel M., Dunach E., *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 735-740.

ETUDE DES CONSTITUANTS VOLATILS DU BENJOIN PAR MICRO-EXTRACTION EN PHASE SOLIDE (SPME)

E. SPAETER, X. FERNANDEZ, L. LIZZANI-CUVELIER, A-M. LOISEAU
*Laboratoire des Arômes Synthèses et Interactions - Faculté des Sciences de Nice-Sophia
Antipolis - Parc Valrose - 06108 Nice Cedex 2*

C. PERICHET, C. DELBECQUE, J-F. ARNAUDO
*CHARABOT - Research Natural Products - 10 avenue Yves Emmanuel Baudoin
06131 Grasse Cedex*

Actuellement, l'industrie des parfums et des arômes a fait du benjoin un des résinoïdes les plus employés. Il provient d'arbres de la famille des *Styracacées* dont la culture est importante en Asie du Sud-Est et présente une odeur épicée, chaude et vanillée. Il existe deux variétés de benjoin, le benjoin Siam, exsudé de l'écorce du *Styrax Tonkinensis* Dryande (Laos, Thaïlande), et le benjoin Sumatra, sécrété par le *Styrax Benzoin* Craib (Indonésie). Le premier a une odeur vanillée plus prononcée tandis que la note du second est plus épicée.

Peu d'études ont montré les différences au niveau de leur composition. Ils sont principalement constitués d'acides ou d'esters aromatiques.¹ Le benjoin Sumatra contient plus d'acide cinnamique et d'esters cinnamiques, et moins de vanilline que le Siam. Notre travail porte sur l'étude de la fraction volatile de plusieurs variétés de benjoin Siam et Sumatra. Pour cela, nous utilisons la Micro-Extraction en Phase Solide (SPME). En effet, les composés volatils et semi-volatils de l'espace de tête sont directement adsorbés sur une fibre de silice fondue, enrobée d'un ou plusieurs polymères.² L'analyse est ensuite effectuée après désorption de cette dernière dans l'injecteur d'un appareil (CG/SM).

Une première phase de tests nous a conduit à sélectionner la fibre Carbowax/Divinylbenzène 65 µm pour les composés semi-volatils polaires de type alcool, la fibre PDMS 100 µm pour les composés volatils moins polaires de faibles poids moléculaires et la fibre Polyacrylate 85 µm pour les composés volatils très polaires. Les différents tests réalisés ainsi que les principaux résultats obtenus seront présentés lors de cette communication.

¹ D. Moyler, The Flavour Gum Resins Their Chemistry and Uses, *Rev. Ital. E.P.P.O.S.*, **351** (1998).

² C. BICCHI and Coll., Influence of fibre coating in headspace SPME/GC analysis of aromatic and medicinal plants, *J. Chromatogr. A*, **892** (2000) 469-485.

EXTRACTION ET ANALYSE DES CONSTITUANTS VOLATILS DU CHOU *ROMANESCO*

Laurent VALETTE, Xavier FERNANDEZ, Sophie POULAIN,
Louisette LIZZANI-CUVELIER et André-Michel LOISEAU

Laboratoire Arômes, Synthèses, Interactions
Université de Nice-Sophia Antipolis, Parc Valrose, 06108 Nice cedex 2

Comme dans toute industrie, les producteurs agricoles se doivent de proposer des produits innovants pour attirer les consommateurs. Issu de sélections biologiques, le chou-fleur Romanesco est apparu depuis quelques années sur les marchés français. Les caractéristiques originales de son inflorescence, verte et pyramidale, lui ont rapidement assuré un intérêt que sa saveur a su conserver.

Le chou Romanesco (*Brassicae Oleracea* L. *Romanesco*) appartient à la famille des crucifères à laquelle s'apparentent également le chou, le chou-fleur, le chou de Bruxelles et le brocoli. Ces espèces sont reconnues pour l'importance des composés soufrés au niveau de leurs arômes, notamment les di- et trisulfure de diméthyle ainsi que les isothiocyanates¹. L'analyse des composés volatils du Romanesco est donc envisagée afin de réaliser une étude comparative avec les espèces précédemment citées mais également d'identifier de nouveaux composés soufrés aux propriétés organoleptiques intéressantes.

Deux variétés de choux ont été proposées à l'étude² : la variété *Navona* commerciale et une variété expérimentale. Les composés volatils ont été extraits par hydrodistillation à l'aide d'un appareil de type Likens-Nickerson. Les différents échantillons obtenus pour les feuilles et les inflorescences (fraîche, décongelée et pourrissante) ont été analysés à l'aide du couplage CG/SM, mais également par chromatographie en phase gazeuse en utilisant le détecteur spécifique soufre et phosphore (FPD). Les premiers résultats sur la variété *Navona* confirment la prépondérance des composés soufrés avec principalement les di-, tri- et tetrasulfures de diméthyle (jusqu'à 75% chez le Romanesco congelé). Les isothiocyanates représentent une part importante du fruit frais (9,9%) mais disparaissent au profit des nitriles correspondants dans les produits conservés. Ceci est en accord avec l'activité enzymatique mise en évidence chez les autres espèces de choux.

Les différentes techniques analytiques employées et les variations observées selon les conditions de conservation des choux seront présentées à l'occasion de cette communication.

¹ R. G. Buttery et coll. *J. Agric. Food Chem.* (1976), **24**, 829-832.
H. J. Van Langenhove et coll. *J. Sci. Food Agric.* (1991), **55**, 483-487.
A. J. Mac Leod et coll. *J. Sci. Food Agric.* (1968), **19**, 273-277.

² Les auteurs tiennent à remercier la Société Vilmorin-Clause pour avoir mis à disposition les différentes variétés de choux.

ETUDE DES COMPOSES VOLATILS DU FEIJOA

Stéphanie BARBIER, Xavier FERNANDEZ, Sophie POULAIN,
Louisette LIZZANI-CUVELIER, André-Michel LOISEAU

Laboratoire Arômes, Synthèses, Interactions, Faculté des sciences de Nice Sophia-Antipolis, parc Valrose, 06108 Nice cedex 2

Le Feijoa, *Feijoa Sellowiana*, appartenant à la famille des *Myrtaceae*, est natif d'Amérique du Sud et s'est particulièrement bien adapté au climat Méditerranéen. Cet arbuste est cultivé de façon ornementale, mais également pour ses fruits dont la pulpe blanche possède un goût acidulé le rapprochant de la goyave et de l'ananas. Notre étude a pour objectif une meilleure connaissance des composés volatils responsables de l'arôme du Feijoa, mais également de comparer les différentes variétés de Feijoa entre elles. Nous nous sommes intéressés à des Feijoas du sud-est de la France (Menton) et de Corse.¹

Les composés volatils des feuilles et des peaux des fruits ont été extraits par hydrodistillation à l'aide d'un appareil de Clevenger ou de Likens-Nickerson. Dans le cas des feuilles deux variétés de Feijoa, *Coolidge* et *Super-Bas*, ont été étudiées. Les différentes huiles essentielles ainsi obtenues ont été analysées à l'aide du couplage CG/SM. L'analyse révèle une prédominance des sesquiterpènes comme le α -élémane, le *trans*- α -caryophyllène, et le calamenène. On trouve également un fort pourcentage d'alcool avec le linalool dans le cas des feuilles et de cétone avec la 3-décane.

Dans le cas du fruit, les composés volatils ont été extraits par Micro Extraction en Phase Solide (SPME),² mais également par extraction solide-liquide. Les analyses montrent l'importance des esters qui comptent pour plus de la moitié des composés identifiés. On y retrouve principalement le benzoate de méthyle, le benzoate d'éthyle et le butanoate d'éthyle qui représentent à eux trois une grande proportion des extraits volatils de la pulpe de feijoa. Cette concentration importante d'esters caractérise le fruit.

Les différentes techniques d'extraction, ainsi que les résultats obtenus seront présentés lors de cette communication.

¹ Les auteurs tiennent à remercier le jardin botanique exotique de Val Rameh (Menton), l'INRA de Corse (San Giuliano) et les Pépinières de Corse (San Nicolao) pour nous avoir fourni les différentes variétés de Feijoa. Nous tenons également à remercier le Pr. Yves Monnier, directeur du laboratoire d'ethnobiologie-biogéographie, Museum National d'histoire Naturelle (Paris) et du jardin botanique exotique de Val Rameh pour l'authentification des végétaux.

² C. Palma-Harris et coll., *J. Agric. Food Chem.*, (2001), **49**, 4203-4207

1,4-Sulfanylalcools : Précurseurs d'analogues aromatisants en série sulfurée.

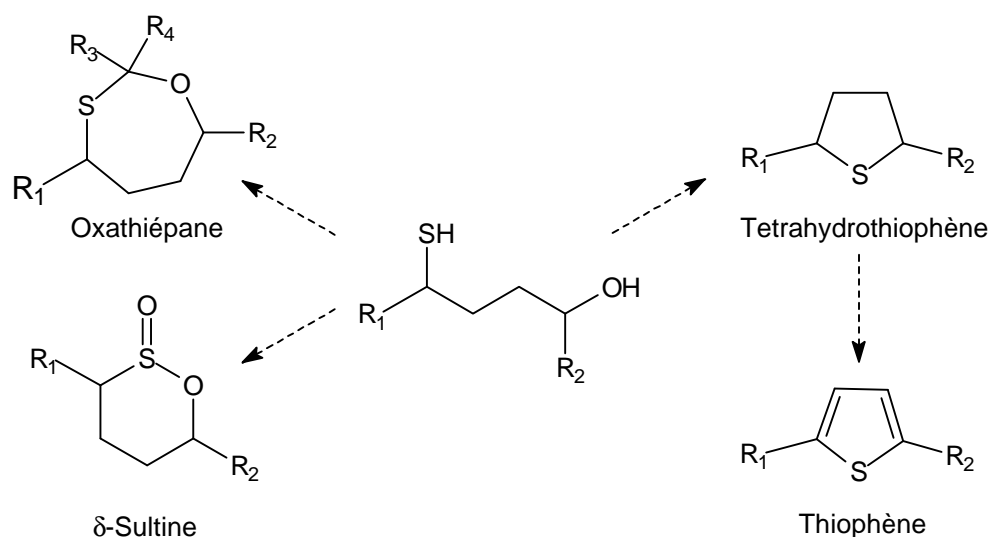
J.-J. Filippi, L. Lizzani-Cuvelier, A-M. Loiseau.

*Laboratoire Arômes, Synthèses, Interactions, Faculté des Sciences de Nice Sophia-Antipolis,
Parc Valrose, 06108 Nice cedex 2, jfilippi@unice.fr.*

Depuis une quinzaine d'années, les composés sulfurés se sont révélés d'une haute importance en chimie des arômes particulièrement grâce au développement de deux techniques d'analyse : la détection spécifique du soufre (FPD) et le couplage Chromatographie en phase Gazeuse / Olfactométrie. Celles-ci ont considérablement facilité la recherche de nouveaux composés dont le potentiel olfactif s'est avéré de premier ordre.

C'est ainsi que les 1,3-sulfanylalcools [1] ont suscité un intérêt particulier au vu du rôle qu'ils occupent dans les processus de biosynthèse. Ils sont à l'origine d'une variété de produits sulfurés reconnus pour leur importante contribution au profil sensoriel des matrices naturelles dont ils sont issus.

Il nous a donc semblé intéressant d'étudier les 1,4-sulfanylalcools dont le potentiel aromatisant reste quasiment inexploré [2]. Par analogie avec leurs homologues naturels, il est envisagé de considérer ces 1,4-sulfanylalcools comme précurseurs de molécules sulfurées potentiellement aromatisantes.



Les travaux réalisés, avec notamment une nouvelle voie d'accès aux 1,4-sulfanylalcools, ainsi que les projets rattachés à cette méthodologie de synthèse seront présentés lors de cette communication.

[1] S.Widder, C.Sabater-Luntzel, T.Dittner, W.Pickenhagen *J. Agric. Food Chem.* **2000**, *48*, 418-423.

[2] A.Schellenberg, H.G.Schmarr, W.Eisenreich, K.H.Engel, *Frontiers of Flavour Science*, P.Schieberle and K.H.Engel ; Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie, München ;1999,121-124.

ABATEMENT OF CHLORINATED VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS OVER ACIDIC CATALYSTS: CHLOROPROPANES DEHYDROCHLORINATION AND TRICHLOROETHYLENE STEAM REFORMING.

Elisabetta Finocchio and Guido Busca

Dip. Ingegneria Chimica e di Processo "G.B.Bonino", Facoltà di Ingegneria, Università di Genova, P.le Kennedy 1, 16129 Genova (Italy).

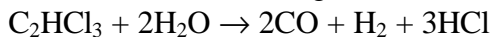
Elisabetta.Finocchio@unige.it

Catalytic treatment of waste gases containing chlorinated volatile organic compounds (CVOC) has become an effective and economically advantageous strategy, due to its low operating temperatures and the low by-products formation. Nowadays CVOC abatement can be performed catalytically in the gas phase by deep oxidation over noble metal based catalysts or supported chromia catalyst, or by hydrodechlorination, allowing HCl and alkene products recovering. Within this frame, process such as dehydrochlorination of weakly chlorinated hydrocarbons and steam reforming of more deeply chlorinated compounds offer an attractive alternative to conventional technologies. Main advantages are the absence of hydrogen in the operating conditions and the use of noble-metal-free and chromium-free catalyst.

We undertook a study of catalytic dehydrochlorination of mono and dichloropropanes and allylchloride (taken as example of weakly chlorinated compounds) and of trichloroethylene steam reforming process over acidic catalyst.

Al₂O₃ and SiO₂/Al₂O₃ catalysts are active in 2-chloropropane conversion at quite low temperature, and selectivity to propene is total, at least up to 750 K. Dichloropropanes conversion requires higher temperatures and chlorinated intermediates are formed. Silica alumina seems to perform the best results in term of reaction temperature and selectivity to non-chlorinated compounds (alkenes and CO_x). IR investigations support a molecular reaction mechanism at the catalytic surface through alkoxide formation and following elimination to unsaturated compounds. Carboxilate species are supposed to be CO_x precursors.

Trichloroethylene (TCE, highly chlorinated compound refractory to chlorine elimination) conversion has been studied both over silica alumina and zeolite type catalysts (HY and ferrierite) in the so called steam reforming conditions, corresponding to the following reaction:



Several reaction conditions have been tested, feeding 10000 ppm down to 1000 ppm of TCE, in the presence or absence of oxygen. In mild conditions (1000 ppm TCE, H₂O vapor and O₂ excess) TCE conversion over HY zeolite approaches 100% around 900 K, being CO_x and HCl the predominant reaction products without the appearance of important deactivation phenomena at the laboratory scale-time (20 h). The reaction likely involves the formation of dichloroacetates as strongly adsorbed intermediates, as detected by IR spectroscopy, and dichloroacetaldehyde, tetrachloroethylene and dichloroethylene as gas-phase by products. Pore diffusion limitation can become determinant at contact times higher than 0.3 s.

Reaction temperatures lower than 700 K can be used only with concentrated feed and in these conditions zeolite dealumination has been observed.

Experimental study of the pH influence on the transport mechanisms of phenols in soil

S. Fiore, M.C. Zanetti, G. Genon

Department of Georesources and Territory, Polytechnic of Turin

The pH influence on the soil-water transfer mechanisms of phenol and 2-nitrophenol in a natural soil was studied in this work. The sorption of hydrophobic organic contaminants from the groundwaters, mostly supervised by the retention in the soil organic matter, determines the extension of the pollution of a site, and it is fundamental in the evaluation of the best remediation process to be applied.

Phenols are hydrophobic ionizable organic compounds, so they may occur both in an undissociated and in a dissociated form, depending on the pH value of the aqueous media. This phenomenon deeply influences their solubility in the groundwaters, and consequently their transport mechanisms in the aquifer.

The sorption potential of a silt soil was evaluated by means of the results of a physical, mineralogical and chemical characterization. Some batch tests, performed at pH values equal to 4 and 7, allowed the determination of the sorption isotherms of phenol and 2-nitrophenol.

The gathered experimental results highlighted different sorption mechanisms. In fact at a pH value equal to 4 both phenol and 2-nitrophenol are mostly undissociated, and the isotherm is well fitted by a linear model, therefore the predominant sorption process is the partitioning in the soil organic matter. Otherwise at a pH value equal to 7, while phenol remains mostly undissociated and the isotherm still shows a linear shape, 2-nitrophenol occurs in both the protonated and unprotonated species, resulting in a nonlinearity of the isotherm. Therefore the contemporary happening of the partition in the soil organic matter and of the adsorption on the soil particles surface was discussed. The experimental results for the specific considered soil have been compared with literature values for partitioning equilibrium and indications on different phenomena.

“PROPOSTA DI UN PROCESSO FOTOCATALITICO PER LO STUDIO DEI METABOLITI DERIVANTI DALLA DEGRADAZIONE NEL TERRENO DEI FUNGICIDI ANILINOPIRIMIDINICI”

A.Vanni*, F.Fontana*, M.Gennari#, A.Cignetti§

* Dipartimento di Chimica Analitica - Università degli Studi di Torino
V. P. Giura, 5 10125 Torino (Italia)

DCPA, Dipartimento di Scienze Agronomiche e delle produzioni animali,
Sezione di Scienze Agrochimiche,
V. S. Sofia, 98 95100 Catania (Italia)

§ DI.VA.PRA., Dipartimento di Valorizzazione e Protezione delle Risorse Agroforestali
V. Leonardo da Vinci, 44 10144 Grugliasco (To) (Italia).

Keywords: anilini-pyrimidines, photodegradation, metabolites.

L'introduzione sul mercato di molecole più o meno complesse di nuovi pesticidi, con una sempre maggiore stabilità agli agenti atmosferici e batteriologici, nonché l'uso massiccio di tali prodotti in campo agricolo, ha suscitato l'interesse di servizi pubblici di controllo, a valutare le possibili conseguenze di un loro ampio utilizzo sull'ambiente, in particolare sul terreno. In effetti, da un'analisi dei mezzi di dispersione aerea utilizzati sulle colture (in soluzione o come polvere), è improbabile che l'azione del fitofarmaco rimanga circoscritta alla sola area interessata, evidenziando quindi il rischio di possibili interazioni anche con l'ambiente circostante che può ricevere sino al 30% della quantità di prodotto somministrato al vegetale trattato. Di conseguenza, il principio attivo potrebbe in parte accumularsi nel terreno generando il problema di contaminazione delle falde in seguito a percolazione, ed in parte degradarsi in metaboliti più o meno stabili e tossici, che potrebbero dare luogo a problemi di bioaccumulo, con una loro successiva introduzione nella catena alimentare.

I risultati positivi e tutt'altro che rassicuranti ottenuti da precedenti ricerche finanziate dall'A.R.P.A. (Agenzia Regionale per la Protezione dell'Ambiente) di Torino, riguardanti la degradazione dei fungicidi dicarbossimidici (Iprodione, Procymidone, Vinclozolin e Clozolate) in matrici naturali (compost e terreno) ha motivato l'interesse a valutare la degradazione in un terreno agrario di una nuova classe emergente di antibotritici, gli anilino-pirimidini (Pyrimethanil, Cyprodinil e Mepanipyrim), sostituiti sempre più diffusi dei dicarbossimidici. A tale scopo, seguendo uno schema di lavoro già precedentemente collaudato (1,2,3), si è proceduto ad una valutazione abiotica preliminare sulle possibilità di degradazione dei principi attivi in esame, in assenza della matrice pedologica (suolo). Sono state scelte come condizioni operative abiotiche, quelle che più si avvicinano alla situazione reale del terreno preso in esame, in modo tale da permettere successivamente il confronto con le cinetiche e la natura dei metaboliti ottenibili in condizioni biotiche (suolo). Sulla base delle notizie ritrovate in letteratura (4), si è ritenuto interessante proporre e sviluppare lo studio di un processo abiotico di fotodegradazione catalitica sul fitofarmaco, condotta in presenza di ioni Fe^{3+} . Tale studio è stato effettuato preliminarmente sul Pyrimethanil, a causa della più larga diffusione di utilizzo. Sono state valutate le influenze delle principali variabili sul processo fotodegradativo, quali pH; tampone (natura e concentrazione); concentrazione del catalizzatore (Fe^{3+}); luce (intensità ed intervallo di lunghezze d'onda); presenza/assenza di condizioni aerobiche. La rivelazione e

l'identificazione del Pyrimethanil e dei corrispondenti prodotti di degradazione sono state effettuate impiegando un sistema HPLC-DAD-MS. Dal punto di vista cinetico, i risultati ottenuti confermano il potere catalitico svolto dal ferro nel processo fotodegradativo, che diventa sempre più evidente aumentando la sua concentrazione. Tale effetto però viene contrastato dalla notevole influenza della forza del tampone: se da un lato infatti permette che la fotocatalisi avvenga anche a pH più basici, evitando la precipitazione del Fe^{3+} come idrossido, dall'altro sottrae il catalizzatore complessandolo, riducendo l'azione svolta dal metallo. L'importanza della presenza del ferro è evidente anche nel caso in cui si lavori in assenza di luce, dove, anche se più lentamente, si assiste alla degradazione del fungicida. Tale risultato è particolarmente interessante per spiegare cosa potrebbe accadere al fitofarmaco, nello strato di terreno non interessato dalla luce. Da un'identificazione preliminare della struttura molecolare, la maggior parte dei prodotti di degradazione ottenuti risultano essere dei fenilderivati, tra i quali l'anilina.,

Bibliografia

- 1) A.Vanni, R. Gamberini, A. Calabria, P. Nappi, "Determination and identification of metabolites of the fungicides Iprodione and Procymidone in compost", *Chemosphere* 41, 1431-1439, 2000.
- 2) A.Vanni, R. Gamberini, A. Calabria, P. Nappi, "Determination and identification of metabolites of the fungicides Vinclozolin and Chlozolate in compost", *Toxicological and Environmental Chemistry* 00, 1-20, 2000.
- 3) A.Vanni, M.Gennari, R. Gamberini, A. Cignetti, F.Fontana, T..Massa, "Degradation process of Procymidone in soil", *Chemosphere* (in press).
- 4) R.A.Larson, M.B.Schlauch, K.A. Marley, "Ferric ion promoted photodecomposition of triazines", *J. Agric. Food Chem.* 39, 2057-2062,1991.

DEVELOPPEMENT DES MONOPHENYLES POUR LA CONCEPTION DE NOUVEAUX MATERIAUX CRISTAUX LIQUIDES

Giulia FORNASIERI, Frédéric Guittard* et Serge G ribaldi

Chimie des Matériaux Organiques et Métalliques (CMOM)
Universit  de Nice - Sophia Antipolis, Faculté des Sciences, Parc Valrose, 28 avenue de
Valrose, 06103, Nice Cedex-2, France.

L'objectif de ce travail est de montrer la possibilit  d'obtention de cristal liquide calamitique  nantiotropiquement stable en présence d'un seul groupement phényle.

En effet la présence d'un noyau rigide comprenant au moins deux cycles (par exemple de type benzénique ou cyclohexyle) peut être une approche générale pour l'apparition d'une mésophase. Cependant nous considérons que l'introduction dans une molécule d'élément de compatibilité différente peut suffire pour générer une séparation microphasique favorable pour l'apparition d'un caractère cristal liquide¹. Ainsi à titre d'exemple la présence d'une chaîne fluorée, rigide et incompatible avec la partie hydrocarbonée, augmente la stabilit  d'une mésophase, et donc peut permettre l'apparition d'une phase cristal liquide même en absence d'un cœur m sog ne. Jusqu'à nos jours aucun travail n'a pu mettre en évidence l'apparition d'un m somorphisme thermotrope sur une large plage de température sans liaison hydrogène.

Nous présentons dans ce travail la synthèse et la caractérisation de plusieurs dérivés monoph nyliques connectés par une liaison thioester à un groupement 2-*F*-alkyl-éthyle. Les propriétés mésomorphes des molécules ont été évaluées à l'aide de la microscopie optique en lumière polarisée, de la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et de la diffraction des rayons X.

L'influence de différents substituants sur le noyau phényle a été considérée: les groupements alkoxy sont ceux qui ont montré les meilleures performances, avec la formation de phases mésomorphes  nantiotropes stables avec une plage pouvant atteindre 70 C. La largeur de ce domaine mésomorphe varie d'une manière inversement proportionnelle à la longueur de la chaîne alkyl e. L'augmentation de la chaîne fluorée entraîne un accroissement régulier des températures de fusion et de clarification.

L'ensemble de ces résultats sera rapport  et discuté.

*correspondance : guittard@unice.fr

¹ F. Guittard, S. G ribaldi, chapitre de livre ACS "Anisotropic Organic Materials – Approaches to Polar Order" R. Glaser, P. Kaszynski, Editors. ACS Symposium Series, American Chemical Society : Washington DC, **2001**, 180-195

STRUCTURAL BASIS FOR SELECTIVE PDE 3 INHIBITION: A DOCKING STUDY.

Paola Fossa,^a Fabrizio Giordanetto,^b Giulia Menozzi,^a Luisa Mosti^a

^a Dipartimento di Scienze Farmaceutiche, Università degli Studi di Genova, Viale Benedetto XV, n.3 –16132 Genova, Italy

^b Centre for Computational Sciences, Department of Chemistry, Queen Mary University of London, Mile End Road, London E1 4NS, United Kingdom

Cyclic nucleotide phosphodiesterases (PDEs) catalyse the hydrolysis of the second messengers adenosine-3',5'-cyclic phosphate cAMP and cGMP. At least 10 different PDE types have been described, each of these grouping a number of subtypes and splice variants. The PDE types differ in their amino acid sequence, substrate specificity, inhibitors sensitivity and in their organ, tissue and subcellular distribution [1]. However, they all share a highly conserved region of approximately 250 amino acids at the C-terminal end that contains the catalytic domain [2]. In contrast, the N-terminal region of each class is distinct [2].

The X-ray structure of PDE4B, recently solved at high resolution [3], together with the results of site-directed mutagenesis experiments on PDE3A [4], prompted us to further investigate into the molecular mechanism leading to effective PDE3 inhibition, as a prosecution of our previous studies [5] on characterisation of the catalytic site of PDE family enzymes. On the basis of the experimental data available, we built a theoretical model of the catalytic site of PDE3A employing homology-modelling techniques. This model served as a basis for thorough docking studies with potent and selective PDE3 inhibitors. The results we will present suggest peculiar molecular interactions, some of which are shared with the natural substrate cAMP, which could be held responsible for the enzyme inhibition. Therefore, these data could be of interest for the design of more effective antiplatelet agents, useful in the therapy and prevention of stroke, myocardial infarction and peripheral vascular occlusion.

[1] Richter, W., Unciuleac, L, Hermsdorf, T., Kronbach, T., Dettmer, D., *Cell. Sign.* **2001**, *13*, 159-167.

[2] Dousa, T. P., *Kidney International* **1999**, *55*, 29-62.

[3] Xu, R. X., Hassell, A. M., Vanderwall, D., Lambert, M. H., Holmes, W. D., Luther, M. A., Rocque, W. J., Mieburn, M. V., Zhao, Y., Ke, H., Nolte, R., *Science* **2000**, *288*, 1822-1825.

[4] Zhang, W., Ke, H., Tretiakova, A., Jameson, B., Colman, R. W., *Protein Science* **2001**, *10*, 1481-1489.

[5] Fossa, P., Boggia, R., Mosti, L., *J. Comput.-Aided Mol. Design* **1998**, *12*, 361-372.

Preparation of α -hydroxy and α,β -unsaturated α -lactones. Total synthesis of (\pm)-Prelactone B and (\pm)-Massoialactone

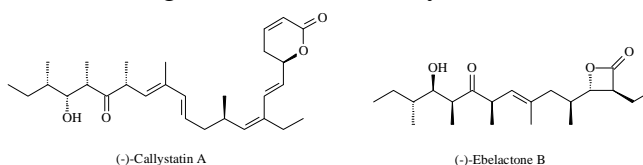
Lycia Fournier^a, Philip Kocienski^b and Jean-Marc Pons^{a,*}

a) *Laboratoire de Réactivité en Synthèse Organique (RéSO), UMR-CNRS 6516, Faculté des Sciences de Saint-Jérôme, boîte D12, 13397 Marseille Cedex 20, France.*

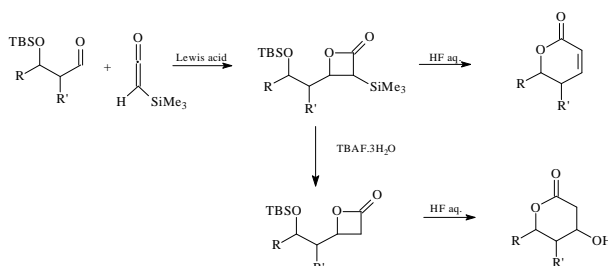
jean-marc.pons@univ.u-3mrs.fr

b) *Department of Chemistry, Leeds University, Leeds LS29JT, UK.*

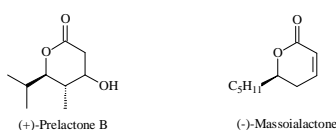
The α -hydroxy and α,β -unsaturated α -lactones moieties are present in many natural products. We are particularly interested in (-)-Callystatin A, a potent antitumor polyketide^[1], since this molecule has a chain similar to the one of (-)-Ebelactone B,^[2] a β -lactone we have been working on for the last five years.^[3]



Our strategy towards the α -lactone moieties is based on the translactonization of hydroxy α -lactones.^[4] This approach allows to obtain α,β -unsaturated or α -hydroxy α -lactones according to the presence or not of the trimethylsilyl group on the α -lactone ring.



This approach is applied to the racemic synthesis of Prelactone B^[5] and Massoialactone.^[6]



References

- [1] Kobayashi, M.; Higuchi, K.; Murakami, N.; Tajima, H; Aoki, S. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 2859-2862. Smith, A. B.; Brandt, B. M. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1685-1688.
- [2] Umezawa, H.; Aoyagi, T; Uotani, K.; Hamada, M.; Takeuchi, T; Takahashi, S. *J. Antibiotics* **1980**, *33*, 1594-1596.
- [3] Ford, R., PhD thesis, **1998** Glasgow. Pelotier, B., PhD thesis, **1999** Marseille.
- [4] Pommier, A.; Pons, J.-M. *Synthesis* **1995**, *7*, 729-744.
- [5] Bindseil, K. U.; Zeek, A. *Helv. Chim. Acta.* **1993**, *76*, 150. Hanefeld, O.; Hooper, A. M.; Staunton, J. *Synthesis* **1999**, *3*, 401-403.
- [6] Cavill, G. W. K.; Clark, D. V.; Whitfield F. B. *Aust. J. Chem.* **1968**, *21*, 2819-2823. Mori, K. *Agric. Biol. Chem.* **1976**, *40*, 1617-1679. Takano S.; Setoh, M.; Ogasawara K. *Tetrahedron:Asymmetry* **1992**, *3*, 533-534. Marion, F.; Le Fol, R.; Courillon, C.; Malacria M. *Synlett* **2001**, *1*, 138-140.

L'analisi termica quale metodo di indagine nello studio del papiro antico

Enrico Franceschi, Francesca Carosi e Giorgio Luciano
Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale, Università di Genova, Via Dodecaneso 31,
16146 Genova

Diversi metodi di analisi termica, calorimetrica e termogravimetrica sono stati impiegati nello studio del papiro sia utilizzando fogli di papiro preparati *ad hoc*, e convenientemente caratterizzati, sia su frammenti di papiro di epoca faraonica.

Preliminarmente sono state eseguite pure analoghe misure e valutazioni sulla pianta di papiro, sia fresca che dopo essiccamento in ambiente controllato.

Lo studio è stato completato con altri tipi di caratterizzazione, quali la diffrazione di raggi X, la microscopia ottica ed elettronica, la misura di colore.

I risultati ottenuti verranno presentati e discussi, quali metodi di indagine microdistruttiva nello studio del papiro antico.

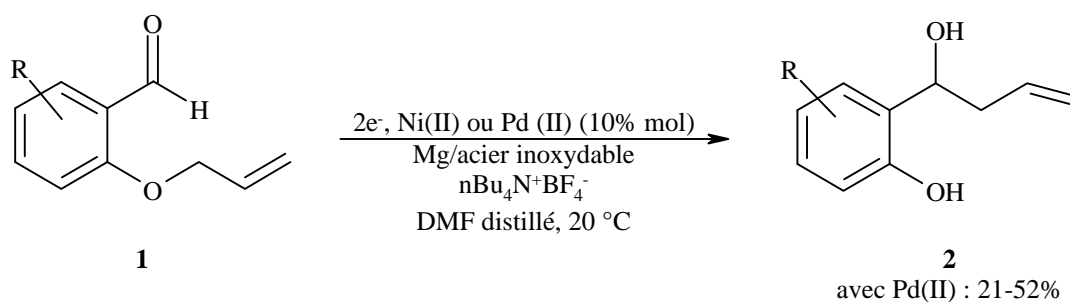
Questo lavoro viene presentato nell'ambito di un progetto di ricerca sui materiali naturali in uso nell'antico Egitto, finanziato dal CNR Agenzia 2000.

Réactions d'allylation intramoléculaire catalysées par des complexes du palladium électrogénérés : inversion de polarité des complexes (π -allyl)-palladium

D. FRANCO^a, E. DUÑACH^b

a) Laboratoire Arômes, Synthèses et Interactions ; b) Laboratoire Chimie Bioorganique, UMR 6001 Université de Nice-Sophia Antipolis, Faculté des Sciences, Parc Valrose 06108 Nice cedex 2
dfranco@unice.fr, dunach@unice.fr

Dans le cadre de nos études sur la catalyse organométallique par voie électrochimique, nous avons mis au point une nouvelle méthode d'allylation intramoléculaire d'éthers allyliques *ortho*-carbonylés tels que **1**, catalysée par des complexes du nickel ou du palladium.¹ La réaction utilise une anode consommable métallique (Mg, Zn, Al) et une cathode en acier inoxydable et est effectuée dans une cellule électrochimique à compartiment unique.



Nous nous sommes intéressés à la catalyse de cette réaction par des complexes de palladium(0) électrogénérés.

Les complexes de palladium (0) sont connus pour réagir avec les halogénures et acétates d'allyle et former des complexes de type (π -allyl)Pd(II), dans lesquels le groupement allyle présente un caractère électrophile.² Les réactions de couplage allylique utilisant le caractère électrophile des intermédiaires (π -allyl) palladium ont été largement étudiés entre autres dans les réactions d'alkylation allyliques asymétriques.³

Cependant, la tendance électrophile du (π -allyl)Pd(II) peut être inversée à l'aide d'agents réducteurs et devenir un réactif nucléophile.⁴ Nos résultats ont montré que les complexes de palladium associés à des ligands azotés pouvaient catalyser la coupure de la liaison (O-C) allylique et l'allylation intramoléculaire de la fonction carbonyle.⁵ Cette dernière étape constitue un nouvel exemple de réaction d'inversion de polarité.

¹ D. Franco, S. Olivero, E. Duñach, *Electrochim. Acta*, **1997**, *42*, 2159.

² a) R. Beugelmans, S. Bourdet, A. Bigot, J. Zhu, *Tetrahedron Lett.*, **1994**, *35*, 4349; b) J. Tsuji, in *Organic Synthesis with Palladium Compounds*, **1980**, Ed. Springer Verlag.

³ B. M. Trost, D. J. Murphy, *Organometallics*, **1985**, *4*, 1143.

⁴ a) T. Sakamoto, K. Takahashi, T. Yamazaki, T. Kitazume, *J. Org. Chem.*, **1999**, *64*, 9467; b) J. Ollivier, N. Girard, J. Salatin, *Synlett*, **1999**, *10*, 1539.

⁵ D. Franco, D. Panyella, M. Rocamora, M. Gómez, J.C. Clinet, G. Muller, E. Duñach, *Tetrahedron Letters*, **1999**, *40*, 5685.

Composition des huiles essentielles de feuilles et de capitules de *Santolina chamaecyparissus* L. originaire du Gard (France)

FRIDLENDER A.*, MASOTTI V.*, BESSIERE J-M.[°], VIANO J.*

* *Laboratoire de Dynamique et Ressources du Végétal – EA 2202 Biodiversité - IUP ENTES & UFR SVTE – Université de Provence - Case 17 - 3 pl. V. Hugo - 13331 Marseille Cedex 3*

[°] *Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier – 8 rue Ecole Normale - CNRS URA 1193 – 34296 Montpellier*

mailto : fridlend@up.univ-mrs.fr

Le complexe sud-ouest européen de *Santolina chamaecyparissus* L. a différencié de nombreux taxons dont la position taxonomique demeure fort controversée. Jusqu'à présent, les recherches concernant les santolines s'attachent tantôt à la systématique (approche cytogénétique et morphologique), tantôt à la seule analyse chimique de certaines populations. Une approche plus globale est en cours de développement au sein de notre laboratoire.

Le rendement en huiles essentielles des feuilles (0,73%) et des capitules (0,54%) obtenues par hydrodistillation des santolines du Gard (France) apparaît légèrement plus faible que celui généralement observé dans ce genre. La quarantaine de composés identifiés par analyse CPG et CG/SM représente 90% et 95% de l'huile essentielle respectivement extraite des capitules et des feuilles. Chimiquement très proches, ces deux huiles renferment principalement des terpènes oxygénés : 67% pour les capitules et 50% pour les feuilles (61 et 43% de monoterpènes, 6 et 7% de sesquiterpènes). Les composés majoritaires présents dans l'huile des capitules et des feuilles sont respectivement, le terpinène-4-ol (34% et 20%), le bornéol (17% et 16%), le germacrène D (5% et 15%) et le γ -terpinène (7% et 7%).

L'huile essentielle extraite des capitules diffère légèrement de celle des feuilles par sa plus faible teneur en germacrène D et une concentration plus élevée en terpinène-4-ol ; elles possèdent la même couleur jaune pâle. En accord avec les précédentes études du genre *Santolina*, la composition en huile des différents organes ne varie guère. En revanche, ces extraits se distinguent de certaines analyses établies dans le même groupe de *S. chamaecyparissus* par l'absence de monoterpènes irréguliers (artemisia alcool, yomogi alcool, santolinatriène...) notamment de l'artemisia cétone qui représente parfois plus de 40% de l'huile.

Ces divergences pourraient partiellement être imputables à la méconnaissance systématique de ce groupe qui nécessite une étude approfondie.

3H-Naphtho[2,1-*b*]pyrans Grafted With Oligothiophene Groups Applications For Optoelectronic Devices

Michel Frigoli, Corinne Moustrou, André Samat and Robert Guglielmetti

LCMOM, UMR CNRS 6114, Faculté des Sciences de Luminy, Case 901,

163, avenue de Luminy, 13288 Marseille Cedex 9, France.

Fax : (33) 4 91 82 93 01 ; Phone : (33) 4 91 82 91 54 ; E-mail : gugliel@luminy.univ-mrs.fr

Résumé non transmis sous forme de fichier Word...

New cytotoxic triterpenes from the Indian Ocean sponge *Axinella cf. bibberi*

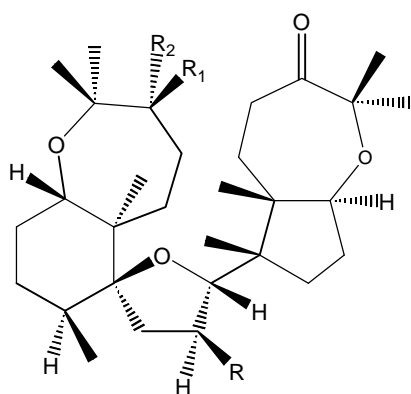
I. Carletti, C. Funel and P. Amade

Laboratoire de Chimie Bio-organique UMR 6001 UNSA-CNRS

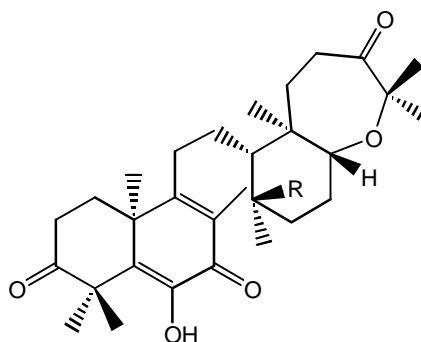
Recent studies have shown marine organisms to possess a variety of organic compounds with known or novel pharmacological and toxicological activities in mammalian species. Marine sponges are rich sources of bioactive compounds, some of them can be useful for the development of new pharmacological tools and medicines.

The aim of our work is to identify biologically active metabolites from marine organisms. We studied the ethanolic extract of the marine sponge *Axinella cf. bibberi* from the Yemeni Socotra Island in the Indian Ocean which showed antiproliferative activity in the initial seaurchin egg bioassay. The crude extract was subjected to solvent partitioning and the cytotoxic activity was found to be concentrated in the resulting heptanic extract. This fraction was purified by Silica gel chromatography and C₁₈ Reverse Phase HPLC.

Two new polyepoxysqualene-derived triterpenes, yardenone A and B together with the known yardenone, sodwanone A and sodwanone B have been isolated.



Yardenone : R = H ; R₁, R₂ = keto
Yardenone A : R = OH ; R₁, R₂ = keto
Yardenone B : R = H ; R₁ = H, R₂ = OH



Sodwanone A : R = OH
Sodwanone B : R = H

The structures were established using spectroscopic analysis.

The relative stereochemistry was established by the analysis of ROESY spectra as well as coupling constants and molecular modelling. Moreover, the absolute configuration of yardenone A was determined by the modified Mosher's method.

The cytotoxicity of these compounds were evaluated against human lung carcinoma cells line NSCLC-N6 L16.

Chemometric Evaluation of Ion/Molecule Reaction Rate Constants Obtained with Two Different Ion Trapping Mass Spectrometric Techniques (FT-ICR and ITMS)

Jean-François Gal¹, Pierre-Charles Maria¹, Lorenza Operti², Roberto Rabezzana², Gian Angelo Vaglio²

¹*Chimie des Matériaux Organiques et Métalliques, Faculté des Sciences,
Université de Nice-Sophia Antipolis, 06108 Nice Cedex, France*

²*Dipartimento di Chimica Generale e Organica Applicata,
Università di Torino, Corso Massimo d'Azeglio, 48 10125 Torino, Italy*

The effects of different experimental parameters on the rate constant measurements performed by mass spectrometry have been investigated with a two-level fractional factorial design. This chemometric technique allows studying the effects of different factors and of their interactions on the response of an experiment by performing a limited number of runs. The selected factors were: neutral gas pressure, ionisation energy, reaction time, ionisation time and the type of mass spectrometer used. In this work, the two instruments compared were a Fourier transform ion cyclotron resonance (FT-ICR) and an ion trap mass spectrometer (ITMS). The reaction under examination was the condensation reaction between triethylphosphite and its fragment ion $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{P}^+$. The instrument resulted to be the most significant factor, as rate constants are clearly larger when determined by ITMS than by FT-ICR. Less significant effects are due to the sample pressure, to the reaction time and to the pressure/instrument interaction. Considering the results of this series of experiments, the origin of the larger rate constants obtained by ITMS was investigated. The dependence of the rate constant on the reactant-ion energy was studied for several ion/molecule reactions. Different systems, involving silane, germane or hydrocarbon molecules, were examined. Experimental rate constants display a negative dependence upon q_z , the instrumental parameter on which the ion kinetic energy depends. In some cases, the rate constant initially increases, reaches a maximum and then decreases with increasing q_z . These results are rationalized on the basis of the Average Dipole Orientation theory and on experimental considerations. It is suggested not to work under boundary conditions in order to avoid reactant-ion excitation leading to biased rate constants.

Calibrage Thermogravimétrique de Tubes de Perméations Utilisés pour la Génération d'Atmosphères Etalons à Faibles Teneurs en Composés Organiques Volatils (COV)

Luc Vincent,¹ Simonetta Tumbiolo,¹ Cristina Merlassino,¹ Pierre-Charles Maria,¹ Jean-François Gal,¹ Jean-Marie Couret²

¹ Chimie des Matériaux Organiques et Métalliques, Faculté des Sciences, Université de Nice-Sophia Antipolis, Parc Valrose, 06108 Nice Cedex 2, France

² DEUST Chimie Analytique, Faculté des Sciences, Université de Nice-Sophia Antipolis, Parc Valrose, 06108 Nice Cedex 2, France

Les tubes de perméation sont utilisés pour la préparation de mélanges étalons de gaz dans lesquels l'analyte se trouve à l'état de traces. Ces très faibles concentrations sont obtenues en diluant la vapeur d'analyte dans un courant de gaz porteur à haute pureté, le plus souvent de l'air synthétique ou de l'azote. Afin d'éviter les consommations importantes de ce gaz majoritaire, des vitesses de perméation très faibles sont nécessaires. Dans ce cas, le calibrage de tels tubes, par le procédé habituel de pesée discontinue, peut s'avérer très long compte tenu de la faible différence de masse à déterminer.

Nous étudions la possibilité d'utiliser une thermobalance pour enregistrer en fonction du temps la masse de tubes de perméation. Un premier essai sur un tube de benzène de petite taille s'est avéré intéressant.¹ Une thermobalance SETARAM TG 92-12 en mode isotherme a été utilisée pour cette étude. La vitesse de perméation est estimée à partir de la pente de la relation masse/temps. Une série de mesures de 24 heures chacune a montré la répétabilité de la méthode pour des débits de l'ordre de 20 ng min⁻¹. Le petit volume du tube permet de minimiser les effets des possibles variations de la poussée d'Archimède, pouvant provenir des fluctuations journalières de pression et de températures. La régulation de température, dont la stabilité est actuellement de $\pm 0,2^\circ\text{C}$, semble être le facteur limitant de la précision de mesure.

Nous étendons actuellement ces essais à la validation de la méthode pour l'ensemble des BTEX (benzène, toluène, éthylbenzène, xylènes), ainsi qu'aux COV halogénés.

Référence

1. Using Thermogravimetry for Weight-Loss Monitoring of Permeation Tubes Used for Generation of Trace Concentration Gas Standards; Maria, P.-C.; Gal, J.-F.; Balza, M.; Péré-Trépat, E.; Tumbiolo, S.; Couret, J.-M.; *Anal. Chem.* **2002**, *74*, 305-307.

Triple hélice d'ADN. Synthèse de Nouvelles Super-bases pour la Reconnaissance de la Paire Watson-Crick AT.

Cédric Garino Dominique Guianvraç'h et Rachid Benhida
Laboratoire de Chimie BioOrganique, UMR 6001 CNRS, Université de Nice – Sophia Antipolis, Parc Valrose, 06108 Nice Cédex 2, France.

Parmi les composés définis pour réguler artificiellement l'expression des gènes, les oligonucléotides sont actuellement très étudiés. Ces molécules s'associent fortement et spécifiquement avec des séquences complémentaires et présentent de surcroît un fort potentiel thérapeutique. Dans le cas de la stratégie anti-gène, l'oligonucléotide se lie spécifiquement dans le grand sillon de l'ADN double brin au niveau de séquences cibles, avec formation d'une triple hélice locale. Le mode de reconnaissance moléculaire des purines du deuxième brin par des bases appartenant au troisième brin via deux liaisons hydrogène de type Hoogsteen (figure) implique que la formation de triple hélices est limitée à des séquences cibles de type oligopurine.oligopyrimidine.

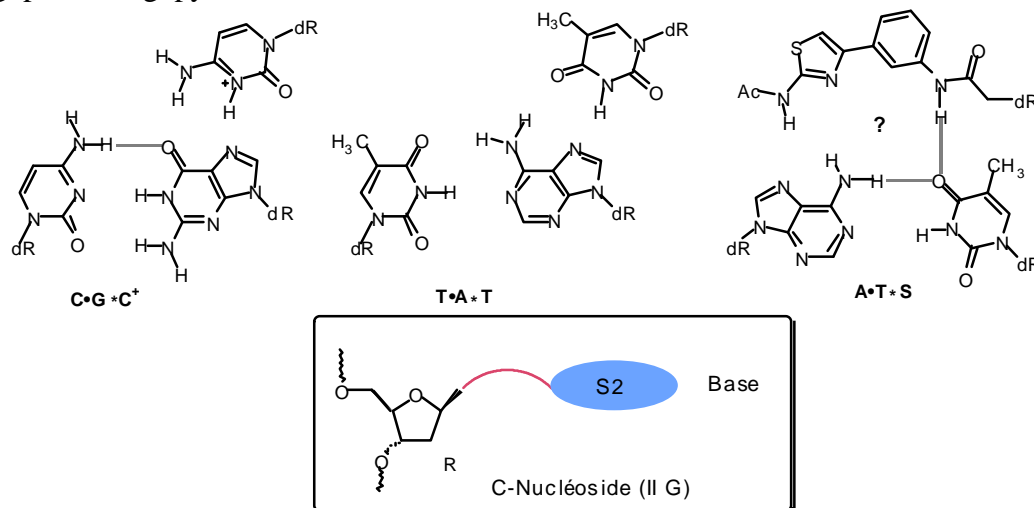


Figure .

Nous avons montré récemment qu'il était possible de reconnaître une inversion de type TA, par l'utilisation d'un système hétérocyclique de type aminophenyl-aminothiazole qui permet de restaurer la stabilité d'une triple hélice canonique.¹ Ici, nous présenterons la synthèse des super-bases S2 (de deuxième génération) pour reconnaître spécifiquement les paires AT ou CG.

¹ D. Guianvraç'h, R. Benhida, J-L. Fourrey, R. Maurisse, J-S. Sun. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **2001**, 1814-1815.

Réarrangement induit par SnCl₄ de 2,5-dihétéroaryl-2,3-dihydrofuranes

F. GARZINO, A. MEOU et P. BRUN

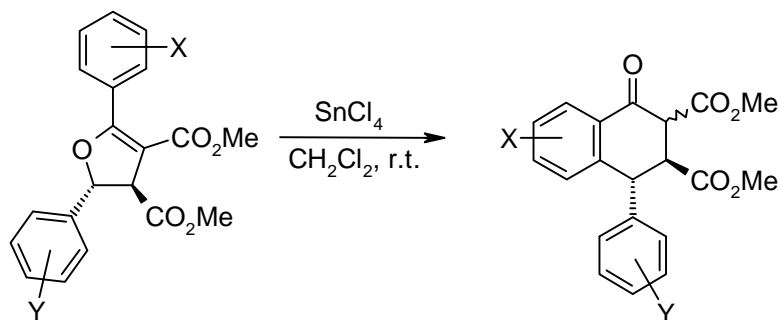
Laboratoire de Synthèse Organique Sélective, UMR 6114

Université de la Méditerranée

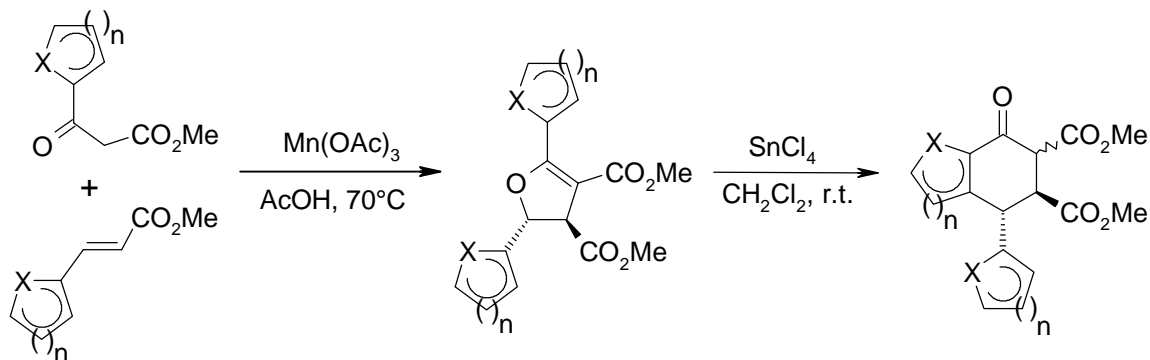
163 avenue de Luminy, case 901, 13288 Marseille Cedex 9

Les 4-aryltétralones constituent des précurseurs de choix pour la synthèse de produits naturels appartenant à la famille des 4-aryltétraline lignanes ou des 4-arylnaphtalène lignanes.

L'une des méthodes les plus directes qui soient pour construire ces tétralones a été décrite par Fristad en 1987.¹ Celle-ci fait intervenir le réarrangement de 2,5-diaryl-2,3-dihydrofuranes en présence d'un acide de Lewis.



L'étude menée sur différents substrats a permis d'établir que seuls les 2,3-dihydrofuranes 2,5-disubstitués par des noyaux aromatiques porteurs de groupements électrodonneurs permettaient d'effectuer une telle transformation. Nos travaux ont montré qu'il était possible d'étendre ce réarrangement à des 2,3-dihydrofuranes porteurs d'hétérocycles aromatiques électroenrichis, eux même préparés par addition oxydante induite par Mn(OAc)₃ à partir d'analogues hétéroaromatiques d'esters cinnamiques et de benzoylacétates.



¹ F. Z. Yang, M. K. Trost et W. E. Fristad *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 1493.

TENEUR EN PHLORINE DANS LES MANDARINES ET QUELQUES HYBRIDES

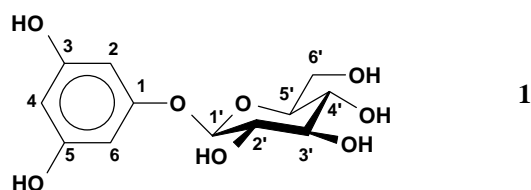
L. M.-M. LOUCHE^{a, b}, F. LURO^c, C. JACQUEMOND^c, J.-C. LESAGE^b,
E.M. GAYDOU^a

^a Equipe Phytochimie, UMR 6171, Faculté des Sciences et Techniques de Saint-Jérôme,
Avenue Escadrille Normandie Niémen, 13397, Marseille Cedex 20

^b Centre d'Elaboration des Concentrés d'Orangina, BP 710, 83030 Toulon Cedex 9,

^c Station de Recherches Agronomiques, INRA-CIRAD, 20230 San Giuliano,

Les fruits de Citrus sont naturellement riches en composés phénoliques et notamment en flavanones glycosylées, au niveau des jus, et en flavones polyméthoxylées au niveau des peaux. Un phénol simple, la phlorine (1) ou 3,5-dihydroxyphényl β -D-glucopyranoside est principalement localisé au niveau de l'albédo (partie blanche de la peau) et peut être utilisé pour le contrôle de l'authenticité des oranges (*C. sinensis*) et le contrôle de la qualité du processus industriel de préparation des jus^{1,2}.



En collaboration avec la Station INRA-CIRAD de San Giuliano (Haute-Corse), nous avons procédé à une étude systématique de plusieurs variétés de mandarines³ (*C. reticulata*) et d'hybrides³ comme les tangors (*C. reticulata* x *C. sinensis*) et les tangelos (*C. reticulata* x *C. paradisi*). Le dosage de la phlorine a été effectué par CLHP dans l'extrait aqueux de peaux et dans le jus des fruits suivant un protocole établi précédemment².

La teneur en phlorine dans l'extrait de peaux de *C. reticulata* varie de 0 à 1012 mg. L⁻¹ avec une moyenne de 162 mg.L⁻¹. Par contre, nous n'avons pas trouvé de phlorine dans les jus de mandarines et de clementines sauf pour les variétés de mandarines "Willow Leaf" et "Beauty" (111 et 30 mg.L⁻¹ respectivement).

Dans le cas des hybrides, nous notons la présence systématique de phlorine dans les peaux (406 et 659 mg.L⁻¹ en moyenne, pour les tangors et les tangelos) alors que dans les jus la présence de ce composé phénolique est variable (0 à 73 mg.L⁻¹).

Cette hétérogénéité de résultats peut être expliquée par la variabilité génétique des hybrides.

1. Cancalon, P.F. A Novel Approach to Citrus Juice Analytical Screening using Capillary Electrophoresis. 3rd European Symposium in Food Authenticity, **1995**.
2. Louche, L M. -M.; Gaydou, E. M.; Lesage, J. -C. Determination of Phlorin as Peel Marker in Orange (*Citrus sinensis*) Fruits and Juices. *J. Agric. Food Chem.*, **1998**, 46, 4193-4197.
3. Cottin, R. Citrus of the World. A Citrus directory. Version 1.0 . SRA INRA-CIRAD, Centre de Corse, San Giuliano **1997**.

DECOUPLAGE HETERONUCLEAIRE EN RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DES SOLIDES

G.GERBAUD, S. CALDARELLI

Laboratoire de Physique et des Interactions Ioniques et Moléculaires,
UMR 6633

Equipes de Spectrométrie et Dynamique Moléculaire, Université de Provence,
Centre de St-Jérôme case 252, 13397 Marseille cedex 20

Le découplage hétéronucléaire dans les solides organiques est un sujet encore très attractif aussi bien d'un point de vue théorique que méthodologique. La diffusion des spins à travers les couplages proton-proton et la présence d'un offset jouent très souvent un rôle dans l'efficacité du découplage. Seulement récemment, plusieurs schémas ont été proposés pour améliorer le classique, mais robuste, découplage à onde continue (CW). Il a été montré que même aux plus hautes vitesses (50 kHz) accessibles actuellement, le découplage obtenu avec CW n'est pas optimum. Les méthodes qui introduisent une moyenne au second ordre par une modulation de phase de CW, ont montré des performances supérieures. La première d'entre elles utilise deux impulsions modulées en phase (TPPM) [1]. Depuis, d'autres schémas, SPINAL [2] et CPM [3], ont été récemment publiés. Dans ce poster nous explorons plusieurs aspects du rôle de la symétrie de l'impulsion de découplage sur l'efficacité du découplage.

[1] A. E. Bennett, C. M. Rienstra, M. Auger, K. W. Lakshmi, and R. G. Griffin, *J. Chem. Phys.* **103** (1995) 6951.

[2] A. Khitrin and B. M. Fung, *J. Chem. Phys.* **112** (2000) 2392.

[3] B. M. Fung, A. Khitrin, and K. Ermolaev, *J. Magn. Res.* **142** (2000) 97.

Dégradation enzymatique de phénols polychlorés

E. M. GHIBAUDI, E. LAURENTI, R.P. FERRARI
Dipartimento di Chimica I.F.M. – Università di Torino
V. P.Giuria 7, I-10125 - Torino – Italy

Tel. +39-0116707951; Fax +39-0116707855; e-mail: elena.ghibaudi@unito.it

Les phénols polychlorés forment un groupe de composés toxiques et potentiellement cancérigènes qui sont déversés dans l'environnement par des nombreuses activités humaines, telles que l'utilisation incontrôlée de fongicides, herbicides et pesticides, le traitement des eaux avec des produits à base de chlore, le traitement de la pâte de bois, dans le cadre de la production du papier, etc.

Afin d'enlever ces produits de l'environnement, des nombreuses méthodes ont été proposées: entre autres, l'absorption sur charbon végétal, l'extraction avec solvants, la dégradation microbienne et l'oxydation chimique. Récemment, plusieurs chercheurs ont essayé une approche originale à ce problème, en proposant l'utilisation des enzymes.

Les peroxydases représentent la famille enzymatique de loin la plus utilisée dans ce genre d'études, grâce à leur capacité d'oxyder des substrats phénoliques portant un ou plusieurs atomes de chlore. Les produits de l'oxydation enzymatique sont très variés, selon le nombre et la position des substituants; par conséquent, les possibilités d'utilisation de cette technique dans le domaine de la détoxification de l'environnement sont soumises à la connaissance des mécanismes qui mènent à la formation des différents produits d'oxydation enzymatique ainsi qu'à l'identification de ces composés, afin d'éviter la production de substances plus toxiques que celles du départ.

C'est dans ce cadre qu'on a entrepris l'étude des mécanismes de dégradation oxydative (avec horseradish peroxydase) des molécules suivantes: 2,4,6-trichlorophénol, 2,4-dichlorophénol et 2,6-dichlorophénol. Ces composés ont été choisis car ils sont des polluants assez fréquemment détectés dans l'environnement, en étant très utilisés par l'industrie. Le mécanisme de réaction des peroxydases comporte la formation de radicaux phénoliques, qui sont impliqué dans plusieurs réactions secondaires, menant à la formation de polymères (dimères, trimères, etc.) du phénol d'origine; l'identification et la caractérisation de ces produits de réaction ont été faites par spectrométrie de masse et d'autres techniques spectroscopiques.

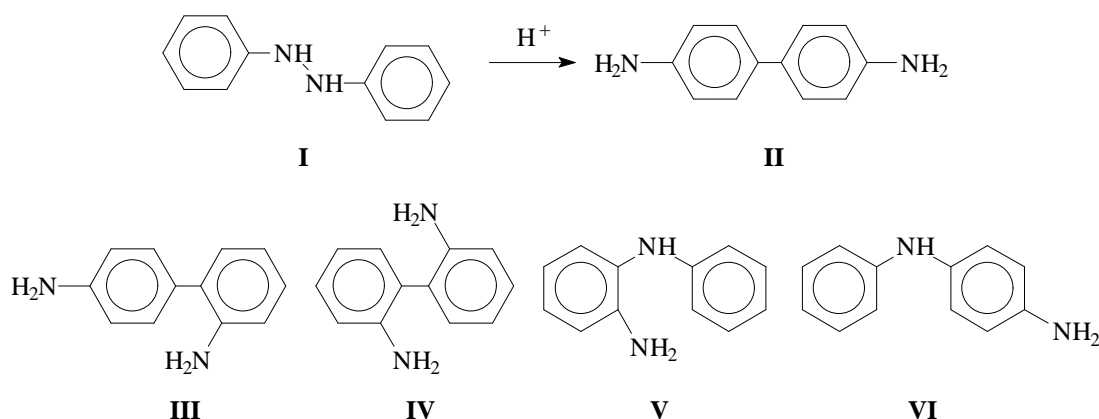
The Benzidine Rearrangement. A Theoretical Study

Giovanni Ghigo, Andrea Maranzana, and Glauco Tonachini

*Dipartimento di Chimica Generale ed Organica Applicata, Università di Torino,
Corso Massimo D'Azeglio, 48 I-10125 Torino*

e-mail: giovanni.ghigo@unito.it / andrea.maranzana@unito.it / glauco.tonachini@unito.it

When hydrazobenzene (**I**) is treated with acids, it rearranges to give 4,4'-diaminobiphenyl (**II**, benzidine). This reaction is called “*benzidine rearrangement*” and is general for N,N'-diarylhydrazines. Usually the major product is the 4,4'-diaminobiaryl, but four other products may also be produced: the 2,4'-diaminobiaryl (**III**), the 2,2'-diaminobiaryl (**IV**), and the *o*- and *p*-arylaminoanilines (**V** and **VI**).



The mechanism has been studied and several mechanisms have been proposed.¹⁻³ While the formation of (**II**) seems to occur through a concerted [5,5] sigmatropic shift, the formation of other products follows different mechanisms which are still unknown.

In order to give a contribute to the understanding of this important organic reaction we have carried out a theoretical study of the potential energy surface with the DFT(B3LYP) method, correcting the energy for solvent effects through the Polarized Continuum Method (PCM).

The results collected confirm the concerted mechanism for the formation of (**II**) while the lack of a concerted transition structures leading to the other products suggests the occurrence of a fragmentation mechanism with a solvent cage effect.

1. March, J. *Advanced Organic Chemistry* - John Wiley 1990, IV ed.; Cap. 8.38.
2. Subotkowski, W.; Kupczyk-Subotkowska, L.; Shine, H. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5073.
3. Olah, G.; Dunne, J.; Kelly, B.; Mo, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 7438.

Synthesis, Spectroscopic Properties and Catalytic Activity of New Micro and Mesoporous Aluminophosphates

¹E. Gianotti, ²L. Marchese, ¹G. Gatti, ¹C. Bisio and ¹S. Coluccia

¹Dipartimento di Chimica IFM, Università di Torino, via P. Giuria 7, I-10125 Torino, Italy

²Dipartimento di Scienze e Tecnologie Avanzate, Università del Piemonte Orientale "A. Avogadro", C.so Borsalino 54, I-15100 Alessandria, Italy.

Zeolites are of outmost interest both for materials science and catalysis. To optimise catalytic processes, nowadays a large number of synthetic materials, such as microporous aluminophosphate (AIPOs) are being developed. AIPOs cover a wide range of different structure types, some are analogous to zeolites, for example AIPO-34 has a chabasite structure, others have unique structures, like AIPO-5 or VPI-5. One of the most exciting property of these materials is that Al and/or P can be isomorphously substituted by Si to form the SAPO-n materials or by metal ions, like cobalt, titanium, copper, iron, zinc, manganese, nickel, to form MeAPO-n and MeAPSO-n materials. Active sites in these materials include acid and redox centres, which are associated with the presence of protons and framework or extra-framework metal cations. The metal ion located in framework position often exhibits peculiar catalytic properties different from those observed if the metal is present in ion-exchanged sites inside the cages or channels of zeolites. Such a large variety of sites, whose reactivity very often depends on the metal incorporated and on the local structure of the microporous materials, are characterised by means of several *in-situ* spectroscopic techniques (FTIR, EPR, DR UV-Vis, photoluminescence and adsorption measurements). The incorporation of transition metal ions into the AIPOs and SAPOs framework positions is of particular interest for the design of new catalysts which may have potential application in environmental catalysis (e.g. in DeNO_x reactions). In view of the importance of such reactions, new cobalt and copper aluminophosphates (CoAPOs and CuAPOs) with different zeolitic structures have been synthesised. CoAPOs have shown good performances in NO oxidation to NO₂ by oxygen; however, when probed in NO reduction by CO, these catalysts revealed poor activity. On the contrary, CuAPOs catalysts have shown high activity in NO reduction by CO (10 times more efficient than Cu/ZSM-5) with high selectivity to N₂.

Recently, mesoporous aluminophosphates were synthesised by a similar methodology used in the preparation of mesoporous silicas (MCM-41), with an ammonium surfactant, eg. cetyltrimethylammonium bromide, as structure directing agent. In these materials merge the properties of microporous AIPO, which are able to incorporate heteroatoms in their framework, and of mesoporous systems as MCM-41, where the presence of larger pores allows the access to the inner surface also to bulky organic molecules.

SYNTHESIS AND HYDROPHOBIZATION OF NANOPOROUS POWDERS FOR ENERGY STORAGE AND/OR DISSIPATION.

G.Bossis¹, F.Giulieri², P.Nesterenko¹, J.Persello³, O.Volkova¹.

¹Laboratoire de Physique de la Matière Condensée (LPMC) UMR6632, ²Chimie des Matériaux Organiques et Métalliques (CMOM). Université de Nice-Sophia Antipolis, 28 avenue de Valrose, BP 2135, 06103 Nice Cedex 2. ³Laboratoire de Chimie des Matériaux et Interfaces (LESM), Université de Franche-Comté, 16 route de Gray, 25030 Besançon.

Nanoporous powders are widely used in chromatography for separation of molecules of different molecular weights. In this paper we explore an other aspect where the process of intrusion-extrusion of a non wetting liquid is used to store or to dissipate energy, depending on the importance of the hysteresis loop on the volume-pressure characteristic. We have used a system where the liquid of intrusion is water and the porous media is made of porous silica grafted with different hydrophobic molecules. To use the strong hydrophobic effect of fluorinated chains, highly fluorinated organosilanes have been grafted.

The porous silica was prepared by controlling the aggregation of nanoparticles of silica during the process of evaporation of water; this method allows to obtain nanopores in the range 10 to 50nm with a good monodispersity of the pores. Then the material suspended in a solvent was grafted with *F*-alkyltrialkoxysilanes and *F*-alkyltrichlorosilanes.

The pressure-volume curves were experimentally measured on a specific device and interpreted with respect to the nature of the grafted molecules and the monodispersity of the porous material. Intrusion pressures as low as 100 atm were measured, still conserving a natural extrusion of water when the pressure was decreased. The possible applications in damping devices will be discussed.

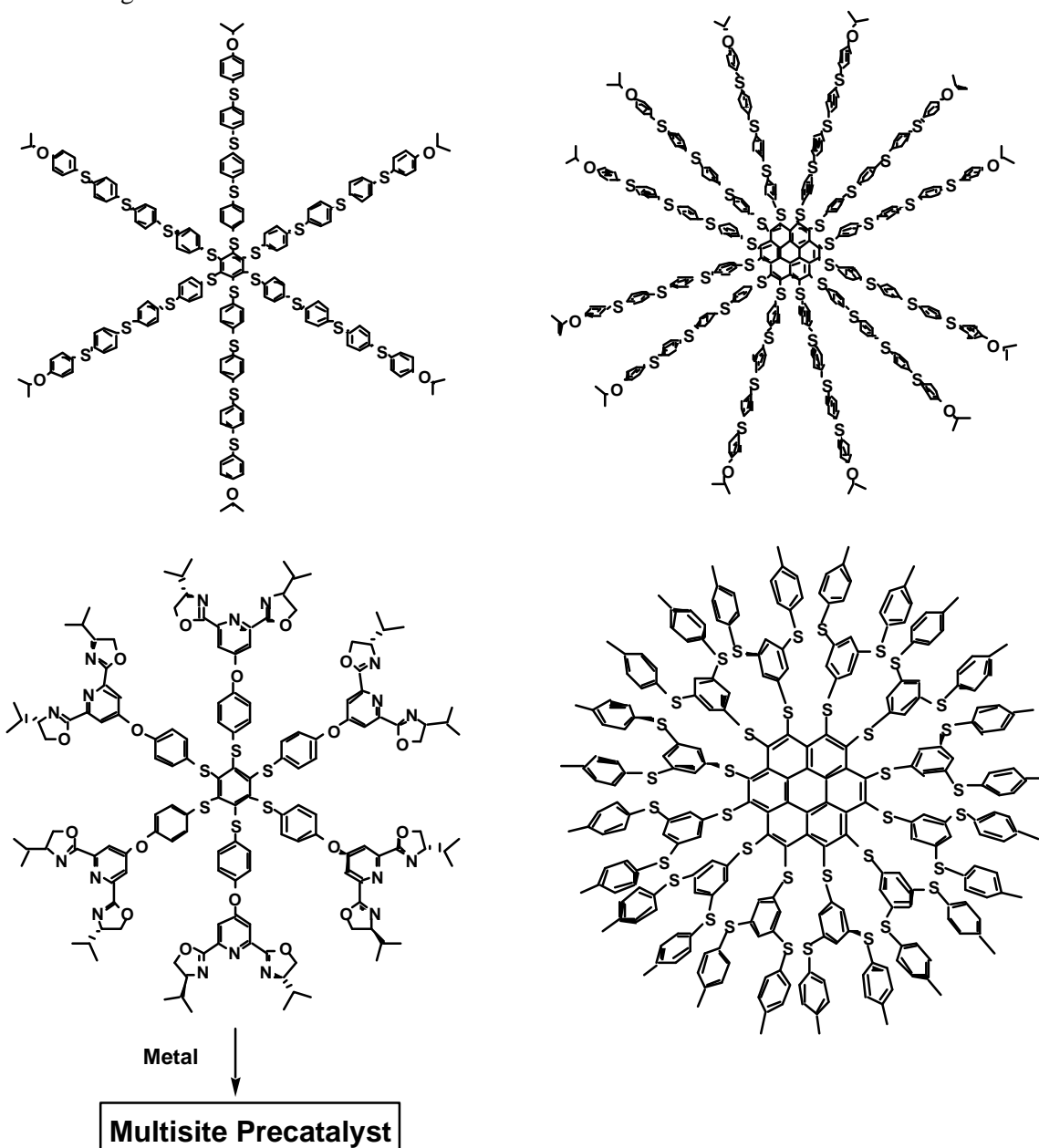
Innovations in Sulfur Chemistry Toward Dendrimers and Oligomers

Cyril Sladic,^a Olivier Goyot,^a Catherine Aubert,^b Carol Dallaire,^b Alain Pinchart,^b Alain Van Bierbeek^b
and Marc Gingras^a

a) Present address: Laboratoire CMOM, Department of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Nice-Sophia Antipolis, 28 Ave. Parc Valrose, 06108 Nice Cedex 2, France; email: gingras@unice.fr

b) Former address: Organic Chemistry Division, Laboratory of Supramolecular Chemistry and Catalysis, Faculty of Sciences, Université Libre de Bruxelles, C.P. 160-06, 50 Ave. F.D. Roosevelt, B-1050 Brussels

New materials based on supramolecular architectures containing sulfur will be presented. Although the literature on dendrimers is extensive, work related to polysulfurated dendrimers and molecular asterisks is scarce. A convergent strategy for assembling *m*-phenylene sulfide dendrons or *p*-phenylene sulfide units to a perhalogenated core, according to the MacNicol's reaction, is shown here as an elegant way to generate new polysulfurated architectures. Some of these dendrimers and asterisks have a luminescent core and could lead to interesting applications: such as heavy metal molecular sponges, electron-accepting materials and multisite catalysts (asymmetric or not). New syntheses of PPS oligomers will also be shown.



Acknowledgements: We thank UNSA and MENRT (France) and the ULB Faculty of Sciences, Belgium

Caractérisation par spectrométrie infrarouge et calcul ab initio du complexe du dicyanoacétylène (C_4N_2) et de l'eau piégés en matrice cryogénique d'argon

Z. GUENNOUN, I. COUTURIER-TAMBURELLI,
N. PIÉTRI, J.P. AYCARD

Laboratoire de Physique et des Interactions Ioniques et Moléculaires,
UMR 6633

Équipe de spectrométrie et dynamique moléculaire, Université de Provence,
Centre de St-Jérôme case 252, 13397 Marseille cedex 20

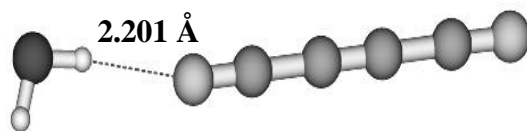
Les complexes moléculaires de Van der Waals, en particulier ceux impliquant une liaison hydrogène, ont fait l'objet de nombreux travaux théoriques et expérimentaux.

L'étude de ces complexes avec des partenaires tels que l'eau reste un problème d'actualité pour permettre une meilleure compréhension de la nature des forces intermoléculaires⁽¹⁾.

Ainsi, afin de mieux comprendre la façon dont s'adsorbe et réagit la molécule de dicyanoacétylène C_4N_2 sur des surfaces de glace d'eau (un des composés majoritaires du milieu interstellaire), nous nous sommes préalablement intéressés à l'étude des complexes $C_4N_2 : H_2O$ piégés en matrice cryogénique de gaz rare.

Le complexe $C_4N_2 : H_2O$, piégé en matrice cryogénique à 10K, est obtenu par co-déposition sur la fenêtre froide du cryostat de mélanges gazeux de C_4N_2 et de H_2O dans l'argon. La structure du complexe $C_4N_2 : H_2O$ a été déterminée par comparaison des résultats expérimentaux (spectrométrie IRTF en matrice d'argon) et de ceux obtenus par calculs ab initio effectués par la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (B3LYP) dans la base 6-31g**.

La comparaison des déplacements en fréquences théoriques et expérimentaux nous a permis de déterminer la structure du complexe $C_4N_2 : H_2O$ piégé en matrice cryogénique d'argon. La géométrie de ce complexe, noté NH, est analogue à celle observée lors de la complexation du cyanoacétylène HC_3N ⁽²⁾ avec l'eau.



Complexe NH

(1) Couturier-Tamburelli, I., Chiavassa, T., Aycard, J.P., *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 3756, (1999)

(2) Borget, F., Chiavassa, T., Allouche, A., Marinelli, F., Aycard, J.P., *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 10668, 2001

Devenir de résines pétrolières : effet de la photooxydation

M. Guiliano , L. Asia, A. Boukir et P. Doumenq.

Laboratoire de Chimie Analytique de l'Environnement, UMR 6171, Faculté des Sciences et Techniques de Saint Jérôme, Université d'Aix-Marseille, 13397, Marseille Cedex 20.

Laboratoire de Chimie Organique, Faculté des Sciences Dhar El-Mehraz, BP 1796 Atlas, Fes.

Le pétrole peut être, de façon classique, séparé en 4 classes de composés, les hydrocarbures saturés, les hydrocarbures aromatiques, les résines et les asphaltènes. Les résines sont des macromolécules dont les masses moléculaires s'échelonnent de 300 à 1000 uma et dont la structure est encore mal connue : cycles aromatiques, naphthéniques et hétéroatomiques condensés substitués par des chaînes alkyles et des hétéroatomes. Leurs teneurs dans le pétrole sont variables : de 1,4 à 27,6% en masse dans les bruts étudiés ici. Comparativement aux asphaltènes, les résines apparaissent plus oxydées (carbonyle et sulfoxyde), plus aliphatiques et plus ramifiées et par contre moins aromatiques .

Sur le plan de l'environnement (pollution pétrolière), les résines et les asphaltènes sont considérés comme des produits très récalcitrants aux phénomènes de dégradation (bio et photodégradation). On constate que lors d'un accident pétrolier ces fractions lourdes représentent la fraction majeure qui subsiste après quelques mois d'exposition aux agents naturels de dégradation. Le rôle de la photooxydation, qui est l'un de ces agents, n'a été que peu étudié. Nous avons montré précédemment que les asphaltènes du « blend arabian light » (BAL 150) donnaient lieu, par photooxydation, à une augmentation en groupements carbonyles, phénoliques, sulfoxydes et carboxyliques sans altération significative du squelette hydrocarboné.

Cinq résines pétrolières (Koweit, Handil, Zarzai tine, BAL 150, BAM 580) ont été irradiées, à température ambiante, jusqu'à 2 mois par 2 lampes fluorescentes couvrant le domaine UV-Visible et ont été suivies par spectroscopie IRTF.

La comparaison des spectres IRTF des cinq résines pétrolières avant et après irradiation durant 2 mois montre de nombreux changements ce qui indique que les résines sont très sensibles à la photooxydation. La comparaison des spectres des résines et des asphaltènes du BAL 150 irradiés dans les mêmes conditions montre que les résines sont beaucoup plus sensibles à la photooxydation que les asphaltènes.

Les principales modifications structurales observées lors de la photooxydation des résines du BAL 150 sont :

- l'oxydation des groupements sulfoxydes en sulfones,
- la formation abondante de groupements carbonyles et principalement d'acides carboxyliques qui deviennent les composés majoritaires dans le dernier stade de l'irradiation (environ 2 mois),
- la formation de nouvelles espèces oxydées (structures quinoniques) et l'augmentation de celles déjà existantes (anhydride, ester, cétone),
- la décroissance de l'aliphatité (correspondant à l'oxydation des chaînes alkyle branchées sur les noyaux aromatiques) et de l'aromaticité ce qui montre que, contrairement aux asphaltènes, le squelette hydrocarboné des résines est altéré par photo oxydation.

ÉVOLUTION DURANT LA CROISSANCE DE LA COMPOSITION EN ACIDES GRAS PHOSPHOLIPIDIQUES DE BACTÉRIES HYDROCARBONOCLESTES MARINES CULTIVÉES SUR HYDROCARBURES.

A. D. SYAKTI, P. DOUMENQ, E. ARIES, J. ARTAUD

Laboratoire de Chimie Analytique de l'Environnement, UPRES A CNRS, Case 312, Faculté des Sciences et Techniques de St Jérôme, Université d'Aix-Marseille III, 13397 Marseille cedex 20

M. ACQUAVIVA, J. C. BERTRAND

Centre d'Océanologie de Marseille, UMR 6535, Case 901, Faculté des Sciences de Luminy, Université de la Méditerranée, 13288 Marseille cedex 9

Dans le milieu marin, pour évaluer l'effet d'un apport chronique ou accidentel de polluants sur le compartiment bactérien sédimentaire, il est indispensable d'être en mesure d'évaluer la biomasse et la structure des communautés. À côté des techniques classiquement utilisées qui présentent un certain nombre de limites, il a été proposé plus récemment, pour décrire ces deux paramètres, de faire appel à l'analyse des acides gras phospholipidiques (AGPL) des parois bactériennes. Ils peuvent en effet être les révélateurs (études *in vitro*) de différences de conditions environnementales aérobiose/anaérobiose, température, diversité des sources de carbone, salinité ainsi que par la présence de composés xénobiotiques.

Le but de ce travail « *in vitro* » est d'une part d'identifier/quantifier les acides gras phospholipidiques de deux souches bactériennes marines hydrocarbonoclastes possédant des capacités métaboliques très différentes : l'une, « 8 » dégrade la fraction saturée des hydrocarbures pétroliers et l'autre « 2MP2 » est capable de dégrader certains hydrocarbures aromatiques polycycliques. Nous avons ensuite suivi pour chacune des souches pures ainsi que pour les deux souches en mélange :

- les différents paramètres bactériologiques (courbes de croissance, protéines, dénombrements cellulaires-Most Probable Number) ;
- les cinétiques de biodégradation aérobie (0, 1, 2, 4, 7, 14, 21, 28 et 56 jours) du n-eicosane pour la souche « 8 », du phénanthrène pour la souche 2MP2 et les deux sources de carbone en mélange pour les cultures mixtes ;
- les compositions en acides gras phospholipidiques mesurée aux temps 2, 7, 21, 56 jours pour les trois types de culture.

Trois cultures distinctes ont été analysées pour chaque temps d'expérience.

Pour les paramètres microbiologiques, nous avons pu mettre en évidence des temps de génération de 26 heures pour « 8 » sur n-eicosane et de 42 heures pour « 2MP2 » sur phénanthrène. De façon générale, les concentrations de protéines et les nombre de cellules augmentent jusqu'à 21 jours pour ensuite diminuer ; ceci est bien corrélé aux courbes de croissance.

A titre d'exemple, les taux de dégradation au temps 28 jours, qui correspond pour les trois catégories de culture à la phase stationnaire, ont été de 73% pour « 8 » de 93 % pour 2MP2 (valeurs sensiblement équivalentes pour les cultures mixtes).

Les acides gras majeurs de « 8 » et leur gamme de variation sont 16 :0 (34-39%), 18 : 9 (26 -40%), 18 :0 (5-16%) et 10Me18 :0 (8-14%). Pour 2MP2 on obtient 18 :1 9Z+ 7E (43 -56%), 16 :1 9 (3 -24%) et 16 :0 (10-18%). On constate des variations significatives des profils d'AGPL au cours de la croissance bactérienne. L'utilisation d'indices spécifiques permet de relier ces modifications à l'utilisation d'hydrocarbures et aux mécanismes de régulation de fluidité membranaire (homéoviscosité).

Caractérisation de l'évolution de la composition en acides gras phospholipidiques d'une souche bactérienne marine hydrocarbonoclaste lors de la simulation *in vitro* d'une pollution pétrolière

N. MAZZELLA¹, J. MOLINET¹, M. ACQUAVIVA², J. ARTAUD¹, P. DOUMENQ¹, J.C. BERTRAND²

¹ Laboratoire de Chimie Analytique de l'environnement, ESA CNRS 6171, Case 312, Faculté des Sciences et Techniques de St Jérôme, Université d'Aix-Marseille, 13397 Marseille cedex 20.

² Laboratoire d'Océanologie de Marseille, UMR 6535, Case 901, Faculté des Sciences de Luminy, Université de la Méditerranée, 13288 Marseille cedex 9.

Les bactéries sédimentaires hydrocarbonoclastes participent pour une large part à la biodégradation des hydrocarbures pétroliers déversés dans le milieu marin. L'effet qu'exercent les hydrocarbures sur le compartiment bactérien implique la détermination de la structure et de la biomasse viable des communautés bactériennes. Pour cela, nous analysons les acides gras phospholipidiques (AGPL) car ces composés, qui sont les constituants essentiels des membranes et des parois bactériennes, subissent une variation notable de leur composition selon la source de carbone. Nous avons cherché sur un modèle simple, à simuler, *in vitro*, une marée noire et la restauration d'un site pollué, en cultivant une souche bactérienne pure (souche 8) successivement sur un milieu soluble (pyruvate ou milieu riche), sur une fraction pétrolière (BAL 250, pétrole arabe léger étêté à 250°C) puis à nouveau sur un milieu soluble (pyruvate ou milieu riche).

Les cultures sont extraites selon la méthode de Bligh et Dyer, les extraits sont ensuite fractionnés sur une colonne de silice avec des solvants de polarité croissante. La fraction la plus polaire contient les phospholipides qui sont transestérifiés afin d'obtenir les esters méthyliques des AGPL (EMAGPL). Ceux-ci sont analysés par CG/SM. Les positions des doubles liaisons et des ramifications sont confirmés par l'analyse en CG/SM des dérivés N-acyl pyrrolidides et des adduits diméthyl disulfure.

Le profil des AGPL de « 8 » cultivée sur le milieu soluble de référence est simple et concorde avec ce qui est décrit dans la littérature (majorité d'AGPL contenant 16 ou 18 atomes de carbone). Lors du passage sur BAL 250, on observe un profil beaucoup plus complexe avec une augmentation notable des AGPL impairs et/ou ramifiés et ce au détriment des composés lipidiques pairs. Enfin, la composition des AGPL des bactéries cultivées en retour sur milieu soluble est très similaire à celle obtenue sur le milieu de référence initial.

Par ailleurs, nous avons développé un indice simple qui prend en compte uniquement les modifications majeures de la composition en AGPL. En premier lieu, nous proposons une relation basée sur la théorie de l'adaptation homéoviscosique : l'indice de compacité membranaire global (ICMG) qui reflète la variation de la fluidité membranaire bactérienne. Puis, dans un second temps, nous décomposons l'ICMG en trois membres qui estiment respectivement l'activité hydrocarbonoclaste, l'isomérisation cis/trans et la biosynthèse *de novo* des AGPL. Il résulte de l'exploitation de l'ICMG une diminution de la fluidité membranaire lors du passage sur BAL 250. En outre, le premier terme donne une indication relative à l'activité hydrocarbonoclaste bactérienne. Il est donc envisageable de l'utiliser afin de suivre la restauration d'un site contaminé par des hydrocarbures pétroliers.

PROCEDURE DE SEPARATION ET D'ANALYSE PAR SPECTROMETRIE ALPHA DE L'URANIUM ET DU THORIUM DANS DES ECHANTILLONS DE SOL.

GUILLAUD Alexandre, REZZOUG Samya, MICHEL Hervé, BARCI-FUNEL Geneviève, ARDISSON Gérard.

Laboratoire de Radiochimie et Radioécologie, Université de Nice Sophia-Antipolis, Faculté des Sciences 28 avenue Valrose 06108 Nice Cedex 2 France.

^{238}U , ^{234}U , ^{232}Th et ^{230}Th sont retrouvés essentiellement dans les granites, granodiorites, les roches métamorphiques et les roches sédimentaires. Du fait de sa solubilité, l'uranium est présent dans l'eau de mer et dans l'eau douce. Le thorium, quant à lui, est très peu soluble dans l'eau. Le degré d'oxydation du thorium dans la nature est +IV. L'uranium se trouve sous le degré d'oxydation +IV dans les roches profondes et sous la forme +VI en milieu oxydant.

Pour pouvoir être quantifiés dans un échantillon environnemental, les isotopes du thorium et de l'uranium, émetteurs alpha, doivent être extraits de la matrice puis séparés entre eux afin de pouvoir être mesurés individuellement.

Après minéralisation de l'échantillon et ajout du traceur de rendement mixte $^{232}\text{U}/^{229}\text{Th}$, une élution sur résine anionique (DOWEX AG-1*8,200-400 mesh) permet de séparer U et Fe du reste de la matrice. Le fer et l'uranium sont retenus sur la résine en milieu HCl 8M alors que le thorium est élué avec les alcalins et les alcalinoterreux, en milieu HCl 1M le fer et l'uranium sont élués. Le thorium est ensuite fixé sur la même résine en milieu HNO_3 8M alors que les alcalins et alcalinoterreux sont élués, le thorium est élué par passage de HCl 6M.

La présence de fer peut perturber la préparation de la source alpha par électrodéposition. Celui-ci est éliminé de la phase contenant l'uranium grâce à une extraction liquide/liquide avec du diisopropylether.

Les dépôts obtenus sont mis à compter par spectrométrie alpha. La détermination du rendement de la séparation radiochimique à l'aide du traceur isotopique permet de calculer l'activité de l'échantillon analysé en uranium et en thorium

La quantification de l'uranium et du thorium possède des applications en géochimie isotopique: au moyen du rapport $^{238}\text{U}/^{234}\text{U}$ dans les roches et dans l'eau, ainsi que du rapport $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ on peut faire une évaluation d'un taux d'érosion ou déterminer le débit des affluents d'un cours d'eau.

Société Française de Chimie
18-19 avril 2002 – Juan-les-Pins

Matériaux thermochromes nanotexturés à base de dioxyde de vanadium : application à la discrétion infrarouge

Frédéric GUINETON^{1,2}, Laurent SAUQUES², Jean-Christophe VALMALETTE¹,
Frédéric CROS² and Jean-Raymond GAVARRI¹

¹ Laboratoire des Matériaux Multiphasés et Interfaces
Université de Toulon et du Var - BP 132
F-83 957 La Garde Cedex, France

² Centre Technique d'Arcueil - LOT / GDP
16 bis, Avenue Prieur de la Côte d'Or
F-94 114 Arcueil Cedex, France

Résumé

Le dioxyde de vanadium thermochrome subit une transition de phase réversible à $T_C=68^\circ\text{C}$. Le VO_2 passe alors d'un état transparent (et fortement émissif) à température ambiante à un état réflecteur (et peu émissif) au dessus de T_C . Ces travaux ont pour but de réduire la signature infrarouge de surfaces. Suivant le domaine d'application envisagé, un tel matériau pourra s'avérer davantage intéressant, soit sous forme de films minces qui viendront recouvrir une surface, soit sous forme de pigments dispersés dans un liant en vue d'une mise en œuvre sous forme de peinture.

Un des objectifs de cette étude a été de préparer des pigments de VO_2 en vue de leur incorporation dans une peinture, après avoir déterminé les paramètres qui influencent fortement le contraste dans l'infrarouge.

Les résultats obtenus nous ont permis de mieux connaître et de mieux comprendre, les facteurs clés à prendre en considération pour l'obtention de contrastes thermo-optiques significatifs dans le domaine des longueurs d'onde infrarouge. Les contrastes en transmission et en réflexion ont ainsi pu être doublés. Pour la première fois, des contrastes très marqués en émissivité ont également été obtenus. Les cycles d'hystérésis sont étroits (inférieurs à 5°C) et très resserrés.

Les films composites, pigments-polymère, présentent des propriétés optiques variables en fonction du taux de charge. Des contrastes en transmission, en réflexion et en émissivité ont été observés.

Ces résultats permettent d'envisager l'emploi de tels revêtements dans le domaine de la régulation thermique (vitrage automobile, serres agricoles), ou bien encore l'optronique.

Mots-clés : matériau adaptatif, discrétion, infrarouge, nanomatériaux, dioxyde de vanadium, peinture, pigments, émissivité, thermochrome, couches minces

Communication par poster

A One-Pot Synthesis of Hindered 2,3-Diarylbenzo[*b*]thiophenes Via The Suzuki Reaction

Arnault Heynderickx*, André Samat*, and Robert Guglielmetti

LCMOM, UMR CNRS 6114, Faculté des Sciences de Luminy, Case 901,

163, avenue de Luminy, 13288 Marseille Cedex 9, France.

Fax : (33) 4 91 82 93 01 ; Phone : (33) 4 91 82 94 05 ; E-mail : samat@luminy.univ-mrs.fr

Résumé non transmis sous forme de fichier Word...

Synthesis and Photochromic Behaviour of New Dipyrrolylenes

A. Mohamed Kaou, A. Heynderickx*, C. Moustrou, A., R. Guglielmetti

LCMOM, UMR CNRS 6114, Faculté des Sciences de Luminy, Case 901,

163, avenue de Luminy, 13288 Marseille Cedex 9, France.

Fax : (33) 4 91 82 93 01 ; Phone : (33) 4 91 82 94 05 ; E-mail : samat@luminy.univ-mrs.fr

Résumé non transmis sous forme de fichier Word...

Synthèse d'oxathiolanes par condensation de mercaptoalcools sur des carbonyles α,β -insaturés

Sébastien KERVERDO^a, Michel LOISEAU^a, Louissette LIZZANI-CUVELIER^a,
Elisabet DUNACH^b.

^a Laboratoire Arômes, synthèses, interactions.

^b Laboratoire de Chimie Bio-organique, UMR CNRS 6001

Université de Nice Sophia-Antipolis, Parc Valrose, 06108 Nice Cedex 2.

Mail : kerverdo@unice.fr

Les acétals, oxathioacétals et dithioacétals sont les groupements les plus couramment utilisés pour protéger les aldéhydes et les cétones lors de synthèses multi-étapes¹. Les hétérocycles oxathio et dithio peuvent en outre être utilisés comme anions masqués pour la formation de liaisons carbone-carbone. Généralement, les oxathioacétals (oxathiolane ou oxathiane) sont préparés par condensation d'un mercaptoalcool et d'un composé carbonylé en présence d'un acide de Lewis ou de Brønsted comme catalyseur². Nous avons récemment publié l'utilisation d'oxathiolanes insaturés **1** comme précurseurs d'hétérodiènes dans la réaction de thio Diels-Alder³. Nous avons remarqué à cette occasion l'absence dans la littérature de méthode générale pour permettre la synthèse de ce type d'oxathiolanes. Ceci s'explique notamment par la présence d'une double liaison conjuguée qui conduit à diverses possibilités d'additions du mercaptoalcool et entraîne la formation de nombreux produits secondaires (schéma 1).

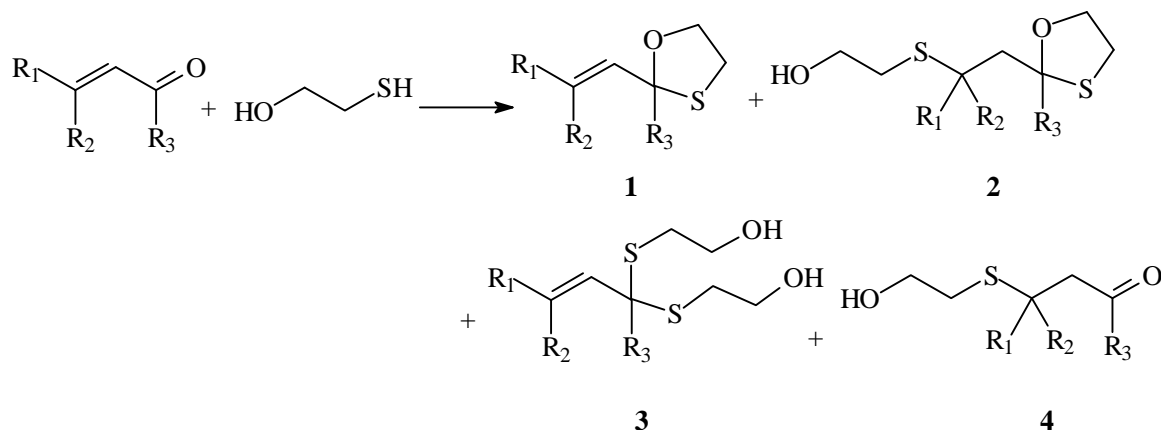


Schéma 1 : addition d'un mercaptoalcool sur un dérivé carbonylé α,β -insaturé

Nous présenterons nos résultats sur les différents paramètres qui gouvernent la réaction, ainsi qu'une méthode originale qui permet de réaliser de façon chimiosélective la synthèse de **1**.

¹ T.W. Green, *Protective groups in organic synthesis*, 2nd ed, Wiley, New York 1991.

² (a) C. Djerassi, M. Gorman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1953**, 75, 3705. (b) B. Karimi, H. Seridj, *Synlett*, **2000**, 805. (c) J.S. Yadav, B.V.S. Reddy, Sushil Kumar Pandey, *Synlett*, **2001**, 238.

³ S. Kerverdo, M. Loiseau, L. Lizzani-Cuvelier, E. Duñach, *Chem Commun.*, **2001**, 2284.

Vieillessement des Systèmes Chimiques Complexes (SCC)
et des Systèmes Moléculaires Organisés (SMO).
Des bitumes et produits pétroliers aux huiles alimentaires.

Jacky Kister et Leila Douifi, Yveline Le Dreau, Catherine Rebufa, Jérôme Lamontagne.

UMR CNRS 6171 – Systèmes Chimiques Complexes
Equipe Géochimie Organique Analytique et Environnement (GOAE)
Université d'AIX-MARSEILLE III Centre de St Jérôme / Service 561
Avenue Escadrille Normandie-Niémen, 13397 MARSEILLE Cedex 20
Tél : (33) 04 91 28 83 16 - Fax : (33) 04 91 63 65 09
e-mail : jacky.kister@univ.u-3mrs.fr

L'objectif de ce travail est d'étudier les effets des stress oxydants et les modifications de réactivités naturelles ou simulées des Systèmes Chimiques Complexes (SCC) et des Systèmes Moléculaires Organisés (SMO), le modèle d'étude retenu pouvant être Le bitume, les huiles pétrolières ou alimentaires etc... L'intérêt de ce type d'études est de développer un aspect prédictif quant à la réactivité de ces mélanges ou de ces continuum structuraux soumis à ces stress oxydants ainsi qu'à une classification des produits initiaux.

La caractérisation structurale et l'étude du vieillissement des (SCC) ou des (SMO) tels que les dérivés pétroliers (bitumes, fuel, huiles, kérogènes...) nécessite une approche analytique non destructrice des édifices macromoléculaires en équilibre. En effet de faibles variations structurales (provoquées par les stress oxydants ou inhérentes à la méthodologie analytique) peuvent entraîner de grandes variations d'équilibres au sein du système.

Parmi les techniques non destructrices globales, la spectrométrie Infrarouge à transformé de Fourier (IRTF) est une des plus utilisées pour étudier les SMO et SCC. De plus cette technique analytique simple ne nécessite pas de préparations complexes des échantillons.

La connaissance de ces mélanges et de leur réactivité peuvent s'appuyer sur l'élaboration d'indices spectrométriques mis au point en IRTF. Ces outils permettent de renforcer la connaissance du rôle des différentes familles de composés chimiques présentes dans les produits initiaux. Ils permettent ainsi une amélioration du produit élaboré (en termes de **formulation / déformulation** et de **contrôle qualité**). De multiples applications découlent de cette mise au point telles que l'étude des huiles du domaine pétrolier, agroalimentaire et cosmétique, des additifs, des peintures, des médicaments, etc...

Afin de simuler au départ les phénomènes de vieillissement des dérivés pétroliers, diverses cellules d'oxydation ont été successivement mises au point au laboratoire. La dernière est une cellule d'oxydation horizontale adaptable au microscope IRTF qui permet l'étude de mélanges liquides (et éventuellement polyphasiques). Le suivi en continu de l'évolution des produits choisis s'effectue à température et atmosphère contrôlées.

L'objectif, pour les diverses catégories de produits étudiés, est de mettre au point des tests de vieillissement sensibles, répétables et rapides. Ceux-ci devraient à terme remplacer les tests actuels qui s'avèrent être incomplets, longs et fastidieux.

PREPARATION DE NANOCERAMIQUES D'ANATASE (TiO₂) PAR LA TECHNIQUE DE FRITTAGE SOUS CHARGE (PRESSE A CHAUD)

A. Weibel, R. Bouchet, O. Schäf, P. Knauth

Laboratoire MADIREL (Matériaux Divisés, Revêtements, Electrocéramiques)

UMR 6121 Université de Provence-CNRS

Centre St Charles, case 26, 3, place Victor Hugo, 13331 Marseille Cedex 3.

Les nanocéramiques à base de dioxyde de titane présentent des propriétés électriques remarquables qui sont loin d'être complètement connues et comprises. Elles peuvent aussi être appliquées pour la mise-au-point de capteurs de gaz [1]. Dans le cadre de cette étude, nous nous intéressons plus particulièrement à la phase anatase du dioxyde de titane [2], qui représente un système modèle.

La première étape de notre travail consiste en l'élaboration de nanocéramiques denses (densité relative supérieure ou égale à 90%) par frittage sous charge uniaxiale. Nous présenterons le dispositif expérimental utilisé ainsi que les premiers résultats obtenus, notamment l'évolution de la densité relative en fonction de trois paramètres : la pression, la température et le temps.

La diffraction de rayons X permet de déterminer la taille des grains et de caractériser la (ou les) phase(s) présente(s) dans nos échantillons. L'évolution de la microstructure de nos échantillons est analysée par microscopie électronique à balayage.

[1] P. Knauth, R. Bouchet, O. Schäf, A. Weibel, G. Auer, dans "*Advances in Nanophase Materials and Nanotechnology*", ed. M.-I. Baraton, American Science Publishers, Stevenson, USA, sous presse (2002).

SYNTHESE HYDROTHERMALE A HAUTE PRESSION DE ZEOLITHES

O. Schäf, P. Knauth

Laboratoire MADIREL (Matériaux Divisés, Revêtements, Electrocéramiques)

UMR 6121 Université de Provence-CNRS, Centre St Charles, case 26, 3, place Victor Hugo,
13331 Marseille Cedex 3.

Grâce à leurs propriétés spécifiques, les zéolithes se sont avérées très adéquates pour l'élaboration de capteurs et de membranes de séparation, car ils permettent une adsorption spécifique d'espèces gazeuses ou de molécules en solution diluée (acide lactique, éthanol, sucres, urée ...) en raison du rayon et de la distribution des charges des canaux. De plus, les zéolithes sont biocompatibles, ce qui permet d'envisager leur utilisation future comme biomatériaux.

Notre méthode de préparation est la synthèse hydrothermale à haute pression. La différence entre cette méthode et les méthodes conventionnelles est l'utilisation de l'eau sous haute pression (jusqu'à 100 MPa) et à haute température (jusqu'à 1073 K) comme solvant et réactif. Les produits de synthèse sont formés à partir de la solution sursaturée [1]. Pour mieux contrôler le processus, des verres de même composition sont utilisés de préférence comme réactifs [2]. Dans les conditions de la synthèse hydrothermale, il est possible d'obtenir des zéolithes avec des canaux plus larges et d'incorporer des cations de métaux de transition dans la maille d'aluminosilicate ou encore dans les canaux [3]. On peut ainsi obtenir des zéolithes avec de nouvelles propriétés électriques (conductibilité ionique et électronique) et contrôler également les caractéristiques d'adsorption pour certaines molécules. De plus, le contrôle de la morphologie des zéolithes (colloïdale jusqu'à microcristalline) est possible ainsi que la synthèse de membranes. Enfin, des monocristaux de l'ensemble des zéolithes (dépassant un diamètre du mm) peuvent être obtenus.

H. Ghobarkar, O. Schäf, U. Guth, *Prog. Solid State Chemistry*, **27** (1999) 29-73.

H. Ghobarkar, O. Schäf, P. Knauth, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**, 3831-3833 (2001).

O. Schäf, H. Ghobarkar, F. Adolf, P. Knauth, *Solid State Ionics*, **143**, 433-444 (2001).

Une panoramique des multiples applications de la résonance paramagnétique électronique en chimie

E. LAURENTI, E. M. GHIBAUDI, S. ARDISSONE, R.P. FERRARI

Dipartimento di Chimica I.F.M. – Università di Torino

V. P.Giuria 7, I-10125 - Torino – Italy

Tel. +39-0116707951; Fax +39-0116707855; e-mail: enzo.laurenti@unito.it

La résonance paramagnétique électronique (RPE) est une technique plus restrictive, par rapport à la résonance magnétique nucléaire (RMN), car ses possibilités d'applications se restreignent aux systèmes contenant au moins un centre paramagnétique. Cette limitation est contrebalancée par la spécificité et la sélectivité des informations qui peuvent être obtenues par les études RPE et cela rend cette technique apte à être utilisée de façon complémentaire à d'autres techniques spectroscopiques, afin de caractériser de façon exhaustive des centres métalliques aussi bien que des radicaux organiques.

Avec cette affiche, on entend donner un aperçu de l'ampleur des réponses que la RPE peut donner à des questions scientifiques très différentes, telles que la caractérisation structurale des centres métalliques des protéines ainsi que de leurs modèles, les études de la fonctionnalité des enzymes aussi bien que des mécanismes métaboliques, les applications technologiques des enzymes dans le secteur de la chimie de l'environnement, la caractérisation des pigments présents dans des échantillons d'intérêt archéologique, etc.

La molteplicità d'applicazione dell'EPR in campo chimico: una panoramica

La Risonanza magnetica elettronica (EPR) è una tecnica più restrittiva rispetto alla risonanza magnetica nucleare, in quanto può essere applicata esclusivamente a sistemi contenenti almeno un centro paramagnetico. Questo aspetto è controbilanciato dalla notevole specificità e selettività delle informazioni ricavabili da un'indagine EPR che la rendono particolarmente adatta ad essere utilizzata in modo complementare, rispetto ad altre tecniche spettroscopiche, al fine di caratterizzare in modo esauriente e differenziato centri metallici o radicali organici.

Con questo poster intendiamo illustrare l'ampio spettro di risposte che l'EPR può fornire a problemi scientifici di natura diversa, che spaziano dalla caratterizzazione strutturale di centri metallici di proteine e di loro modelli agli studi sulla funzionalità enzimatica e sui meccanismi metabolici, dalle applicazioni tecnologiche degli enzimi in campo ambientale alla caratterizzazione di pigmenti colorati in materiale di interesse archeologico, ecc.

Nouvelle méthode de synthèse des acides arylboroniques par électroréduction de dérivés aromatiques halogénés en présence de trialkyl borates

Carine Laza,^a Elisabet Duñach,^{b,*} Françoise Serein-Spirau,^{c,*}
Joël J. E. Moreau^d and Luc Vellutini^d

^aLaboratoire Arômes, Synthèses et Interactions, Université de Nice-Sophia Antipolis,
06108 Nice Cédex 2, France

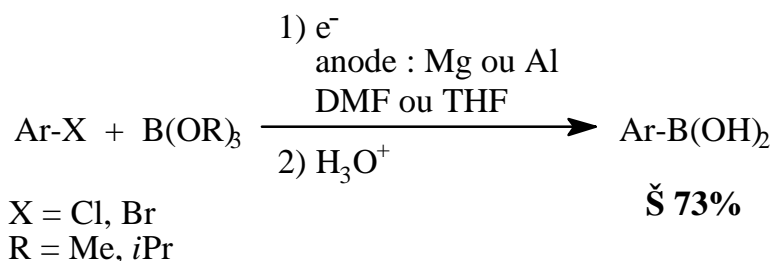
^bLaboratoire de Chimie Bio-Organique, CNRS, UMR 6001, Université de Nice-Sophia Antipolis,
06108 Nice Cédex 2, France

^cLaboratoire de Chimie Organique et Organométallique, CNRS, UMR 5802,
Université Bordeaux 1, 33405 Talence Cédex, France

^dLaboratoire de Chimie Organométallique, UMR 5076, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de
Montpellier, 8, Rue de l'Ecole Normale, 34293 Montpellier Cédex, France

Nous présentons nos premiers résultats sur l'électrosynthèse d'acides arylboroniques par le procédé à anode consommable¹. Cette méthode constitue une **nouvelle voie d'accès** à ces produits. A notre connaissance, à ce jour, aucune publication ne fait état d'une telle réaction.

La réaction de couplage est basée sur l'électroréduction directe d'un dérivé aromatique halogéné en présence d'un trialkyl borate selon l'équation présentée ci-dessous.



Nos premières études ont porté sur l'électroréduction et la fonctionnalisation par des trialkyl borates de dérivés aromatiques et hétéroaromatiques chlorés ou bromés. Nous avons examiné l'influence de divers paramètres, tels la nature du solvant, des électrodes, du substrat halogéné, du trialkyl borate... sur les rendements².

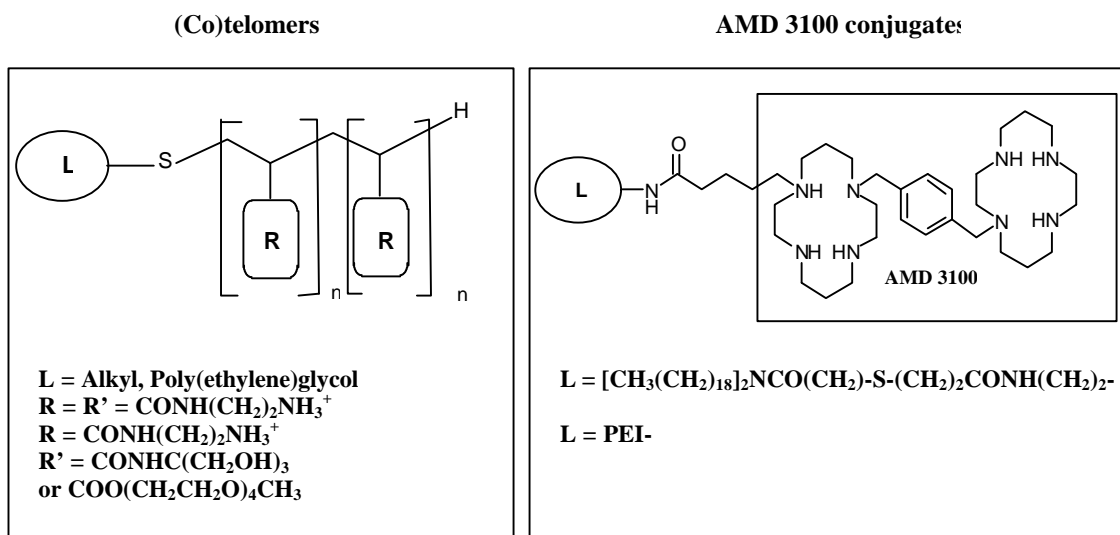
Les premiers résultats exposés montrent que l'électrosynthèse d'acides arylboroniques est réalisable. Nous travaillons activement dans ce domaine afin d'améliorer les conditions et les rendements.

-
1. Chaussard, J.; Folest, J.-C.; Nedelec, J.-Y.; Perichon, J.; Sibille, S.; Troupel, M. *Synthesis* **1990**, 5, 369-381.
 2. Laza, C. ; Duñach, E. ; Serein-Spirau, F. ; Moreau, J. J. E. ; Vellutini, L. *New J. Chem.*, **2002**, sous-presse.

New Polycationic (Co)telomers and AMD 3100 Conjugates as Components of Non-Viral Gene Delivery Systems for Specific Expression into CXCR4-overexpressing Brain Tumor Cells.

Nathalie Van Craynest, Bertrand Le Bon and Pierre Vierling. Laboratoire de Chimie Bioorganique, UMR 6001 CNRS Université de Nice Sophia Antipolis, Nice, France.

Gene therapy is predicted to have major impact on the future treatment of life-threatening diseases such as cancer. In the last decade, many therapeutic gene and transfection systems have been developed with a potential clinical use. Despite extensive research, significant work is still ahead until an effective gene product is clinically used. This presentation is focused on developing smart gene delivery systems (GDS) for specific gene expression into brain tumours. The aims were (i) to decrease non-specific interactions between the GDS and non-targeted cells, (ii) to identify target cellular receptor on brain tumour cells, (iii) to develop molecular conjugates that fit the targeting requirements for specific gene delivery and expression into these brain tumour cells. Glioma tumour cells were recently shown to over-express the chemokine CXCR4 receptor [1] and AMD3100 is one of the rare small synthetic molecules known to bind very efficiently to CXCR4 [2]. We will present the synthesis of the various polycationic (co)telomers as components of GDS and of AMD3100-conjugates as components of targeted GDS. These derivatives are shown in the scheme below. We will also present the results from *in vitro* transfection experiments with GDS formulated with a luciferase reporter gene. These GDS were evaluated on A549 cells, a human lung carcinoma cell line which do not express CXCR4, and on T98G cells, a human glioblastoma CXCR4-expressing cell line.



[1] A. Sehgal et al., J. Surgical Onc. 1998, 69, 99-104 and 239-248; S.A. Rempel et al. Clin. Can. Res. 2000, 6, 102-111; J.W. Oh et al., J. Immunol. 2001, 166, 2695-2704.

[2] D. Schols et al., Antiviral Res. 1997, 35, 147-156; J. Exp. Med. 1997, 186, 1383-1386.

Synthèse combinatoire en phase liquide de conjugués diPNA-bras-arginine.

M. L. Leroux, C. Di Giorgio, N. Patino et R. Condom.

Laboratoire de Chimie Bio-organique, UMR 6001, Université de Nice-Sophia Antipolis, F-06108 Nice Cedex 2, France.

Une nouvelle famille de composés a récemment été développée. Elle est constituée d'un PNA^[1] dimère comportant les paires de base adénine-guanine (AG) ou guanine-adénine (GA). Ce PNA est relié à un résidu arginine par un bras de longueur variable.

Certaines de ces molécules inhibent le développement viral sans toxicité apparente pour les cellules^[2]. Par contre, elles présentent des cibles et des modes d'action différents. C'est pourquoi une étude structure/activité est réalisée sur cette famille de composés par le biais de l'élaboration d'une librairie étendue de ces molécules.

La diversité moléculaire peut être générée en faisant varier les éléments structuraux des conjugués diPNA-arginine. Nous avons donc envisagé de préparer une librairie utilisant (i) les cinq nucléobases naturelles, adénine (A), cytosine (C), guanine (G), thymine (T), uracile (U), et la base universelle 5-nitroindole^[3] (In), (ii) un bras espaceur qui serait composé de 2, 3, 4 et 5 méthylènes, et (iii) le résidu arginine sous ses formes acide et ester méthylique (R = H ou Me).

La taille de la librairie sera donc de 288 produits : 36 (6²) combinaisons de nucléobases pour les conjugués PNA dimère. Ceux-ci présentant deux extrémités C-terminal différentes à l'arginine (R = H ou Me), des sous-librairie (où la longueur du bras espaceur est fixée) de 72 (6²*2) molécules peut être générée. En considérant les 4 bras espaceur utilisés, 288 (72*4) structures, réparties en 4 sous-librairies, sont finalement obtenues.

Dans ce but, nous avons développé une méthodologie combinatoire en phase liquide basée sur les travaux précédemment réalisés au laboratoire^[4]. La synthèse totale de la librairie sera décrite.

[1] (a) Nielsen, P. E.; Egholm, M. *Curr. Issues Mol. Biol.*, **1999**, 1, 89-104. (b) Uhlmann, E.; Peyman, A.; Breipohl, G.; Will, D.W. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1998**, 37, 2796-2823. (c) Dueholm, K.L.; Nielsen, P. E. *New J. Chem.*, **1997**, 21, 19-31.

[2] Farese-Di Giorgio, A.; Pairoto, S.; Patino, N.; Condom, R.; Di Giorgio, C.; Aumelas, A.; Aubertin, A. M.; Guedj, R. *Nucleosides & Nucleotides*, **1999**, 18, 263-275.

[3] Challa, H.; Styers, M. L.; Woshi, S.A. *Org. Lett.*, **1999**, 10, 1639-1641.

[4] (a) Farese, A.; Patino, N.; Condom, R.; Dalleu, S.; Guedj, R. *Tetrahedron Letters*, **1996**, 37, 1413-1416. (b) Farese, A.; Pairoto, S.; Patino, N.; Ravily, V.; Condom, R.; Aumelas, A.; Guedj, R. *Nucleosides & Nucleotides*, **1997**, 16, 1893-1906. (c) Di Giorgio, C.; Pairoto, S.; Schwergold, C.; Patino, N.; Condom, R.; Farese-Di Giorgio, A.; Guedj, R. *Tetrahedron*, **1999**, 55, 1937-1958.

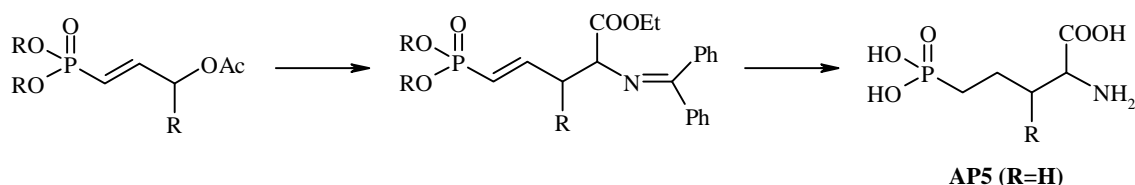
Dédoublage enzymatique du 3-hydroxy-but-1-ényl phosphonate de diéthyle

Mireille ATTOLINI, Gilbert PEIFFER, Gilles IACAZIO, Michel MAFFEI

Laboratoire des Organo-Phosphorés (UMR 6009 du C.N.R.S.), B.P. 552, Faculté de Saint-Jérôme, Avenue Escadrille Normandie Niémen, 13 397 Marseille Cedex 20.

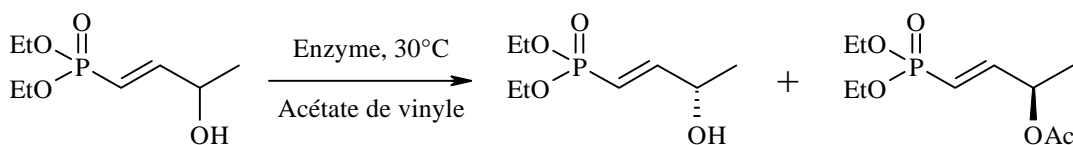
E-Mail : michel.maffei@univ.u-3mrs.fr Téléphone : 04 91 28 85 89. Fax : 04 91 28 80 30.

Nous avons récemment montré que les 3-hydroxy vinyl phosphonates constituent des synthons intéressants pour la synthèse d'acides aminés comportant un motif acide phosphonique¹. Ces derniers et notamment l'AP5 sont connus pour posséder des activités biologiques et peuvent être utilisés pour le traitement de maladies telles que l'épilepsie².



Cette stratégie de synthèse fait intervenir une réaction d'alkylation allylique catalysée par des complexes du palladium.

La chiralité étant un facteur déterminant dans l'activité biologique de ces composés, nous nous sommes tournés vers le dédoublement enzymatique du 3-hydroxy but-1-ényl phosphonate de diéthyle par l'utilisation de l'estérification enzymatique.



Les résultats présentés récapitulent les performances de différentes enzymes testées pour cette réaction, ainsi que la détermination de la configuration absolue de l'hydroxy phosphonate.

¹ M. Attolini, M. Maffei, B. Principato, G. Peiffer, *Synlett*, 384-386 (1997).

² *The NMDA Receptor*, 2nd Edition, Watkins, J.C.; Collingridge, G.L. Eds., Oxford University Press, Oxford, 1994.

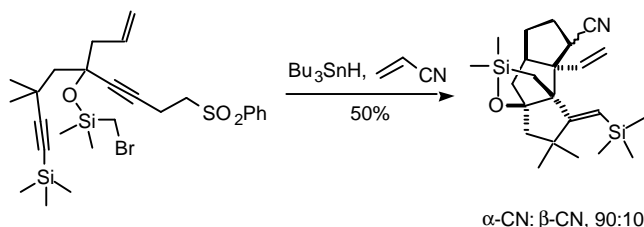
Professeur Max MALACRIA
Directeur de l'UMR 7611

Radical Initiated Polycyclization Reactions Cascade and Asymmetric Synthesis Using Vinyl Sulfoxides

The radical cyclization of (bromomethyl)dimethylsilylpropargyl ethers has been extensively studied in our laboratory. This reaction led to the chemo-, regio- and stereoselective formation of polycyclic frameworks.⁽¹⁾

In this meeting, we will present several variations on the use of vinyl radical intermediates leading to several surprising and synthetically useful radical cascade processes :

- Stereoselective construction of highly functionalized cyclopentane derivatives bearing four contiguous stereogenic centers from acyclic achiral precursors in which the key step is a 5-*endo-trig* radical cyclization.⁽²⁾
- An unprecedented radical cascade leading to bicyclo[3.1.1] heptanes in which an unfavorable 4-*exo-dig* ring closure was driven by a hydrogen transfer.⁽³⁾
- A one pot construction of the linear triquinane framework from an acyclic precursor, involving 11 elementary steps.⁽⁴⁾



- The first total synthesis of the sesquiterpene *epi*-illudol from a biomimetic transannular radical cyclizations cascade.⁽⁵⁾

On another hand, we have devised a tandem reaction cyclization β -elimination as a new means for the preparation of enantiomerically enriched five-membered rings.⁽⁶⁾ This process that involves the initial intramolecular addition of a prochiral radical in α -position to the chiral auxiliary, followed by the well-known elimination of β -sulfinyl radicals, affords alkylidenecyclopentane β in high enantiomeric purity (96% ee). Interestingly, the presence of the MAD Lewis acid totally reverses the stereochemical outcome of the reaction (> 96 % ee).⁽⁷⁾

1. Malacria, M. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 289-306.
2. Bogen, S.; Malacria, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3992-3993.
Bogen, S.; Gulea, M.; Fensterbank, L.; Malacria, M. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 4920-4925.
3. Bogen, S.; Fensterbank, L.; Malacria, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5037-5038.
4. Devin, P.; Fensterbank, L.; Malacria, M. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 6764-6765.
5. Rychlet Elliott, M.; Dhimane, A.L.; Malacria, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3427-3428.
6. Lacôte, E.; Delouvrié, B.; Fensterbank, L.; Malacria, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2116.
7. Delouvrié, B.; Fensterbank, L.; Lacôte, E.; Malacria, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *38*, sous presse.

Gold, silver and copper catalysts supported on titania

M. Manzoli, A. Chiorino and F. Boccuzzi

Università degli Studi di Torino, Dip.to di Chimica IFM, Via Pietro Giuria 7, 10125
Torino (Italia)

The increasing interest towards gold supported catalysts, due to the unexpected catalytic activity of nanosized gold has produced a great number of works [1]. Recent studies concerning gold dispersed on TiO₂ have shown high performances in many reactions as, for example, low temperature CO oxidation, selective oxidation of propylene to propylene oxide and water gas shift reaction [2,3]. On the contrary, copper and silver, belonging to the same IB group, exhibit a lower catalytic activity in the cited reactions, when dispersed on the same support. In order to understand the different behaviour of Au, Cu and Ag, we present a comparative study of three catalysts, containing 3 wt% IB metals on TiO₂. The samples were prepared by the same deposition-precipitation method. High resolution transmission microscopy (HRTEM) has provided morphological characterisation of the three catalysts. The degree of dispersion of the metal on the support and the mean particle diameter have been obtained on as prepared samples ("fresh") and on samples previously submitted to FTIR measurements ("used"). Gold particles dispersed on TiO₂ have the same mean diameter both on "fresh" and "used" samples indicating that the metallic phase is stable under the electron beam. On the contrary, a CuO overlayer covering the support is present, without any contrast, on the as prepared Cu/TiO₂ after the calcination pre-treatment. This phase is then easily reduced by electron beam exposure and appears as dark dots. On the "used" Cu/TiO₂ sample Cu particles, with a uniform spherical shape and with a mean diameter of 2.3 nm, are present. In this case the exposition to the beam causes no changes on the dimension and morphology of the copper particles. Finally, silver immediately coalesces forming big metallic particles under the electron beam. In this context, FTIR spectroscopy of probe molecules is a powerful method to investigate the nature of the surface metallic sites, the charge and their coordination vacancies on the basis of the coupling and of the position of the observed absorption bands. We performed FTIR measurements of adsorbed CO at 90 K, because the interactions between the CO molecule and the sites, both metallic and of the support, are weak at room temperature. Moreover, the saturation of the sites is not reached at this temperature. All the samples were thermally treated in O₂ at 673 K after the preparation and reduced in H₂ at 523 K before the FTIR measurements. FTIR spectra reveal that gold and copper reduced catalysts are able to adsorb CO. In particular, CO molecules adsorb on surface step sites of Au⁰ particles [4]. On the atomically dispersed copper present on the reduced catalyst, bicarbonylic species are formed by interaction with high CO pressures while, by decreasing the pressure, monocarbonylic species are observed. Reduced silver is completely unable to adsorb CO molecules already at 90 K, while oxidised silver catalyst does quite strongly. The different behaviour observed for Au, Ag and Cu will be discussed taking account the ionisation potential of the three metals.

[1] G. C. Bond and D. T. Thompson, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **41**, 319 (1999) and references therein.

[2] T. Hayashi, K. Tanaka and M. Haruta, *J. Catal.*, **178**, 566 (1998).

[3] F. Boccuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli, D. Andreeva and T. Tabakova, *J. Catal.*, **188**, 176 (1999).

[4] F. Boccuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli, P. Lu, T. Akita, S. Ichikawa and M. Haruta, *J. Catal.*, **202**, 256 (2001).

Possible competition of the ene reaction with the $[\pi 2+\pi 2]$ cycloaddition in $^1\text{O}_2$ + propene, or with the $[\pi 4+\pi 2]$ cycloaddition in $^1\text{O}_2$ + s-cis-butadiene. Theoretical study of the mechanism in solution and in the presence of formic acid.

Andrea Maranzana, Giovanni Ghigo, and Glauco Tonachini

*Dipartimento di Chimica Generale ed Organica A., Università di Torino,
Corso Massimo D'Azeglio 48, I-10125 Torino*

e-mail: giovanni.ghigo@unito.it / andrea.maranzana@unito.it / glauco.tonachini@unito.it

$^1\Delta_g \text{O}_2$ can react with unsaturated organic molecules to give $[\pi 2+\pi 2]$ and $[\pi 4+\pi 2]$ (in case of conjugated dienes) cycloadditions. In the presence of an allylic H, the ene reaction can also occur, with formation of an unsaturated hydroperoxide. These three reactions can compete. To explain the reaction mechanism a number of experiments¹ and also some theoretical studies² have been carried out. Both concerted or two-steps mechanisms with open-chain (diradicalic / zwitterionic) or cyclic (peroxirane) intermediates were proposed. This study follows an investigation on the $^1\text{O}_2$ + propene reaction³ mechanism in gas phase and in solution (trichloromethane or acetonitrile). Two intermediates are possible (in accord with a previous study⁴ of the $[\pi 2+\pi 2]$ performed on ethene, methyl vinyl ether and s-trans butadiene): a peroxylic diradical with polar character, **2**, and a peroxirane **3**. **3** is obtained only from **2**, and cannot be formed directly. The **2-3** energy barrier is smaller than **2-4** (**4** is the hydroperoxide). Moreover **3** back-transforms quite easily to **2**, and a **3-4** transition structure does not exist. **2** results to be a common intermediate in the ene and $[\pi 2+\pi 2]$ reactions, and the formation of the dioxetane **5** from **2** is not favourable with respect to the formation of **4**. The study was performed at the DFT(B3LYP)-PCM level, to simulate two different solvents: trichloromethane and acetonitrile. The data obtained by solvent simulation as a polarized continuum do not show important changes with respect to the gas phase, for both CHCl_3 and CH_3CN . A recent experimental study⁵ has shown that the presence of benzoic acid makes the $[\pi 2+\pi 2]$ easier than the $[\pi 4+\pi 2]$ on trans-propenylanisole in acetonitrile (as observed in protic solvents). HCOOH was then explicitly introduced in our study, and acetonitrile treated as a polarized continuum. The species involved in the reaction were either protonated, or allowed to interact with undissociated HCOOH . The role of the intermediates and the different barriers for the transformations to hydroperoxide, dioxetane, or endoperoxide are discussed.

1. G. Vassilikogiannakis, M. Stratakis, M. Orfanopoulos, C. S. Foote *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 4130-4139.
2. A. Liwo, D. Dyl, D. Jeziorek, M. Novaka, T. Ossowski, W. Woznicki *J. Comput. Chem.* **1997**, *18*, 1668-1681.
3. A. Maranzana, G. Ghigo, G. Tonachini, poster presentato al Convegno COFEM 2001, Ponte di Legno (Brescia), 30/5-2/6/2001.
4. A. Maranzana, G. Ghigo, G. Tonachini *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1414-1423.
5. A. Greer, G. Vassilikogiannakis, K.-C. Lee, T. S. Koffas, K. Nahm, C. S. Foote *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 6876-6878.

RÉACTIVITÉ DES RADICAUX ÉLECTROPHILES HO[•], Cl[•] et F[•] : PRÉVISION QUANTITATIVE DES CONSTANTES DE VITESSE

Rogério MARTINS ; Michel ARBELOT

Laboratoires CIMM/AM3 Case D62 UMR 6009 SM3B
Faculté des Sciences et Techniques de Saint-Jérôme – 13397 MARSEILLE Cedex 20.

roger@msd62u13.u-3mrs.fr ; michel.arbelot@am3.u-3mrs.fr

Les relations empiriques entre la structure et la réactivité fascinent les chimistes depuis plusieurs années. Ce concept de « réactivité » a contribué au développement de lois impliquant des indices statiques de réactivité qui aident à caractériser et à classer les molécules.

Malgré la complexité du problème, ces relations aident le modélisateur dans les nombreuses études actuelles concernant la réduction de la couche d'ozone. Les causes de cette diminution seraient due en partie à des réactions dans la stratosphère impliquant des composés volatils organiques (VOC's), des NO_x, et des radicaux.

L'objectif de nos travaux est de contribuer à l'effort de prévision et de compréhension des réactivités des radicaux HO[•], Cl[•] et F[•], en utilisant comme outils une base de données cinétiques indexée par structure de réactions bimoléculaires en phase gazeuse et une base de données de descripteurs moléculaires. Grâce à l'usage d'outils statistiques nouveaux et performants tels que l'Analyse Exploratoire de Données ou le Data Mining, en exploitant ces bases de données, nous espérons obtenir des modèles Quantitative Structure-Reactivity Relations (QSRR) à la fois prédictifs et qui apportent des éléments d'explication aux réactivités des molécules.

Le rôle quantitatif des orbitales frontières HOMO et LUMO dans la réactivité, préoccupe de nombreux chimistes. Nous avons pu vérifier le bien fondé de cette hypothèse à partir de l'étude des réactions du radical hydroxyle, de l'atome de Chlore et de l'atome de Fluor, avec différentes familles de composés. Des relations affines entre le logarithme népérien de la constante de vitesse et l'orbitale la plus haute occupée du substrat pour neuf échelles de réactivité émergent de ces études. Nous confirmons le caractère électrophile des trois radicaux et le contrôle orbitalaire des réactions. Nous proposons de nouveaux indices statiques de réactivité et des modèles structure-réactivité.

Mots-clés : Relations Structure-Reactivité ; Base de Données ; Descripteurs Moléculaires ; Analyse Exploratoire de Données ; Data Mining ; VOC's ; Radicals électrophiles.

New proton exchange membranes for fuel cells

F. Trotta,¹ T. Massari,¹ L. Di Landro,² L. Zanderighi,² M. Pegoraro²

¹ Dipartimento di Chimica Inorganica, Chimica Fisica e Chimica dei Materiali dell'Università di Torino, Via P. Giuria 7, 10125 Torino, Italy
tel. +39-011-6707550 e-mail: tamachim@email.it

² Dipartimento di Chimica Industriale e Ingegneria Chimica, Politecnico di Milano, Piazza Leonardo da Vinci 32, 20133 Milano, Italy

In the latest years, industries are giving great importance to energy production through not polluting engines for automotive applications. The most interesting devices for the electric power production are H₂/O₂ fuel cells with polymeric electrolyte (PEFC). Such cells, characterized by high efficiency and zero-polluting emissions are still far from their large scale commercialisation because of high costs, concerning among the others, the polyelectrolytic membrane.

This research becomes part of the study of a new ionic conductor for fuel cells less expensive, but with high efficiency. We put our attention on poly(1,4-phenylene sulfide) (PPS) which is a polymer characterised by good thermal and chemical proof and not soluble in the most part of the common organic solvents.

The sulphonation on poly(1,4-phenylene sulfide) was carried out in neat chlorosulphonic acid at 20-40°C. Once the reaction was over, the excess of chlorosulphonic acid is decomposed on ground ice and the polymer is recovered by simple filtration. The reaction was followed through FT-IR analyses and the chlorosulphonated derivative was first obtained. The hydrolysis with hot water allows the formation of the corresponding sulphonated polymer. The obtained material has been characterised by means of differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA), X-rays and infrared spectrophotometry. The polymer showed an amorphous structure and a remarkable water absorption (approximately 4 wt %), and this latter parameter is important because it affects directly the conductivity of the membrane. Moreover, the polymer has turned out to be very thermally stable until approximately 280°C and insoluble in water and many organic solvents, but slightly soluble in DMSO. Unfortunately, we were unable to form membranes through the Gardner knife because of the excessive fluidity of the DMSO solution. Moreover, the press moulding at 280°C supplies rather fragile membranes. Such problems have been overcome by using the parent PPS film as support. In this latter case a membrane with good mechanical properties has been obtained supplying promising results currently being studied.

Propriétés Antibactériennes et Antifongiques de Tensioactifs Ammoniums Quaternaires en Série F-Alkylée.

L. Massi, F. Guittard[#], S. Géribaldi

*lab. Chimie des Matériaux Organiques et Métalliques, Faculté des Sciences,
Parc Valrose, 06108 Nice cedex 2, France (guittard@unice.fr).*

Les tensioactifs sont bien connus et utilisés pour leur capacité à réduire les tensions de surface, ce qui leur confère des propriétés de détergence, d'agent mouillant, d'émulsifiant ... Cependant, ces produits sont également une classe phare de produits biocides utilisés dans des domaines très variés tels que la désinfection, la protection des bois, le traitement des eaux de refroidissement industrielles, mais aussi d'eaux de baignade, la production des pétroles, les stérilisants hospitaliers ...

Parmi l'ensemble des surfactants biocides, les ammoniums quaternaires sont les plus largement utilisés. Cependant, les phénomènes de résistance bactérienne étant de plus en plus importants, le développement de nouvelles structures biocides est un domaine de recherche des plus actifs. En outre, depuis sa découverte, l'augmentation de l'activité antibactérienne a été mise en relation, entre autre, avec la modification de la tensioactivité de l'ammonium considéré.

D'autre part, l'introduction du fluor dans une structure amphiphile permet d'améliorer les propriétés aux interfaces. Dans le cadre de fluorosurfactant cela se traduit par une diminution significative de tension superficielle et des concentrations micellaires critiques.

Ainsi, la synthèse de tensioactifs ammoniums en série hautement fluorée nous a conduit à une série de molécules dont nous présentons ici l'évaluation de l'activité biologique par la mesure de concentrations minimales d'inhibition.

FICHE « AXES DE RECHERCHE »

Laboratoire : Laboratoire MADIREL (Matériaux Divisés, Revêtements, Electrocéramiques)
UMR 6121 Université de Provence-CNRS, Centre St Charles, case 26, 3, place Victor Hugo,
13331 Marseille Cedex 3

Directeur : Y. MASSIANI

Nombre des permanents : 31

Mots clés : interfaces, adsorption, corrosion, conduction ionique, thermodynamique, cinétique, électrochimie

Axes de recherche développés et noms des responsables des diverses thématiques :

1. Adsorption dans les milieux poreux et pulvérulents, responsable : R. Denoyel
2. Elaboration de matériaux divisés, responsable : P. Llewellyn
3. Corrosion – Conduction Ionique, responsable : P. Knauth

Thèmes d'éventuelles collaborations transfrontalières :

Galilée 2002: « Ingénierie des matériaux nanocristallins pour capteurs de gaz électrochimiques » avec l'Université de Rome « Tor Vergata » (Prof. E. Traversa)

Réseau de formations doctorales (dans le cadre de l'Université Franco-Italienne): « Matériaux pour l'Environnement et l'Energie »

Références d'articles parus en 2002 en relation avec ces thèmes :

E. Traversa, O. Schäf, E. DiBartolomeo, P. Knauth, "Nanocrystalline Oxides for Gas Sensing", dans "*Nanocrystalline Metals and Oxides*", Kluwer Academic, Boston (2002), p. 189-208.

P. Knauth, "Defect and Transport Properties of Nanocrystalline Ceramics and Thin-Films", *J. Solid State Electrochem.*, **6**, 165-171 (2002).

Chemical and enzymatic characterization of *Ocimum basilicum*

Mariangela Miele, Bernardetta Ledda, Mauro Mazzei
Department of Pharmaceutical Sciences, University of Genova, Italy

Sweet basil (*Ocimum basilicum*) is an annual plant of the *Lamiaceae* family, originally native of subtropical countries but now grown worldwide. Basil is traditionally used as medicinal plant but it also has a long history as a culinary herb, being used either fresh, dried or processed since its foliage adds a distinctive flavour to food.

The current commercial basil varieties show a large range of shape, leaf texture, flower colour, plant height and fragrance. In Italy, particularly in the Liguria region, cv. Genovese and cv. Genovese Gigante are mostly appreciated for fresh consumption. They are the basic components of pesto, a typical Italian sauce also known abroad for its taste and aroma. Cultivar Genovese Gigante is prevalently used in Winter, while cv. Genovese is preferred in Summer.

Leaves of these two cultivars have been shown to contain methyleugenol and/or eugenol as main compounds when plants were analysed at 10-22 cm in height. The content of methyleugenol and eugenol largely depends on the plant height [1]. Many studies reported a common pathway for the biosynthesis of these compounds, particularly eugenol can be enzymatically O-methylated to generate methyleugenol by S-methyl-adenosyl-L-methionine dependent Eugenol-O-methyltransferase (EOMT). The enzymatic activity is higher in young leaves than in old leaves [2].

Our present research aims at chemical characterization of mature plants of Genovese, Genovese Gigante, as well as of other two basil cultivars (Little Green and Lattuce Leaf). For this purpose, the composition of essential oil in young and old leaves was determined by GC/MS. These results were correlated with the EOMT activity measured in the same leaves.

The presence of methyleugenol in food is of toxicological concern because of the results of a study developed in the U.S.A. in the frame of a National Toxicology Program, in which clear evidence was given for a carcinogenic activity of methyleugenol in rats and mice [3]. For this reason, we also evaluated chronic and acute toxicity of methyleugenol and eugenol using a chicken embryos assay.

References

- [1] Miele et al. J. Agr. Food Chem. 2001, 49: 517-521.
- [2] Lewinsohn et al. Plant Science, 2001 160, I : 27-35.
- [3] National Toxicology Program Technical Report, No. 491, US Department of Health and Human Services: Washington, DC, 1998.

Etude théorique de la solvation du cation Zn^{2+} par une série de solvants organiques

Thomas Merelle, Jérôme Golebiowski, Serge Antonczak, Daniel Cabrol-Bass

Laboratoire Arômes, Synthèses, Interactions
Faculté des Sciences
Université de Nice-Sophia Antipolis
06108 Nice Cedex 2

Les métaux de transition, sous forme de métaux nus, d'ions ou de complexes sont actuellement des réactifs communs utilisés au cours de synthèses de chimie organique. Ils jouent principalement un rôle de catalyseur. Leur caractère acide peut-être modulé en faisant varier la nature des ligands complexés mais aussi en employant divers solvants, de polarités différentes.

Au niveau théorique, de nombreuses recherches ont été effectuées sur la solvation de métaux nus ou de complexes de métaux. Ces recherches ont principalement été axées sur les propriétés des alcalins et des alcalinoterreux, et plus couramment en phase aqueuse qu'en phase solvant organique. A notre connaissance, aucune étude systématique sur la coordination d'une série de métaux de transition en phase solvant organique n'a été réalisée.

Nous présentons ici les résultats théoriques, obtenus au niveau B3LYP/6-31G*, concernant une première étude sur les propriétés de la première couche de solvation du cation Zn^{2+} . Cinq solvants couramment utilisés en synthèse organique : DMSO, DMF, THF, CH_3CN et CH_2Cl_2 ont été retenus. Les grandeurs les plus caractéristiques, telles que les énergies de liaisons, les distances métal-solvant, la charge du métal... sont rapportées en fonction du type de solvant mais aussi du nombre de molécules de solvant situées autour du métal.

Société Française de Chimie. Journées Franco-Italiennes de Chimie. Avril 2002

Reconnaissance de variétés de miels et de sirops de sucre par traitement de chromatogrammes HPIC-PAD par réseaux neuro-mimétiques.

Christophe Cordella^{a,c}, Julio S. L. T. Militão^b et Daniel Cabrol-Bass^c

- a) Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments (AFSSA Sophia-Antipolis), 105 route des Chappes, F-06902 Sophia-Antipolis Cedex.
- b) CNPq & Universidade Federal de Rondonia (UNIR), Km8 Br364, 78.900, Porto Velho, Rondonia, Brazil (militao@unice.fr or militao@unir.br);
- c) Université de Nice Sophia-Antipolis, Laboratoire Arômes, Synthèses, Interactions, 28 avenue Valrose, F-06108 Nice Cedex 2, France.

Le miel est un produit naturel récolté dans de nombreuses régions du monde. A l'instar des produits tels que les jus de fruits ou le vin, l'adultération du miel a progressé ces dernières années d'une forme basique (primitive), consistant en l'addition de sucre de canne ou de betterave et d'eau, vers une adultération plus spécifique utilisant des mélanges de sirops dont la composition chimique reproduit approximativement la composition en sucres des miels.

Dans ce travail, nous avons analysé par HPIC-PAD (High Performance Ionic Chromatography-Pulsed Amperometric Detection, système DIONEX 500) différentes variétés de miels et de sirops. Après pré-traitement, les chromatogrammes ont été analysés par des réseaux neuro-mimétiques à couches dans le but d'aboutir à la reconnaissance de chaque variété et à la discrimination des miels par rapport aux sirops. Le niveau de performance obtenu permet d'envisager l'application de cette approche pour l'authentification des variétés florales ainsi que la détection de l'adultération à des niveaux économiquement intéressants (> 15-20 %).

Environmental pollutants: naturally occurring metabolites and treatment by-products.

Prof. Claudio Minero
Dipartimento di Chimica Analitica
Università di Torino
Via Pietro Giuria 5
10125 Torino – Italy

Phone (39) 011 670 7632
Fax (39) 011 670 7615
Email : claudio.minero@unito.it

Several micro pollutants are secondary in nature, deriving from natural and man induced processes. The treatment processes modify the original constituents in less harmful products, although in some cases side-products can be of concern. The micro pollutants present on the atmospheric particulate are sensible to the level of pollution, the main pollution sources, and the secondary processes of transformation/transport. Several epidemiological studies suggest a strong correlation between the presence of fine particles and the occurrence of cardiopulmonary disease, including cancer. Thus, the understanding of the complete process of emission/transformation/transport in the environment, as well as in the treatment processes, is fundamental to the regulation for the control and abatement of pollutants. Due to the specificity and variety of treatment processes, the natural occurring transformations will be examined here in more detail. The results obtained on PM10 in two sampling campaigns (winter and summer) near a national road in South Piemonte are described.

Samples of PM10 have been collected in 12 hours periods (day and night), somehow with temporal resolution of 2 or 4 hours (4 cycles). The temporal evolution of different classes of pollutants results after the proper extraction and sample pre-treatment. Ten fractions have been analyzed for each sample by GC/MS and GC/MS/MS, giving the concentrations of about 70-90 compound belonging to the classes of PAH, nitro-PAH, aromatic quinones and ketones (OPAH), azarenes and nitroOPAH.

Two peaks of concentration are observed in the morning and evening, due to emissions related to road traffic. However, the analysis of the temporal fluctuations of the micropollutants reveals an important correlation of the classes, a noteworthy correlation of micropollutants belonging to the same class, and an intriguing correlation with the temporal concentration of gaseous pollutants (NO_x, CO, SO₂, O₃) and meteorological variables (wind, solar radiation, relative humidity, temperature).

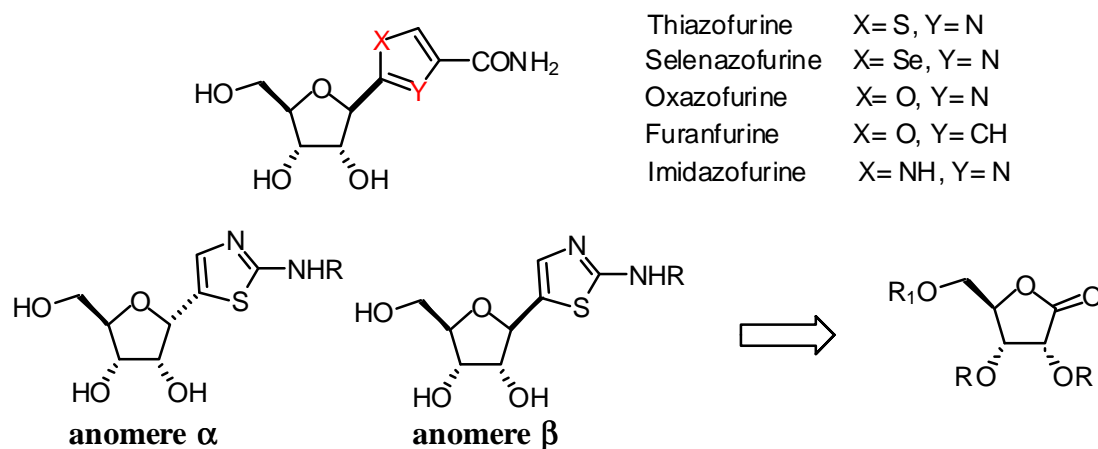
Chemometric analysis of the data show that observed concentrations are dependent from the physical variables differently in winter and summer, depends strongly on the presence of daylight and the amount of the primary emission. Photochemical smog strongly abates certain classes of micropollutants and transforms them in derivatives that may be of health concern. Interestingly, nitroPAH concentrations get bigger at night.

Synthèse Stéréosélective de Tiazolyl-C-Nucléosides. Nouveaux Analogues de la Thiazofurine

Jean Michel Navarre Dominique Guianvrac'h et Rachid Benhida

Laboratoire de Chimie BioOrganique, UMR 6001 CNRS, Université de Nice – Sophia Antipolis, Parc Valrose, 06108 Nice Cédex 2, France.

Les C-nucléosides sont des nucléosides dont la partie aglycone est reliée à la partie sucre (ribose) *via* une liaison carbone-carbone au lieu d'une liaison carbone-azote. Plusieurs C-nucléosides naturels ont été isolés et ont fait l'objet de plusieurs travaux de synthèse comme la pseudouridine, la showdomycine, la formycine et la pyrazomycine. L'intérêt croissant porté à ces molécules provient notamment de leurs propriétés thérapeutiques puisque beaucoup d'entre elles présentent des activités antibactériennes, antivirales ou antitumorales. La thiazofurine ou la 2-β-D-ribofuranosylthiazole-4-carboxamide) est un puissant agent antitumoral, actuellement en phase clinique II. Il a été montré que ce C-nucléoside agissait comme inhibiteur de l'inosine monophosphate déhydrogénase (IMPDH) inhibant ainsi la synthèse nucléotidique.



Cependant, il existe très peu de méthodes de synthèse hautement stéréosélectives de C-nucléosides. Nous avons montré très récemment que les C-nucléosides de type imidazoles et indoles peuvent être obtenus d'une manière totalement stéréocontrôlée.^{1,2} Ici nous présenterons le cas particulier du 2-aminothiazole et sa réactivité vis-à-vis de la ribonolactone, dans la perspective de synthèse d'analogues de la thiazofurine.

¹ D. Guianvach, R. Benhida, J-L. Fourrey *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 647-650.

² D. Guianvach, J.L. Fourrey, M.E. Tran Huu Dau, V. Guérineau, R. Benhida *J. Org. Chem.* **2002** (sous presse).

Influence des traitements chimiques d'une surface métallique sur l'ancrage d'un cristal liquide nématique

C. M. NOEL, F. GIULIERI, A.-M. CHAZE, G. BOSSIS*

Chimie des Matériaux Organiques et Métalliques

*Laboratoire de Physique de la Matière Condensée

Université de Nice-Sophia Antipolis

28, avenue de Valrose

BP 2135

06103 Nice Cedex 2

Dans le but d'élaborer des transducteurs électro-optiques et électromagnétiques, nous cherchons à aligner des particules de fer (de diamètre voisin d'un micron) dans un cristal liquide nématique. Un ancrage homéotrope fort des molécules de cristal liquide nématique à l'interface eau/cristal liquide dans une émulsion inverse engendre des défauts dit hyperboliques dans le cristal liquide nématique, à proximité des gouttelettes d'eau ⁽¹⁾. La structure, défaut-gouttelette, ayant un caractère dipolaire, permet, par interactions dipôle-dipôle, un alignement des gouttelettes initialement dispersées dans le cristal liquide nématique. Notre objectif est donc de créer un **ancrage fort et homéotrope** du cristal liquide **sur la surface du fer**.

Nous avons exploré différentes voies permettant d'aligner des molécules de cristal liquide perpendiculairement à la surface du fer (ancrage homéotrope) :

- La **préparation de surface** par variation du caractère acido-basique de celle-ci, par variation de l'hydratation et de la nature de l'oxyde présent grâce à des traitements thermiques ;
- Par **physisorption** de différentes molécules de surfactants sur la surface tels que le SDS, la lécithine... ;
- Par **chimisorption** de molécules organiques : dérivés de silanes (alkoxysilanes).

L'observation au microscope optique en polarisation croisée de la lumière, de micro-gouttelettes de cristal liquide nématique déposées sur une surface rend possible la détermination du type d'ancrage généré par la surface. La texture de la gouttelette permet une caractérisation très rapide des organisations planaire, homéotrope et oblique des molécules de cristal liquide sur la surface ⁽²⁾. Ce procédé nous a permis de déterminer l'orientation des molécules en fonction des traitements physico-chimiques effectués.

Les conditions expérimentales qui permettent d'ancrer, de façon homéotrope, les molécules de cristal liquide nématique ont été mises au point sur des plaques de fer. Ces conditions ont ensuite été adaptées à des poudres magnétiques (Fe, Fe-Ni, Fe ex-carbonyl). Nous avons mis en évidence que **les particules, ainsi traitées, s'alignent aisément** dans une matrice cristal liquide nématique.

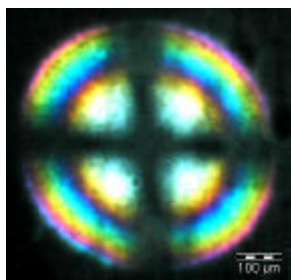


Image en microscopie optique en réflexion et polarisation croisée de la lumière d'une goutte de cristal liquide nématique déposée sur une plaque de fer après ancrage homéotrope.

⁽¹⁾ P. POULIN, H. STARK, T. C. LUBENSKY, D. A. WEITZ : Science, 275 (1997), 1770.

⁽²⁾ V. K GUPTA, N. L. ABBOTT : Langmuir, 15 (1999), 7213.

Ring-Opening/Recyclization Processes with 3-Nitrothiophene Moieties

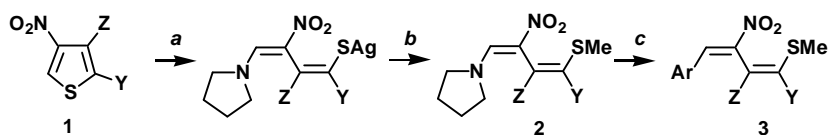
Lara Bianchi,^a Carlo Dell'Erba,^a Antonella Gabellini,^a Marino Novi,^a Giovanni Petrillo,^a Domenico Spinelli^b and Cinzia Tavani^a

^a Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale, Genoa University, Via Dodecaneso 31, 16146 Genova, Italy. E-mail: novi@chimica.unige.it

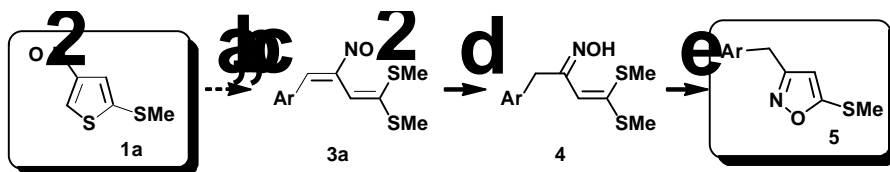
^b Dipartimento di Chimica Organica 'A. Mangini', Bologna University, Via S. Donato 15, 40127 Bologna, Italy

Through an initial ring-opening reaction of 3,4-dinitrothiophene either 1,4-diaryl-2,3-dinitro-1,3-butadienes or 1,6-diaryl-3-nitro-1,3,5-hexatrienes are easily available. With such building blocks, several examples of ring-opening/recyclization strategies utilizing the four-carbons of the parent thiophene for the construction of homo and heterocyclic compounds, have been reported.^{1a}

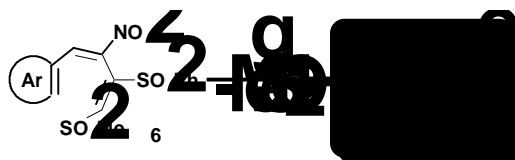
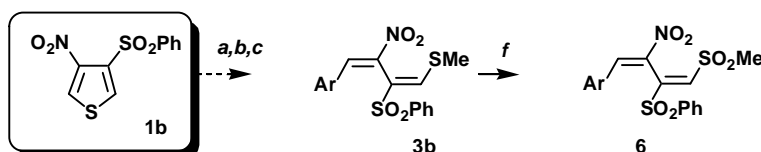
The optimized ring-opening^{1b} of 3-nitrothiophene derivatives **1** (step *a*) and the subsequent steps *b* and *c* afford the interestingly functionalized building blocks **3**. As first examples of exploitation of the latter compounds in the frame of a ring-opening/recyclization protocol, the overall transformations of the nitrothiophenes **1a** and **1b**, respectively, into isoxazoles **5** and into *o*-nitro(phenylsulfonyl)-substituted ring-fused aromatics **7**, will be presented.



a) pyrrolidine/AgNO₃/EtOH. *b*) MeI. *c*) i: ArMgBr/THF/-78 °C; ii: H₃O⁺ quench.



d) Pb powder/DMF-AcOH, r.t. *e*) Amberlyst-15[®]/MeCN, reflux



f) MCPBA, CH₂Cl₂, r.t.. *g*) xylene, reflux

- (a) Dell'Erba, C.; Gabellini, A.; Mugnoli, A.; Novi, M.; Petrillo, G.; Tavani, C. *Tetrahedron* **2001**, 57, 9025-9031, and previous papers in the series. (b) Dell'Erba, C.; Gabellini, A.; Novi, M.; Petrillo, G.; Tavani, C.; Cosimelli, B.; Spinelli, D. *Tetrahedron* **2001**, 57, 8159-8165.

CRYSTAL

a computational tool for Solid State Chemistry

R. Orlando[#], *B. Civalleri*^{*},

R. Dovesi^{*}, *C. Roetti*^{*}, *V.R. Saunders*⁺

[#]*DSTA, Università del Piemonte Orientale "Amedeo Avogadro", Alessandria, Italy*

^{*}*Dipartimento di Chimica IFM, Università di Torino, Italy*

⁺*CLRC Daresbury Laboratory, UK*

The CRYSTAL program, jointly developed by the Theoretical Chemistry Group at the University of Torino and the Computational Materials Science Group in CLRC, computes the wave-function and properties of crystalline systems, using the Periodic Hartree-Fock or Kohn-Sham approximations.

The program is based on the use of Bloch functions (as linear combinations of atomic orbitals expressed in terms of Gaussian functions) and on powerful screening techniques, which exploit real space locality. Space symmetry, generation of slabs and clusters from three-dimensional crystalline structures, elastic distortion of the lattice, creation of a supercell with a defect are automatically handled.

CRYSTAL [1-3] is distributed to the scientific community since 1988. It has been applied to the investigation of the electronic structure and properties of a large number of covalent, ionic, metallic and molecular crystals [4-7]. The new release, still under development and testing, includes algorithms for the calculation of analytic energy gradients, automatic structure optimisation and support for a wide variety of massively parallel computers. The efficiency and reliability of the geometry optimization procedure is shown for a variety of molecules and crystalline compounds with different chemical characteristics and properties.

1. C. Pisani, R. Dovesi and C. Roetti, *Hartree-Fock Ab Initio Treatment of Crystalline Systems*, Lecture Notes in Chemistry, Vol. 48 (Springer, Berlin, 1988)
2. C. Pisani, editor, *Quantum-Mechanical Ab Initio Calculation of the Properties of Crystalline Materials*, Lecture Notes in Chemistry, Vol. 67 (Springer, Berlin, 1996)
3. R. Orlando, R. Dovesi, P. Ugliengo, C. Roetti, V.R. Saunders, *A quantum mechanical periodic ab initio approach to Materials Science: the CRYSTAL program*, Int. J. Inorg. Mater. **1**, 147 (1999).
4. L. Ojamae, K. Hermansson, R. Dovesi M. Causà and C. Roetti, *Mechanical and molecular-properties of ice-viii from crystal-orbital ab-initio calculations*, J. Chem. Phys. **100**, 2128 (1994)
5. M. Milanese, R. Bianchi, P. Ugliengo, C. Roetti and D. Viterbo, *Vitamin C at 120 K: experimental and theoretical study of the charge density*, Theochem-J. Mol. Struc. **419**, 139 (1997)
6. Volkov, Y Abramov, P. Coppens, C. Gatti, *On the origin of topological differences between experimental and theoretical crystal charge densities*, Acta Crystallogr. A **56**, 332 (2000)
7. M.A. Spackman, A.S. Mitchell, *Basis set choice and basis set superposition error (BSSE) in periodic Hartree-Fock calculations on molecular crystals*, Phys. Chem. Chem. Phys. **3**, 1518 (2001)

OLIVE OIL WASTEWATER TREATMENT BY ELECTROCHEMICAL OXIDATION

Marco Panizza, Giacomo Cerisola

Dipartimento di Ingegneria Chimica e di Processo, Università di Genova

P.le J.F. Kennedy 1, 16129 Genova, e-mail: marco.panizza@unige.it

The olive mill industry, that is among the most traditional agricultural industries in Italy, produces a lot of liquid waste. From the traditional presses, which are operated discontinuously, about 400 l of liquid waste per ton of processed olives are resulting, while about 750 l per ton of processed olives are produced with the new three-phase decanting method. Quality and quantity of the constituents in olive oil wastewater are influenced by type of production process, type of olives, area under cultivation or arable soil, use of pesticides and fertilisers, climatic conditions, harvest time, stage of maturity. The great variety of components found in liquid waste (carbohydrates, polysaccharides, sugars, fats, oils and polyphenols) makes difficult their disposal with traditional biological plant.

The aim of this work was to study the treatment of a real olive oil wastewater using an electrochemical process. Electrochemical oxidation has been performed at constant current in an undivided cell using a dimensionally stable anode (DSA[®]) and a Ti/PbO₂ anode. The Chemical Oxygen Demand (COD) and the concentration of phenolic compounds were chosen as parameters in order to evaluate the progress of the oxidation. For each electrode the influence of the pH and chloride concentration was studied in order to find the optimum conditions for the electrolysis.

Experimental results showed that the presence of chloride ions, that act as mediators in the oxidation of organic compounds, favoured the complete oxidation of phenols and the removal of COD with both the electrodes. Furthermore, it was found that faster oxidation rate and consequently higher current efficiency was obtained with Ti / PbO₂ anodes at low pH.

FICHE « AXES DE RECHERCHE »

Destinée à promouvoir les discussions et les éventuelles coopérations entre équipes

Laboratoire (nom et adresse) : Laboratoire des Organo-Phosphorés, B.P. 552, Faculté de Saint Jérôme, Avenue Escadrille Normandie Niémen, 13397 Marseille Cedex 20.

Directeur : Professeur Gilbert Peiffer

Nombre de permanents : 4

Mots Clés : Composés organophosphorés, catalyse asymétrique, catalyse par des complexes du palladium, synthèse énantiosélective, biocatalyse.

Axes de recherche développés et noms des responsables des diverses thématiques :

- Synthèse d'acides phosphoniques fonctionnalisés à potentialité thérapeutique
- Préparation de composés organophosphorés par l'utilisation de la chimie du palladium
- Utilisation de réactions enzymatiques pour la synthèse énantiosélective de composés phosphorés d'intérêt biologique.

Responsables : Michel MAFFEI et Gilbert PEIFFER.

Thèmes d'éventuelles collaborations transfrontalières : en relation avec les axes de recherche exposés ci-dessus.

Références d'articles récents en relation avec ces thèmes: "A Diastereoselective Palladium-Catalyzed Acetoxylation of Racemic Allyl Phosphorus Compounds"

B. Principato, M. Attolini, G. Peiffer, M. Maffei, *Phosphorus, Sulfur, Silicon, and Related Elements*, **142**, 229-238(1998).

"Evidence of Formation of an *exo-p*-allyl Complex Intermediate in the Pd⁰-Catalyzed Alkylation of a Bicyclic Allylic Diacetate with Stabilized Carbon Nucleophiles"

J.M. Brunel, M. Maffei, G. Muchow, G. Buono, *Eur. J. Org. Chem.*, 1799-1803(2000).

"Palladium-Catalyzed Acetoxylation of Cyclic Allyl Phosphonates in the Presence of Isopentyl Nitrite and Using Molecular Oxygen as Final Oxidant"

M. Attolini, G. Peiffer, M. Maffei, *Tetrahedron*, **56**, 2693-2697(2000).

"Enantioselective Synthesis of Cyclic Dialkyl (3-hydroxy-1-alkenyl) Phosphonates by Baker's Yeast-Mediated Reduction of the Corresponding Enones"

M. Attolini, F. Bouguir, G. Iacazio, G. Peiffer, M. Maffei, *Tetrahedron*, **57**, 537-543(2001).

"Experimental Evidence on the Existence of an *exo-p*-Allyl Complex Intermediate in the Pd⁰-Catalyzed Alkylation of a Bicyclic Allylic Diacetate with Stabilized Nucleophiles"

J.M. Brunel, M. Maffei, G. Muchow, G. Buono, *Eur. J. Org. Chem.*, 1009-1012(2001).

Etude théorique des interactions CH– Π dans des composés biaryles substitués

Mathieu LINARES, Alain PELLEGATTI, Christian ROUSSEL
(UMR 6516, ENSSPICAM, Faculté des Sciences de St Jérôme, Avenue Escadrille Normandie-Niemen, 13397 Marseille cedex 20)

Ces liaisons très faibles permettent d'expliquer, les géométries des conformations, des déplacements de raies IR, des anomalies dans les déplacements chimiques RMN, etc... Leur étude théorique est délicate du fait même de leur faiblesse. Nous montrons ici l'influence des méthodes et des bases atomiques qui permettent de les traiter. Un niveau de théorie MP2 ou DFT avec des bases de taille relativement modeste, mais avec polarisations bien sûr, sont susceptibles de les décrire correctement.

APPROCHE METHODOLOGIQUE D'UNE ETUDE DE "ROBUSTESSE" EN ANALYSE

I. POULIQUEN, M. SERGENT, R. PHAN-TAN-LUU
Laboratoire de Méthodologie de la Recherche Expérimentale,
Faculté des Sciences de St Jérôme, Avenue Escadrille Normandie Niémen, 13397 Marseille Cedex 20

On peut dire sans exagération que les techniques d'analyse actuelles, en chimie comme dans d'autres spécialités, deviennent de plus en plus sophistiquées et performantes, mais on peut se poser une question importante : la méthode d'analyse utilisée est-elle "robuste" ? Peut-elle supporter un transfert de laboratoire ou un changement d'opérateur ? Ces divers changements impliquent évidemment de faibles variations dans les conditions opératoires. Il est donc justifié de se demander si les résultats analytiques se révéleront comparables ou non. Ces différentes interrogations doivent interpeller tous les responsables de laboratoires d'analyse, tant universitaires qu'industriels.

L'étude de la robustesse d'une méthode d'analyse peut s'envisager selon différentes approches et surtout peut répondre à différentes questions :

✓ *"La méthode utilisée est-elle robuste ? Une variation des paramètres d'analyse fait-elle varier significativement les résultats analytiques ?"*

La réponse à cette question peut être envisagée en utilisant des matrices d'expériences "supersaturées", qui permettent d'étudier un très grand nombre de facteurs en un nombre réduit d'expériences (inférieur au nombre de facteurs). Dans ce type d'étude, un très grand nombre de paramètres est pris en compte dans la matrice d'expériences et la réponse expérimentale étudiée est en fait la variance observée sur les résultats expérimentaux. Cette analyse permettra de montrer si la variabilité des résultats est significative ou si les résultats demeurent dans un intervalle de variation de l'ordre de grandeur de l'erreur expérimentale.

✓ *"La méthode se révèle non robuste : Parmi un très grand nombre de paramètres susceptibles de varier lors des analyses, quels sont ceux qui sont réellement influents ? Quels sont ceux qu'il faut réellement bien maîtriser ?"*

Pour répondre à cette question, une approche utilisant les matrices d'expériences "supersaturées" peut aussi être utilisée, dans la mesure où un très grand nombre de facteurs est envisagé et que la proportion de facteurs influents est faible. L'étape délicate de ce type d'étude était, jusqu'à présent, l'exploitation et l'interprétation des résultats expérimentaux. Mais actuellement, de nouveaux outils comme les algorithmes génétiques, permettent une interprétation plus rigoureuse.

✓ *"Le nombre de facteurs influents est faible : quelle est la zone "robuste" du domaine de variation de ces facteurs ?"*

Dans ce type d'étude, l'information attendue n'est plus exactement la même que précédemment, ce qui justifie l'utilisation d'autres outils méthodologiques. En effet, des matrices d'expériences avec une finalité de modélisation et de prévision sont alors adaptées et permettent d'envisager ultérieurement une étape d'optimisation multicritère qui déterminera la zone de "meilleur compromis".

Novel Hydrotalcite-based catalysts for NO_x abatement from lean burn engines.

F. Prinetto^a, G. Ghiotti^a, M.Livi^b, A. Vaccari^b.

^a Dip. Chimica IFM, Università di Torino, Via Pietro Giuria 7, 10125 Torino, Italy.

^b Dip.Chim. Ind. e Mater., Università di Bologna, V.le Risorgimento 4, Bologna, Italy.

The elimination of NO_x from lean-burn gasoline and diesel engines requires the development of new catalysts alternative to the conventional three-way ones, able to operate with O₂ excess and stable toward poisoning by SO_x. The most viable solution is represented by Toyota-type NO_x storage-reduction catalysts, containing Pt and Ba supported on alumina, that trap NO_x under lean conditions and are regenerated tuning the engine to rich conditions for a short period so that the stored NO_x are reduced to N₂. Presently, the main drawbacks are the low resistance to deactivation by SO₂ and the low activity at temperature below 200°C. In this frame, NO_x storage-reduction catalysts based on Hydrotalcite-type (HT) compounds appear as a promising solution. In particular, we have found that Pt/HT and Pt,Cu/HT catalysts (Pt 1 wt-%, Cu 4 wt-%) showed high activity in a wide temperature region (100-500°C). Notably, both Pt/HT and Pt,Cu/HT catalysts exhibited higher activity than Pt,Ba/Al₂O₃ systems at temperatures below 300°C. Moreover, Pt/HT and Pt,Cu/HT catalysts exhibited a higher resistance toward the deactivation by SO_x. Among the parameters able to influence the catalytic performances, we have investigated on one hand the nature of the supported metal phases by means of CO adsorption followed by FT-IR spectroscopy. Notably on Pt,Cu/HT catalysts the formation of a bimetallic Pt,Cu phase was put in evidence. On the other hand, we have studied the NO_x storage ability by examining the nature, relative amounts and thermal stability of the NO_x surface species formed upon admission of NO, NO₂ or of NO/O₂ mixtures at different temperatures. The NO_x storage was negligible upon admission of NO, while markedly increased upon admission of NO/O₂ mixtures. In this latter case, the main NO_x surface species formed were bidentate and monodentate nitrites and bidentate nitrates, in relative amounts depending on the temperature and the contact time. The NO_x storage ability further increased upon NO₂ admission; in this case only nitrates were formed. The amount of the stored NO_x species was similar on the pure HT support and Pt/HT samples. At variance, it slightly decreased on Pt,Cu/HT catalysts, accounting for the higher coverage of the support due to high copper content. These findings indicate that the HT support is responsible of the NO_x storage, while the metal phases are likely involved in the NO_x reduction during the rich phase of the catalytic cycle.

TITRE/TITLE : Synthèse de vecteurs macromoléculaires de type télomère porteurs de THALIDOMIDE pour l'inhibition du phénomène d'angiogénèse.

AUTEUR(S)/AUTHORS: Sandrine Périno^{a)}, Christiane Contino-Pépin^{a)}, Jean-Pierre Salles^{b)} et Bernard Pucci^{a)}.

a) Laboratoire de Chimie Bioorganique et des Systèmes Moléculaires Vectoriels, Université d'Avignon, Faculté des Sciences, 33 rue Louis Pasteur, 84000-Avignon, France.

Fax : 04 90 14 44 49 e-mail : christine.contino@univ-avignon.fr.

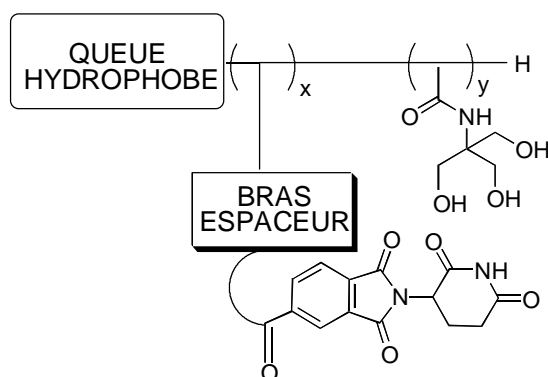
b) Laboratoires Laphal, Avenue de Provence, BP 7, 13190 Allauch, France.

Les travaux antérieurs réalisés sur les télomères ou cotélomères dérivés du tris(hydroxyméthyl)acrylamidométhane (THAM) ont montré que ces composés dotés d'un caractère amphiphile pouvaient présenter des propriétés convenables pour la vectorisation *in vivo* de plusieurs agents anti-cancéreux (5-FU, Ara-C ou Melphalan). L'un des avantages majeurs de ce type de vecteur est de réduire la toxicité globale de l'agent antitumoral tout en préservant son activité thérapeutique.

Actuellement, nos recherches portent sur les phénomènes biologiques qui accompagnent le développement des tumeurs cancéreuses, notamment le processus d'angiogénèse, connu pour être le support de la vascularisation et donc de la croissance des tumeurs. Parmi les nombreux agents antiangiogéniques décrits dans la littérature, le Thalidomide, utilisé pour le traitement de multiples affections de la peau et en particulier dans les cas de lèpre lépromateuse, s'est avéré être un puissant inhibiteur de l'angiogénèse. Toutefois, parallèlement à ses potentialités thérapeutiques très prometteuses, il présente un effet tératogène non négligeable qui limite son utilisation à grande échelle.

Compte tenu des précédents résultats obtenus avec les télomères porteurs d'agents anticancéreux, nous avons envisagé le greffage du Thalidomide sur nos vecteurs macromoléculaires afin de réduire ses effets secondaires.

Un dérivé du Thalidomide comportant une fonction acide en position β du noyau phtalimide a ainsi été préparé. Sa synthèse, ainsi que la préparation de deux monomères polymérisables de type acryloyl-lysine-thalidomide et acryloyl-gaba-lysine-thalidomide sont décrites. La cotélomérisation respective de ces monomères avec le THAM en présence d'un agent télogène de type octanethiol et d'AIBN a permis l'obtention des télomères A et B dont la structure est schématisée ci-dessous :



Les propriétés biologiques de ces molécules sont actuellement en cours d'étude dans l'unité que dirige le professeur Folkman au Children's Hospital de Harvard.

TITRE/TITLE : Biodistribution chez la souris de télomères munis de RGD pour le ciblage des sites angiogeniques.

AUTEUR(S)/AUTHORS : Sylvain Jasseron^a, Christiane Contino-Pépin^a, Jean-Claude Maurizis^b et Bernard Pucci^a.

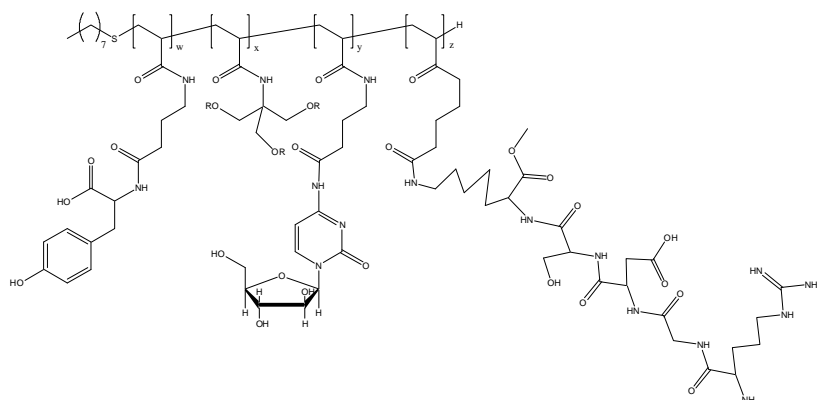
Adresse des auteurs : a- Université d'Avignon, Laboratoire de Chimie Bioorganique et des Systèmes Moléculaires Vectoriels, Faculté des Sciences, 33 rue Louis Pasteur, 84000 - Avignon, France.
b- Unité INSERM U 484, Rue Montalembert, BP 84, 63005 -Clermont Ferrand, France.

Les sites angiogeniques et plus particulièrement les sites de néovascularisation des tumeurs sont dotés de protéines transmembranaires : les intégrines $\alpha_v\beta_3$ aptes à se lier à un segment tripeptidique, le RGD. Le but du travail entrepris est de cibler les tumeurs cancéreuses par l'intermédiaire de ce ligand.

Nous avons utilisé comme agent de transport des structures macromoléculaires de type télomère, dérivées du tris(hydroxyméthyl)acrylamidométhane (THAM), qui ont déjà révélé des propriétés intéressantes de vectorisation des principes actifs *in vivo*.

La présence sur ce type de vecteur macromoléculaire du motif peptidique RGD possédant un degré de liberté convenable devrait induire une reconnaissance de ces intégrines sur-exprimées au niveau des sites tumoraux.

Ces travaux ont donc porté sur l'élaboration de télomères munis d'une part de ce peptide de reconnaissance, d'autre part de motifs permettant de modifier la balance hydrophile – lipophile de la macromolécule et enfin d'unités tyrosine marquées à l'Iode 125 permettant un suivi de nos produits *in vivo*.



Tel 1 : R = Ac
w=3,5 ; x=23 ; y=5,5 ; z=0

Tel 2 : R = H
w=4 ; x=9 ; y=0 ; z=5

Tel 3 : R = Ac
w=5 ; x=15 ; y=0 ; z=11

Tel 4 : R = Ac
w=2,5 ; x=16 ; y=2 ; z=8

La biodistribution de ces molécules, de HLB différente, a pu être étudiée chez des souris porteuses de mélanomes B16 après injection intraveineuse. Ces tests montrent que la présence de motifs RGD sur un télomère induit son accumulation au niveau de la tumeur (Tel 2, Tel 3, Tel 4), contrairement au composé Tel 1 qui en est dépourvu. La différence de HLB, consécutive à la présence ou non de groupements acétyle sur les motifs Tris du vecteur, d'Ara-C, et d'un nombre différent de motifs peptidiques, semble jouer un rôle dans l'augmentation de la durée de vie de ces vecteurs au niveau du tissu tumoral.

Le télomère 1, porteur d'Ara-C présente une IC_{50} de 0,015 μM (soit une activité 2 à 3 fois supérieure à celle de l'Ara-C libre), ce qui en fait une prodrogue de l'Ara-C tout à fait intéressante.

Réactivité des cétones silylées en présence de $Ti(O-i-Pr)_4 / RMgCl$

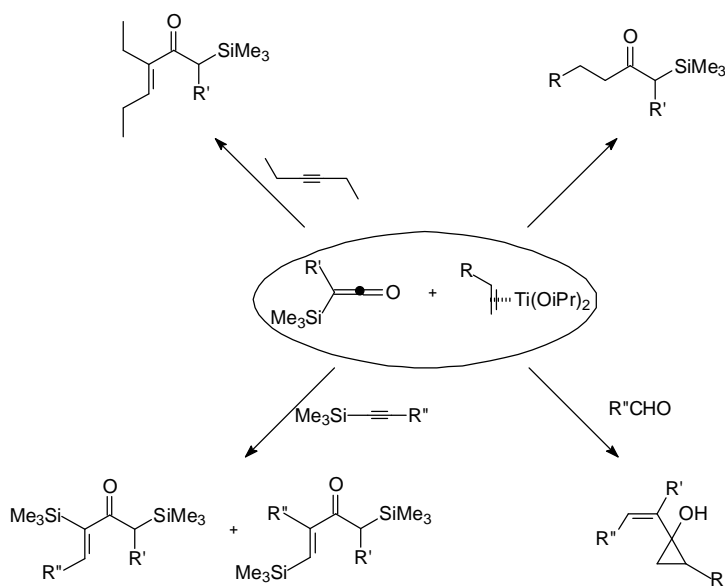
Eric Raponi et Jean-Marc Pons

Laboratoire de Réactivité en Synthèse Organique (*RéSO*), UMR-CNRS 6516, Faculté des Sciences de Saint-Jérôme, boîte D12, 13397 Marseille Cedex 20. jean-marc.pons@reso.u-3mrs.fr

Les cétones silylées sont des molécules relativement stables qui présentent une réactivité ambivalente [1]. Ainsi ces composés se comportent comme des électrophiles vis-à-vis de nucléophiles tels que des amines, d'alcools, ou de composés organométalliques..., mais peuvent également agir comme nucléophiles vis-à-vis d'aldéhydes ou d'imines en présence d'acide de Lewis.

Après nous être intéressés à ce dernier aspect au cours des dernières années, [2,3] nous avons entamé l'étude de la réactivité des cétones silylées vis-à-vis de complexes de titane hypovalent et plus particulièrement celui découvert par Kulinkovich [4,5], et développé par Sato [6].

Outre la formation de cétones *a,b*-éthyléniques, nous avons obtenu en présence d'aldéhydes, des vinylcyclopropanols, dont la formation résulte d'une cascade de 4 réactions.



Références :

- ¹ Pommier, A. ; Kocienski, P. ; Pons, J.-M. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1998**, 2105-2118
- ² Pons, J.-M. ; Oblin, M. ; Pommier, A. ; Rajzmann, M. ; Liotard, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3333-3338
- ³ Kocienski, P. ; Pelotier, B. ; Pons, J.-M. ; Prideaux, H. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1998**, 1373-1382
- ⁴ Kulinkovich, O.G. ; Sviridov, S.V. ; Vasilevski, D.A. ; Pritytskaya, T. S. *Zh. Org. Khim.* **1989**, *25*, 2244
- ⁵ Kulinkovich, O.G. ; Sviridov, S.V. ; Vasilevski, D.A. *Synthesis* **1991**, 234
- ⁶ Sato, F. ; Urabe, H. ; Okamoto, S. *Synlett* **2000**, 753-775

L'ion OCN^- est-il à l'origine de la bande XCN observée dans le milieu interstellaire ?

S. Raunier, T. Chiavassa, J.P. Aycard

Physique des Interactions Ioniques et Moléculaires

Université de Provence UMR 6633

Case 242, Centre de St Jérôme,

13337 Marseille Cedex 20

Le milieu interstellaire est composé de nuages moléculaires denses constitués de gaz moléculaires et de grains de poussière qui peuvent être à l'origine de la formation des planètes et des comètes. Les espèces volatiles présentes dans ce milieu (H_2O , CO , NH_3 ...) se condensent à la surface de ces grains. Ces grains évoluent dans des conditions de température comprises entre 10 et 100 K. Une réactivité peut se produire entre les molécules piégées ou adsorbées sur ces surfaces, par réchauffement ou par rayonnements divers (UV, rayons cosmiques ...) et conduire à la formation de nouvelles molécules.

Notre travail consiste à étudier la réactivité thermique ou photochimique entre différentes espèces présentes dans le milieu interstellaire, adsorbées ou piégées à la surface de glace ⁽¹⁾.

Lors de l'enregistrement, par le satellite ISO, du spectre IR d'une protoétoile, il apparaît une bande à 2167 cm^{-1} qui a été attribuée à une espèce notée XCN ⁽²⁾. Un candidat, à l'origine de la formation de cette bande est l'ion OCN^- qui peut-être généré lors de la photolyse de mélange $\text{CO}/\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ ⁽³⁾.

Notre étude consiste à vérifier que la formation de cet ion résulte d'une réaction thermique entre l'acide isocyanique (HNCO), un intermédiaire formé lors de la photolyse de mélange $\text{CO}/\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$, et l'eau ou l'ammoniac présents dans les grains. HNCO a été détectée en phase gazeuse dans des environnements protostellaires et cométaires ⁽⁴⁾ mais jamais en phase condensée.

Nous montrons également que l'irradiation UV de HNCO conduit à la formation de l'ion OCN^- mais aussi à d'autres composés que nous avons pu caractériser (oxydes de carbone et d'azote...).

¹ A. Allouche, I. Couturier-Tamburelli, T. Chiavassa, *J. Phys. Chem. B*, **104** (2000), 1497-1506.

² D. C. B. Whittet, W. A. Schutte, A. G. G. M. Tielens, A. C. A. Boogert, T. de Graauw, et al., *Astron. Astrophys.* **315** (1996), L357-L360.

³ L. d'Hendecourt et E. Dartois, *Spectrochimica Acta Part A*, **57** (2001), 669-684.

⁴ S. B. Charnley, P. Ehrenfreund, Y.-J. Kuan, *Spectrochimica Acta Part A*, **57** (2001), 685-704.

Etude comparative du vieillissement des bitumes routiers : impacts photochimique et thermique

C. Rébufa ⁽¹⁾, J. Kister ⁽¹⁾, M. Julliard ⁽²⁾, J. Lamontagne ⁽¹⁾,

(1) UMR 6171 – GOAE - case 561 – Faculté des Sciences de Saint-Jérôme – 13397 Marseille cedex 20 - France

(2) UMR 6009 – Laboratoire AM³ – Faculté des Sciences de Saint-Jérôme – 13397 Marseille cedex 20 - France

La durabilité et les performances des chaussées dépendent principalement des matériaux dont les caractéristiques ne sont pas constantes, mais évoluent avec le temps comme toutes autres substances organiques. Ils sont soumis à des changements notables dus aux conditions environnementales durant leurs différentes phases d'utilisation.

Les bitumes sont soumis, en effet à des phénomènes de vieillissement qui entraînent des modifications de leurs paramètres mécaniques et rhéologiques et de leur structure chimique. Dans le but de prédire l'évolution de leurs propriétés, in situ, aussi précisément que possible, deux types de tests de vieillissement sont exploités par les professionnels : RTFOT (Rolling Thin Film Oven Test) dans lequel la haute température à laquelle est soumis l'échantillon, reproduit le processus d'oxydation à court terme avec une perte des éléments volatils comme cela est observé dans les phases initiales d'enrobage, et le PAV (Pressure Ageing Vessel) qui simule alors le vieillissement à long terme englobant différents facteurs comme la nature du bitume, les conditions climatiques, la pollution (due à l'ozone créée par le trafic routier et les industries), les rayonnements UV ...

Cependant la combinaison de ces deux tests (RTFOT + PAV) ne représente pas toujours la réalité d'une étude sur site (en comparaison avec un carottage) parce qu'elle simule un ensemble de phénomènes uniquement par voie thermique. Nous avons donc étudié l'impact d'un vieillissement sur la composition de deux bitumes routiers, provoqué d'une part par une oxydation thermique (réalisée dans une cellule de chauffage spécifique) et d'autre part par une photo-oxydation. Le stress photochimique a été induit artificiellement (à partir de lampes décrivant le spectre solaire dans les domaines du visible et de l'ultraviolet) et naturellement (en exposant les échantillons à la lumière naturelle).

Nous avons étudié ce qu'il se passait au niveau de la modification de leur structure chimique, par une technique d'analyse non destructible : l'IRTF dont le traitement des spectres obtenus nous permet de calculer des indices faisant état du degré d'oxydation, d'aromaticité, de ramification des différents bitumes, avant et après vieillissement et durant des temps d'exposition variant de une demi-heure à trois heures.

Mots clés : bitumes, vieillissement, photo-oxydation, simulation, IRTF.

Synthèse et évaluation biologique de conjugués d'acides aminés et d'inhibiteurs de la protéase du Virus de l'Immunodéficience Humaine (VIH) comme prodrogues

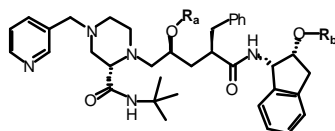
B. Gaucher, M. Rouquayrol, D. Roche, R. Guedj, J. Greiner et P. Vierling

Laboratoire de Chimie Bioorganique, UMR 6001 CNRS, Université de Nice-Sophia Antipolis, Parc Valrose, 06108 Nice Cédex 2, France.

A ce jour, les traitements anti-SIDA les plus efficaces sont des polythérapies orientées contre deux enzymes du VIH : la transcriptase inverse et la protéase. Cependant, malgré ces avancées très prometteuses, des régions de l'organisme telles que le système nerveux central, les macrophages et le système lymphatique, constituent de véritables sanctuaires pour le VIH. Les propriétés pharmacologiques des antiprotéases actuellement utilisées en clinique (saquinavir, indinavir, nelfinavir, ritonavir, amprénavir) sont, entre autres, à l'origine de ces résultats décevants. En effet, la plupart de ces molécules traversent difficilement les diverses barrières physiologiques telles que la barrière intestinale (BI) ou hémato-encéphalique (BHE).

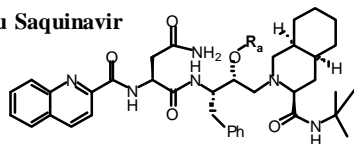
Ces limitations nous ont conduit à élaborer des prodrogues de ces antiprotéases en vue d'améliorer leurs performances pharmacologiques [1-3]. Ces prodrogues sont des formes vectorisées des antiprotéases saquinavir, indinavir et nelfinavir. Ces antiprotéases sont couplées au niveau de leur(s) fonction(s) hydroxyle(s) libre(s) à divers acides aminés, au moyen de fonctions (ester ou carbamate) labiles *in vivo*. Il est en effet indispensable que ces prodrogues puissent régénérer le composé parent actif dont elles sont issues pour qu'il y ait inhibition de la réplication virale.

Prodrogues de l'Indinavir



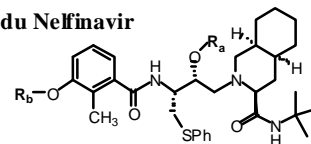
$R_a = H; R_b = H$ (indinavir)
 $R_a = H; R_b = Val$
 $R_a = Val; R_b = H$
 $R_a = C(O)CH_2Tyr; R_b = H$
 $R_a = H; R_b = C(O)(CH_2)_4Tyr$
 $R_a = R_b = C(O)(CH_2)_4Tyr$
 $R_a = C(O)NH(CH_2)_4Tyr; R_b = H$

du Saquinavir

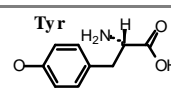
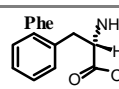
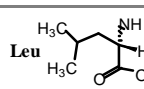
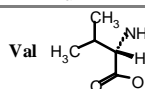


$R_a = H$ (saquinavir)
 $R_a = Val$
 $R_a = Phe$
 $R_a = Leu$
 $R_a = C(O)(CH_2)_4Tyr$
 $R_a = C(O)NH(CH_2)_4Tyr$

du Nelfinavir



$R_a = H; R_b = H$ (nelfinavir)
 $R_a = H; R_b = C(O)(CH_2)_4Tyr$
 $R_a = R_b = C(O)(CH_2)_4Tyr$
 $R_a = C(O)NH(CH_2)_4Tyr; R_b = H$



Le choix du groupement acide aminé s'appuie sur le principe qui consiste à faciliter le franchissement de la BI ou de la BHE en exploitant les transporteurs naturels présents à ces barrières et en diminuant leur reconnaissance par la glycoprotéine P qui est responsable de leur efflux respectivement vers la lumière intestinale et la circulation sanguine. Outre la synthèse des diverses prodrogues, nous présenterons leur évaluation biologique (stabilité, activité anti-VIH et transport transépithélial au travers d'une monocouche de cellules Caco-2, modèle de la BI) réalisée *in vitro*.

[1] I. Tamai et A. Tsuji, *J. Pharm. Sci.*, **89**, 1371-1388 (2000).

[2] A. Farese-Di Giorgio, M. Rouquayrol, J. Greiner, A.M. Aubertin, P. Vierling et R. Guedj, *Antiviral Chem. Chemother.*, **11**, 97-110 (2000).

[3] M. Rouquayrol, B. Gaucher, J. Greiner, A.M. Aubertin, P. Vierling et R. Guedj, *Carbohydr. Chem.*, **336**, 161-180 (2001).

**Réaction de substitution nucléophile intramoléculaire
De 3-(2,6-difluorobenzoyl) chromones :
Accès aux dérivés benzopyrano [4,3-b]benzo[4H-1]pyran-7-ones**

Valérie ROSSOLLIN, Vladimir LOKSHIN, Robert FAURE, André SAMAT et Robert GUGLIELMETTI
LCMOM, UMR CNRS 6114, Faculté des Sciences de Luminy, Case 901,13288 Marseille Cedex 9, France.

Résumé non transmis sous forme de fichier Word...

ETUDE XPS DE NOUVEAUX POLYMERES ACRYLIQUES FLUORES

S. Saidi, F. Guittard, S. Geribaldi

Chimie des Matériaux Organiques et Métalliques (C.M.O.M.), Faculté des Sciences,
Université de Nice-Sophia Antipolis, Parc Valrose 06108 Nice Cedex 2, France.

☎ 04 92 07 61 58 (ou 59, ou 12), ☎ 04 92 07 61 56,

Email : saidi@unice.fr, guittard@unice.fr, geribald@unice.fr

Les propriétés de surface des polymères ont une importance primordiale dans diverses applications et ce, à cause de leurs grande influence sur le processus de mouillage et sur les paramètres de frictions et d'adhésion de ces matériaux. Il est souvent requis de combiner ces propriétés de surface spécifiques et les caractéristiques en masse du polymère afin d'accéder à un matériau performant.

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à la préparation de nouveaux polymères acryliques hautement fluorés pour la modification de surfaces de type P.E.T. L'enrichissement de l'extrême surface en fluor a été mis en évidence par la spectroscopie de photoélectrons par rayons X (XPS). Une corrélation entre l'activité de ces polymères, et notamment leurs faibles énergie de surface, et la composition des films correspondants sera établie.

ANALYSE ISOCONVERSIONNELLE NON-LINEAIRE (AINL) ET MECANISMES REACTIONNELS

Nicolas SBIRRAZZUOLI

Professeur à l'Université de Nice Sophia Antipolis
Chimie des Matériaux Organiques et Métalliques (C.M.O.M.)
Faculté des sciences – Parc Valrose – 06 108 NICE Cedex 02
sbirrazz@unice.fr

La modélisation des procédés chimiques industriels est une étape cruciale pour la maîtrise et l'optimisation de ces procédés ainsi que pour la prévention des risques. Cette modélisation nécessite d'obtenir des données expérimentales très précises et de pouvoir ensuite traiter correctement cette information. Or, si la détermination des chaleurs de réaction ne pose pas de difficultés autres que celles liées à la précision des mesures, la détermination des paramètres cinétiques d'une réaction est un sujet d'étude beaucoup plus délicat et dont certains aspects fondamentaux restent encore à approfondir.

Depuis plusieurs années, j'ai mené des études sur les réactions de réticulation de résines époxydes. Une approche complètement nouvelle, appelée « analyse isoconversionnelle non-linéaire » (AINL) a du être développée. Mes travaux montrent que cette approche permet d'obtenir des interprétations nouvelles sur les mécanismes réactionnels de ces systèmes. Il a par exemple été montré que la cinétique globale de systèmes réagissant à basse température, peut être contrôlée par la diffusion, du fait de la forte valeur de la viscosité à ces températures. Ceci n'avait jamais été montré auparavant.

La fin de la réaction peut être contrôlée par la diminution de la mobilité moléculaire induite par le phénomène de vitrification. Le passage d'une réaction contrôlée chimiquement à une réaction contrôlée par un paramètre physique ne peut être mis en évidence par les méthodes de cinétique classiques. En effet, ces méthodes nécessitent des hypothèses formulées sur les mécanismes réactionnels. Dans bien des cas, et en particulier pour des réactions industrielles, ces mécanismes réactionnels ne sont pas parfaitement connus car il peut exister des réactions parasites ou des réactions secondaires qui ne sont pas forcément identifiées. Les paramètres ainsi calculés peuvent n'avoir aucun sens physique. Ce sont simplement des paramètres qui modélisent les données obtenues dans des conditions expérimentales particulières. Ceci pourra alors avoir des conséquences importantes pour la modélisation du procédé dans des conditions différentes. L'AINL permet de calculer les paramètres d'Arrhénius sans formuler d'hypothèse sur les mécanismes réactionnels. Les paramètres ainsi obtenus gardent un sens physique et peuvent de plus être utilisés pour obtenir des informations sur les mécanismes de la réaction.

La DSC à température modulée est utilisée conjointement à ces méthodes de calcul. Cette technique qui permet de séparer le signal en une composante « inversible » et une composante « non-inversible », donne accès au flux de chaleur dégagé par la réaction ainsi qu'à la variation totale de C_p du système. Ceci est très intéressant pour les études cinétiques. Par exemple, la vitrification qui est un phénomène « réversible » peut être parfaitement séparée du flux de chaleur qui correspond à la réaction (composante « irréversible »).

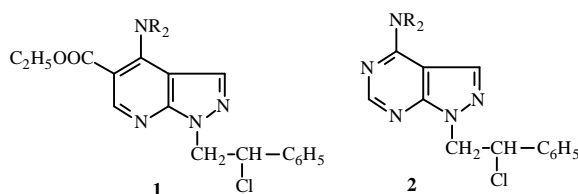
De part la généralité des concepts développés, le travail réalisé sur les résines époxydes a pu être étendu à d'autres systèmes (réactions à l'état liquide) ainsi qu'à l'étude de transformations physiques (transitions mésomorphes dans des époxydes cristal liquide, cristallisations, etc....).

- S. Vyazovkin, N. Sbirrazzuoli. *Macromolecules*, 29 (6) (1996) 1867-1873.
N. Sbirrazzuoli, Y. Girault, L. Elégant. *Thermochim. Acta*, 293 (1997) 25-37.
S. Vyazovkin, N. Sbirrazzuoli. *Macromol. Chem. Phys.*, 200 (1999) 2294-2303.
S. Vyazovkin, N. Sbirrazzuoli. *Macromol. Chem. Phys.*, 201 (2000) 199-203.
N. Sbirrazzuoli, L. Vincent and S. Vyazovkin. *Chemometr. Intel. Lab. Syst.*, 54(1) (2000) 53-60.
N. Sbirrazzuoli, S. Vyazovkin, numéro spécial sur la cinétique *Thermochimica Acta* (2002) sous presse.

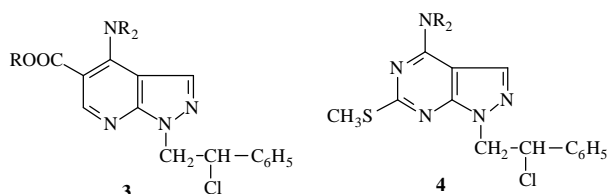
PYRAZOLO-PYRIDINE AND PYRAZOLO-PYRIMIDINE DERIVATIVES ACTIVE AS LIGANDS FOR A₁-ADENOSINE RECEPTORS

S. Schenone, O. Bruno, P. Fossa, A. Ranise, G. Menozzi, L. Mosti, F. Bondavalli
Dipartimento di Scienze Farmaceutiche dell'Università di Genova

Adenosine is a neurotransmitter distributed in a wide variety of tissues; this nucleoside modulates its effects through interaction with four subtype receptors designated as A₁, A_{2A}, A_{2B} and A₃. Researching for selective agonists and/or antagonists for each type of receptor and also for different tissue is an expanding target in drug development. The adenosine action interests many aspects of the brain function by mediating central inhibitory effects. It is believed that A₁ adenosine receptor antagonists (A₁AR), which stimulate the activity of the CNS, will be used in the treatment of various forms of dementia, such as Alzheimer's disease. We have synthesized in a straightforward way a new family of A₁AR ligands **1**, which bind the receptor in a complete selective way, some of them presenting very high affinity values (K_i 60-100 nM). Further tests on the second messenger demonstrate that compounds **1** are antagonists.



With the aim to obtain a new class of A₁AR ligands, we have later synthesized a new series of compounds **2** possessing the pyrazolo[3,4-d]pyrimidine nucleus, more strictly correlated to adenosine. It is interesting to point out that in literature are present some pyrazolo-pyrimidines bearing a phenyl or p-Cl phenyl ring on N-1 having an antagonist action on A₁ receptors. Unfortunately these new compounds **2** resulted to be less active than their deaza-analogues **1**: they showed in fact K_i values in the micromolar range. So we considered the synthesis of two new classes of derivatives **3** and **4**.



To increase affinity data and to get an inside into the receptor binding site, the ester alkyl chain R of compound **1** was diversified to afford novel compounds **3**; while in products **4** a thiomethyl substituent in position 6 was inserted to obtain more active derivatives than **2**, as predicted by our molecular modeling studies. The chloro phenylethyl side chain at N-1, proved by our previous data to be of fundamental importance for the A₁AR affinity, is maintained in both series. Preliminary binding and pharmacological tests are in progress.

**SOCIETE FRANCAISE DE CHIMIE Section PACA et SOCIETE ITALIENNE DE
CHIMIE**

Journée Franco-Italiennes de Chimie – 18-19 avril 2002

Université de Nice-Sophia Antipolis

**Variations qualitatives et quantitatives des hypéricines de vitroplants de
Hypericum perforatum sous différentes conditions lumineuses**

CAUSSE E.*, SCHWOB I.*, RABIER J.*, FOURNERON J.D.***, NAIT-SI Y.***, VIANO J.*

* Laboratoire Dynamique et Ressources du Végétal – EA 2202 Biodiversité – Université de Provence - Case 17 - 3, pl. V. Hugo - 13331 MARSEILLE cedex 3 – e-mail : schwob@up.univ-mrs.fr (I. Schwob)

** Laboratoire Chimie Analytique de l'Environnement – Faculté des Sciences et Techniques de St Jérôme-Av. Escadrille Normandie Niemen – 13397 MARSEILLE cedex 20

Le millepertuis, *Hypericum perforatum*, est une espèce végétale utilisée en phytothérapie et en cosmétologie pour ses propriétés antiseptiques et cicatrisantes. Il présente également une action antivirale, ce qui en fait une espèce très étudiée actuellement. Il est admis que des molécules telles que les hypéricines contribuent à cette activité et des sélections de populations hautement productrices de ces composés ont déjà fait l'objet d'études.

Nos recherches ont donc eu pour objectif d'évaluer l'effet de l'éclairement sur la production d'hypéricines de vitroplants de millepertuis. Pour cela, différents traitements lumineux ont été apportés sur ces cultures *in vitro* et le dosage des hypéricines (hypéricine, pseudohypéricine et leur précurseur respectif, protohypéricine et protopseudohypéricine) a été effectué.

Au terme de ces traitements, l'ensemble des vitroplants présentait des glandes sécrétrices bien différenciées.

Parmi les hypéricines, la pseudohypéricine était proportionnellement le composé le plus représenté, ceci, quel que soit le traitement lumineux apporté.

D'autre part, après 48 heures à l'obscurité, une réduction significative de la teneur en hypéricine et pseudohypéricine est à noter, en comparaison aux teneurs dans les vitroplants traités en lumière blanche. La lumière bleue ne semble pas modifier significativement la composition en hypéricines des vitroplants.

De plus, une augmentation significative de la teneur en hypéricine est observée après 48 heures d'éclairement en lumière rouge clair ou rouge sombre.

Il apparaît donc que la qualité de la lumière a une incidence sur la synthèse des hypéricines dans les vitroplants et qu'une augmentation de la production d'hypéricines soit envisageable.

Impact du séchage sur la composition de l'huile essentielle d'*Artemisia campestris* var. *glutinosa*

CHIER A.*, JUTEAU F.*, BESSIERE J-M.°, MASOTTI V.*, VIANO J.*

* Laboratoire de Dynamique et Ressources du Végétal – EA 2202 Biodiversité - UFR DENTES & SVTE – Université de Provence - Case 17 - 3 pl. V. Hugo - 13331 Marseille Cedex 3

° Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier – 8 rue Ecole Normale - CNRS URA 1193 – 34296 Montpellier

mailto : vmasotti@up.univ-mrs.fr

Le genre *Artemisia* est un des plus importants de la famille des *Asteraceae* ; il comporte plusieurs centaines d'espèces en grande partie utilisées pour leurs diverses propriétés médicinales par les pharmacopées locales. Les industries pharmaceutiques ont aussi exploité de nombreux composés extraits de différentes armoises, comme les thujones (*A. absinthium*), l'artemisinine (*A. annua*) ou la verlotorine (*A. verlotiorum*). Depuis peu, *A. capillaris* (aussi appelée *A. scoparia*) suscite l'engouement des chercheurs à cause d'un métabolite secondaire particulièrement actif, le capillène. Nos précédents travaux ont montré la présence en grande quantité de cette molécule dans l'huile essentielle d'une autre armoise, *A. campestris* var. *glutinosa*, à des taux variables. Nous avons donc entrepris d'étudier les facteurs de variation de la composition de cette huile, notamment en ce qui concerne le protocole de séchage du matériel végétal avant hydrodistillation.

Nous avons ainsi comparé la composition de l'huile essentielle issue de matériel frais, séché à l'air libre, ou séché avec ventilation (de 24h à 21j.) ; huit protocoles ont donc été appliqués.

Les rendements varient de 0,3 à 0,7%, les huiles obtenues sont fluides, de couleur jaune vif, avec une intense odeur boisée. Les analyses par CPG et CG/SM ont permis de mettre en évidence que les composés majoritaires sont toujours le 1-phenylpenta-2,4-diyne (18-34%) et le capillène (13-27%), deux polyacétylènes aromatiques, le γ -terpinène (6-25%), le méthyl eugénol (3-5%), le *p*-cymène (2-9%) et le germacrène D (2-6%).

Ces variations de composition restent donc essentiellement d'ordre quantitatif, ce qui nous permet de conclure que le protocole de séchage exerce une influence relativement faible sur la composition de l'huile essentielle de *A. campestris* var. *glutinosa*. Ces résultats sont encourageants dans la perspective d'une exploitation de cette espèce, et seront prochainement complétés par un travail similaire sur la conservation de l'huile essentielle.

SOCIETE FRANCAISE DE CHIMIE Section PACA et SOCIETE ITALIENNE DE CHIMIE

Journée Franco-Italiennes de Chimie – 18-19 avril 2002

Université de Nice-Sophia Antipolis

Accumulation de métaux chez les végétaux en conditions contrôlées.

RABIER J.*, SZYMANSKA B *&**, PRUDENT P**, MEVY JP.*, VIANO J.*

* Laboratoire Dynamique et Ressources du Végétal – EA 2202 Biodiversité - Université de Provence - Case 17 - 3, pl. V. Hugo - 13331 MARSEILLE Cedex 3

** Laboratoire de Chimie et Environnement (EA-2678) (LCE)- Université de Provence - Case 29 - 3, pl. V. Hugo - 13331 MARSEILLE Cedex 3

Les métaux peuvent s'accumuler en quantités variables chez les végétaux en fonction de divers paramètres (environnementaux ou génétiques). Les premières études se sont d'abord intéressées à élucider les mécanismes par lesquels des éléments toxiques peuvent entrer dans la chaîne alimentaire. Plus récemment, le domaine émergent de la phytoremédiation s'intéresse à l'utilisation de végétaux pour extraire les métaux toxiques de l'environnement. Afin de sélectionner des plantes (espèces et écotypes) présentant des adaptations génétiques de tolérance et d'accumulations, des graines sont récoltées sur des milieux métallifères spontanément colonisés. Si l'analyse du contenu en métal de plantes récoltées sur le terrain permet un premier criblage de plantes accumulatrices de métaux, elle ne permet pas de comparer les potentialités de plantes soumises à des influences de sols et de flores microbiennes différentes.

Afin d'effectuer des comparaisons reproductibles pour des végétaux bioindicateurs de milieux métallifères, nous les avons testé pour leur tolérance aux métaux, en cultures *in vitro* de plantes entières sur milieu nutritif gélosés enrichis en métaux.

Ces deux méthodes de culture permettent de comparer l'effet de concentration des métaux (Cd, Cr, Cu, Ag, Zn, Ni, Mn, Pb) dans les tissus, ainsi que les pourcentages de croissance par rapport au témoin.

Les tissus de la plante seront analysés après minéralisation par spectrophotométrie d'émission atomique inductivement couplée à plasma (ICP-AES).

Les cultures ont permis de comparer les réponses d'un écotype de *Thlaspi caerulescens* prélevé sur le site d'une ancienne mine de plomb argentifère de la région d'Alès avec une espèce accumulatrice de référence choisie pour sa rapidité de croissance et de production de biomasse *Brassica juncea*.

Une ressource intranet pour apprendre la spectroscopie.

J-P.RABINE et M.ROUILLARD et D.CABROL-BASS
Centre Documentaire Informatique Enseignement Chimie
CDIEC - Université de Nice Sophia-Antipolis - 06108 NICE Cedex 02
Tél : (33) (0)4 92 07 61 23 - Fax : (33) (0)4 92 07 61 25
Mél. : rabine@unice.fr rouilla@unice.fr cabrol@unice.fr

Keywords : Spectroscopy – Infra Red – Nuclear Magnetic Resonance – Learning.
Mots clefs : Spectroscopie – Infra Rouge – Résonance Magnétique Nucléaire - Apprentissage

L'analyse des spectres Infra Rouge et de Résonance Magnétique Nucléaire du proton d'un composé organique constitue un processus complexe qui mélange des étapes d'analyse, d'hypothèses, de déductions, de vérifications et de synthèses. Afin de favoriser l'acquisition de "l'expertise", il faut que l'étudiant puisse procéder par lui-même à de nombreuses analyses. Dans le but de favoriser une formation plus individualisée nous avons développé, deux ensembles d'auto formation, indépendantes de toute instrumentation, qui sont principalement orientées vers l'acquisition du « savoir interpréter » des spectres.

- L'ensemble sur la spectrométrie infrarouge (IR) est composé de cinq modules traitant respectivement de l'intérêt et de la place de la spectroscopie IR, des bases théoriques de la spectrométrie IR et de l'oscillateur harmonique, des vibrations d'élongation, des fonctions et de l'interprétation des spectres. L'utilisation de cet ensemble doit permettre d'atteindre les deux objectifs suivants : - être capable d'établir les principales fonctions chimiques d'un composé organique au vu de son spectre IR, - être capable de prévoir les bandes Infra Rouge principales d'un composé organique à partir de sa formule développée.
- L'ensemble sur la spectrométrie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du proton H composé de trois modules traitant respectivement des - Principes de la RMN (théorie simplifiée) - Déplacements chimiques - Couplages spin-spin. L'utilisation de cet ensemble doit permettre d'atteindre l'objectif suivant : rendre l'étudiant capable d'interpréter (au premier ordre) un spectre RMN du proton pour trouver la formule développée d'un composé organique simple.

Chaque module comprend un tutoriel, des exercices et une auto-évaluation.

C'est un environnement d'apprentissage entièrement ouvert, sans aucune contrainte, qui permet d'explorer les chapitres du tutoriel et de faire de nombreux exercices.

Ces deux ensembles ont été développés sous forme de pages html compatibles toutes plates-formes et tous navigateurs. Toutes les phases interactives, animations, exercices, auto-évaluation, ont été réalisés avec le logiciel Flash de Macromédia qui permet de générer des fichiers « shockwave » lisibles sur tous les ordinateurs et utilisables avec tous les navigateurs actuels. La seule obligation pour l'utilisateur est de charger le « plugin » (gratuit) nécessaire à la lecture des fichiers.

Ces deux ensembles sont utilisés en intranet à l'Université et distribués gratuitement à nos étudiants. Ces deux ensembles sont par ailleurs diffusés commercialement à d'autres Universités pour une installation intranet et une distribution gratuite à leurs étudiants. Seules les parties tutorielles de ces ensembles d'apprentissage seront disponibles sur le réseau internet.

Une démonstration sera effectuée lors de la session de présentation de ce poster.

The self-condensation of 2-acetoxymethylthiophenes in acidic media: kinetics and mechanisms

Paola Stagnaro¹, Franco Pioli¹, Giovanna Costa¹ and Alessandro Gandini²

¹*Istituto per lo Studio delle Macromolecole ISMAC – CNR - Sezione di Genova
Via De Marini 6 16149 Genova, ITALY*

²*Matériaux Polymères – EFPG – INPG
BP 65, 38402 Saint Martin d'Hères, FRANCE*

This study is a pursuit of a preliminary investigation on the polycondensation of 2-acetoxymethylthiophene (**1**) induced by various Lewis and Brønsted acids¹ in which the emphasis was placed on the optimisation of actual process and the structure of the ensuing polymers. The most relevant common features of these systems were (i) the formation of irregular sequences of -Th-CH₂- units in terms of the actual alkylation position on the heterocycle and (ii) the formation of conjugated moieties arising from the electronic reorganisation associated with some of the rings which were converted into exounsaturated 2,5-dihydrothiophene structures.

In order to acquire a better understanding of these features, it was decided, on the one hand, to examine the behaviour of methylated homologues of **1** in the same context and, on the other hand, to study the kinetics of these polycondensations and follow at the same time the structure of the oligomers being formed. The results obtained thus far will be presented at this meeting.

The presence of a methyl substituent at the C5 or C3 position did not affect the qualitative features of the polymerisations, whereas their rates were enhanced owing to the donor character of the methyl group. All reactions followed a first order behaviour which suggests that any active species can couple with either the monomer or any oligomeric chain formed during the polycondensation. The DP of these products grew as a function of reaction time to reach values of about 40 at complete monomer consumption. The evidence gathered up to now indicates that there is little regiospecificity in the condensation reactions, i.e. that the C5, C4 and C3 free positions are roughly equally reactive. In other words, **1** and its two substituted homologues gave rise to oligomers bearing different monomer units randomly enchainned.

1) P. Stagnaro, G. Costa and A. Gandini *Macromolecules*, **2001**, *34*, 26.

Studio di biotecnologie industriali utilizzabili per il risanamento di suoli inquinati

S. Steffan[°], L. Bardi*, M. Marzona[°]

[°] Dipartimento di Chimica Generale ed Organica Applicata - Università di Torino - Italy

* Ist. Sperimentale per la Nutrizione Piante - MIPAF

Negli ultimi anni le biotecnologie sono state spesso preferite ai tradizionali trattamenti chimico-fisici per i numerosi vantaggi che presentano in termini di bonifica dei suoli.

La *Bioremediation* sfrutta la capacità di ceppi microbici di metabolizzare gli inquinanti fino alla loro mineralizzazione. Tale tecnologia è applicabile alle sostanze utilizzabili dai microrganismi come fonte di energia.

Tra gli xenobioti presenti in un suolo come inquinanti, si sono considerati in questo lavoro idrocarburi policiclici aromatici (PAH) e coloranti azoici.

La struttura dei PAH conferisce loro proprietà apolari e poiché il fattore limitante alla velocità di degradazione risulta essere la biodisponibilità del contaminante, si è utilizzata la β -ciclodestrina per aumentarne la solubilità in acqua. Le prove in vitro sono state condotte in aerobiosi a 28°C e, nel caso dell'antracene, hanno evidenziato che l'impiego del coadiuvante permette la completa mineralizzazione dell'inquinante in 11 giorni, mentre in sua assenza la biodegradazione è del 25% nelle stesse condizioni.

L'incremento di solubilità in acqua non aumenta il rischio di inquinamento della falda acquifera per percolazione del complesso ciclodestrina-idrocarburo. Le prove di adsorbimento ed eluviazione del dodecano su suoli completamente ossidati (sabbia ed argilla) hanno evidenziato che neppure nel suolo sabbioso, dove la percolazione è maggiore, si ritrovano tracce di analita nell'acqua di drenaggio.

In entrambi i casi, i ceppi microbici utilizzati sono stati selezionati su terreno selettivo a partire da suoli inquinati da petrolio.

Si sono successivamente considerati i coloranti azoici, che costituiscono la classe di coloranti sintetici più versatili. I processi di degradazione microbica riportati in letteratura riguardano generalmente metabolismi anaerobici che riducono questi coloranti ad ammine aromatiche spesso cancerogene. In questo lavoro il metabolismo studiato è di tipo aerobio e le cinetiche sono condotte su agitatori orizzontali a 130 rpm. La degradazione è stata studiata a tre differenti temperature: 10, 28, 37°C ed in presenza dell'1% di glucosio. Nelle condizioni di lavoro l'etilarancio dopo 9 giorni è stato degradato per il 92,6% rispetto alla quantità iniziale.

In base ai risultati ottenuti sia i PAH che i coloranti azoici sono biodegradati dalla flora microbica da noi selezionata. L'ottimizzazione dei parametri chimico-fisici e l'aggiunta di β -ciclodestrina determinano un incremento della velocità di biodecontaminazione e non aumentano il rischio d'inquinamento della falda acquifera.

**Etude de la dégradation oxydante de flavonols de l'alimentation
par CLHP/SM**

D. Thouy*, V. Tomao*, J. M. Lacombe*
M. J. Amiot, O. Dangles****
S. Duclomesnil***

UMR A 408, Qualité et Sécurité des Produits d'Origine Végétale :

**Faculté des Sciences, 33 rue Louis Pasteur, 84000 Avignon*

***INRA, site Agroparc, Domaine St Paul, 84914 Avignon*

****Lyophal, Z.A. La Gardonne, rue du Remoulaire - 13300 Salon de Provence*

Les flavonols (polyphénols) sont largement répandus dans le règne végétal et dans l'alimentation humaine (salade, oignon, divers fruits...). Dotés de propriétés antioxydantes, ils sont susceptibles de participer à la prévention de pathologies dans lesquelles des espèces oxygénées réactives (EOR) sont impliquées (maladies cardiovasculaires, certains cancers) comme le suggèrent diverses études épidémiologiques.

Au cours de leur activité antioxydante (piégeage d'EOR, régénération d'antioxydants endogènes), les flavonols sont oxydés selon des mécanismes complexes dont l'élucidation est fondamentale pour la compréhension fine de leur rôle protecteur. Nous avons donc étudié la dégradation oxydante de deux flavonols particulièrement abondants dans l'alimentation et qui présentent une distribution de groupements OH leur conférant de fortes propriétés antioxydantes. Il s'agit de la quercétine (3,3',4',5,7-pentahydroxyflavone) et d'un de ses O-glycosides, la rutine. La dégradation est induite par un radical coloré facile à doser, le 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl (DPPH), capable d'arracher les atomes H labiles des groupements OH les plus réactifs. Les produits d'oxydation majoritaires ont été analysés par RMN et CLHP avec détection par spectrométrie de masse et spectroscopie UV-visible (barrette de diodes).

Les réactions de dégradation (répétées pour différents rapports molaires DPPH-flavonol) conduisent à des intermédiaires quinones et/ou quinonoïdes qui additionnent rapidement une ou deux molécule(s) de solvant (méthanol), soit sur le cycle C (quercétine), soit sur le cycle B (rutine). La régénération simultanée d'un noyau phénolique sur le cycle B permet de prolonger l'action antioxydante d'où les fortes stoechiométries (nombre de radicaux piégés par molécules d'antioxydant) mesurées.

PREDICTIONS OF ELASTOMER-FILLER INTERACTIONS BY INVERSE GAS CHROMATOGRAPHY

M. Castellano¹, G. Costa², L. Falqui², A. Turturro¹, B. Valenti¹

¹ *Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale, University of Genova*

via Dodecaneso, 31- 16146 Genova (Italy)

² *Istituto di Studi Chimico-Fisici di Macromolecole Sintetiche e Naturali, IMAG-CNR*

via De Marini 6-16149 Genova (Italy)

Up to ten years ago, carbon black has been the predominant filler used in tire production; in recent years a great deal of interest has been focused on precipitated silicas, due to some enhanced performances, such as the reduction of rolling resistance and the improvement of the wet grip shown by silica reinforced treads. The presence of polar silanol groups at the surface of precipitated silicas accounts for strong filler-filler interactions and very weak or negligible interactions with the conventional non-polar tire elastomers; thus, the silanol-silanol interaction and the polar nature of silica would result in very poor dispersions of the filler into the hydrocarbon elastomers. To optimize the filler distribution within the polymeric matrix, some coupling agents are generally added and/or mixtures of silica/carbon black in appropriate composition are used.

In the present contribution we report the results of a study aimed to investigate if and how the presence of carbon black affects thermodynamic characteristics of silica surface and, consequently, the interactions between the silica and styrene-butadiene copolymer (SBR). In order to obtain information concerning the ability of the filler surface to interact with rubber, inverse gas chromatography (IGC), at infinite dilution, was used to determine thermodynamic parameters of adsorption, such as free energy, enthalpy and entropy, as well as the dispersion component of surface free energy, γ_s^d , and the interaction parameter, I^{sp} . For this purpose, alkanes, olefins and alkylated benzenes served as model compounds of saturated rubbers (EPR, and butyl rubber), unsaturated rubbers (NR, BR, etc.) and SBR copolymers, respectively. Mixtures of silica Zeosil 1165 MP /carbon black CD 2041 were used as stationary phase. Silica was used as received or modified with the most popular coupling agent bis-triethoxysilylpropyltetrasulfide (TESPT).

A remarkable increase of γ_s^d of silica /carbon black mixtures as a function of carbon black content is observed. In the case of unmodified silica/ carbon black mixtures, 30% by weight of carbon black is enough to increase γ_s^d of the global combined filler from 50 to 205 mJ/m², while I^{sp} decreases from about 110 to 84 mJ/m², at 140°C ($\gamma_s^d = 210$ and $I^{sp} = 81$ mJ/m² for CD 2041). Moreover, γ_s^d and I^{sp} values of unmodified silica/carbon black mixtures are higher than the corresponding values of modified silica/carbon black mixtures, in all range of composition.

These results would suggest that a moderate amount (20-30% by weight) of carbon black could be able to strongly favour the dispersion of silica in the elastomeric matrix, as a consequence of a low polarity and then reduced ability of silica particles to aggregate. These predictions are supported by preliminary results of tensile properties and TEM and SEM observations carried out on a SBR compound filled with 64phr of 70/30 modified silica/carbon black mixture.

The research has been carried out within the Progetto Finalizzato MSTAII-CNR and its financial support is gratefully acknowledged.

ETUDE COMPARATIVE DE LA FRACTION TANNIQUE DE DIFFERENTES PLANTES

Aurélie URBAIN, Isabelle BOMBARDA, Emile M. GAYDOU

Equipe Phytochimie, UMR CNRS 6171, Faculté des Sciences et Techniques de Saint-Jérôme, Université d'Aix-Marseille III, 13397 Marseille Cedex 20.

Les tanins sont des polyphénols caractérisés par leur aptitude à se complexer avec des macromolécules telles que les protéines ou les polysaccharides. Cette caractéristique leur confère de nombreux intérêts biologiques exploités notamment par les industries pharmaceutiques et agroalimentaires.

La recherche de nouvelles sources de tanins nous a amené à étudier quatre plantes, dont deux servant de références : le thé vert de Chine (*Camellia sinensis*) et les feuilles d'hamamélis (*Hamamelis virginiana*), réputés pour être riches en polyphénols. De nombreuses Rosacées étant également riches en tanins (*Potentilla* sp., *Rosa* sp., *Rubus* sp., ...), il a été décidé d'analyser des racines de fraisiers (*Fragaria ananassa*). Les feuilles de noyer (*Juglans regia* L.) contenant aussi ces composés en quantités relativement importantes, nous avons voulu étudier leur teneur dans le brou de noix.

Trois paramètres ont été étudiés sur les fractions tanniques de ces quatre plantes : le pouvoir de complexation des polyphénols a été suivi par la méthode de dosage par diffusion radiale, qui consiste à observer la quantité de protéine précipitée par les tanins [1]; la teneur en gallotanins ou esters d'acide gallique a été déterminée par dosage à la rhodanine [2] et le taux de proanthocyanidines des échantillons a été exprimé en équivalents de cyanidine libérés après hydrolyse acide en milieu butanolique [3].

Ces analyses globales ont permis de mettre en évidence la présence de tanins dans les racines de fraisiers. Le dosage par diffusion radiale a montré que leur pouvoir tannant était équivalent à celui des feuilles d'hamamélis.

En revanche, le thé a très faiblement répondu à ce test, bien que le dosage des gallotanins ait confirmé une teneur importante en esters d'acide gallique. Ceci s'explique sans doute par le fait que les polyphénols majoritaires du thé sont des esters galliques de flavanols (3-gallate d'épigallocatechine et 3-gallate d'épicatéchine) de trop faible poids moléculaire pour avoir un pouvoir de complexation très important.

Les trois méthodes de dosage utilisées ont confirmé la forte teneur de l'hamamélis en tanins mais ont par contre montré qu'il y avait très peu de tanins dans le brou de noix.

L'approche moléculaire des différents types de tanins présents dans les racines de fraisiers est en cours avec l'utilisation de la chromatographie liquide haute performance et de diverses méthodes spectroscopiques.

[1] Hagerman A.E. Radial diffusion method for determining tannins in plant extracts. *J. Chem. Ecol.* **1987**, *13* : 437-449.

[2] Inoue K. and Hagerman A.E. Determination of gallotannin with rhodanine. *Analytical Biochemistry* **1988**, *169* : 363-369.

[3] Porter L.J., Hrstich L.N. and Chan B.G. The conversion of procyanidins and prodelphinidins to cyanidin and delphinidin. *Phytochemistry* **1986**, *25* : 223-230.

Consolidation of paper: photo-induced grafting of acrylic polymers onto cellulose

Silvia Vicini, Elisabetta Princi, Enrico Pedemonte
Department of Chemistry, University of Genoa
Via Dodecaneso 31, 16146 Genoa, Italy

In order to increase the mechanical properties of paper, the chemical structure of cellulose can be modified in different ways: one of them is the grafting reaction of acrylic monomers, as ethylacrylate (EA), methylacrylate (MA) and methylmetacrylate (MMA). This process combines synthetic polymers with cellulose and improves the characteristics of both the materials.

The grafting reaction is based on physical initiation (creating radical sites on the cellulose by extraction of hydrogen radicals) in which the presence of photosensitive agents is required. As photosensitive agents, the oxidised functional groups could be used. The carboxyl and carbonyl groups are transformed into active sites on the cellulose that can then be employed for the reaction.

Cellulose was subjected to an oxidative reaction with sodium metaperiodate; the oxidised groups were decomposed by treatment with UV light into free macroradicals. These reactive sites in presence of acrylic monomers become the points of initiation for the graft copolymerisation in vapour phase, onto the cellulose substrate. Copolymerisation is started by irradiating the system with ultraviolet radiation for a short time. UV is a low energy radiation and does not induce the depolymerisation on cellulose

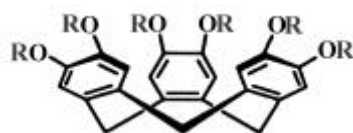
In this study the dependence of the polymerisation time and the oxidation degree of the cellulose on the graft yields have been examined. The grafted polymer and then extracted from the fibres was characterised with several analytical techniques. The results obtained suggest information in the consolidation and the restoration of cellulosic materials, as paper of artistic interest.

Kinetic Studies on Receptorial and Catalytic Properties of Cyclophanic Hosts

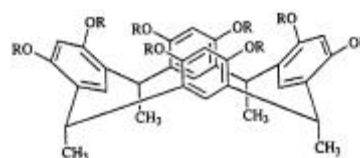
Giorgio Cevasco, Daniele Vigo* and Sergio Thea

Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale, Università di Genova e CNR, Consiglio Nazionale delle Ricerche, via Dodecaneso 31, 16146 Genova, Italy

Cyclophanes are a wide class of tridimensional macrocyclic molecules.¹ Our recent work has been dealing with the synthesis of cyclotrimeratrilenes and calix[4]resorcinarenes bearing groups such as *N,N*-dimethylamino, *N,N*-dimethylhydrazino or imidazolyl at their upper rim and the assessment of their catalytic properties in acyl group transfer processes.

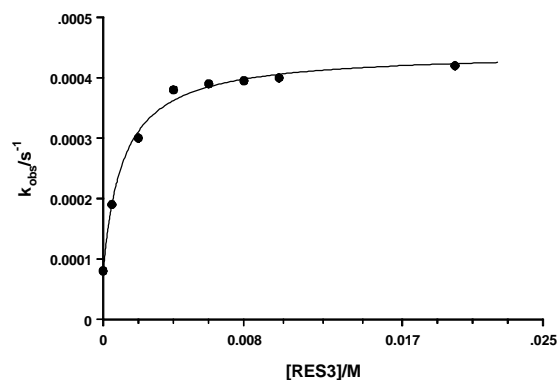


Cyclotrimeratrilenes



Calix[4]resorcinarenes

On the basis of the observed dependence of the hydrolysis rate of 'simple' aryl esters of



carboxylic and sulphonic acids on host concentration (one example is shown in the Figure) it was inferred that:

- formation of (1:1) adducts between esters and the majority of the hosts took place in aqueous solution, and
- in general, a significant catalytic activity was observed only in the hydrolysis of aryl carboxylates; aryl sulfonates were catalytically unaffected.

A relationship was found between the structures of the interacting species (hosts, esters) and the properties (*i.e.*, thermodynamic stability, hydrolytic reactivity) of the resulting inclusion complexes.

¹ F. Diederich "Cyclophanes", J. F. Stoddart Ed., Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1991.

* Present address: NicOx Research Institute S.r.l., via L. Ariosto 21, 20091 Bresso (MI), Italy.

Nanoparticules d'oxydes de cérium pour capteurs de gaz: relations entre techniques d'élaboration et stœchiométrie des poudres.

Sylvie VILLAIN¹, Christine LEROUX¹, Jean MUSSO¹, Jean-Raymond GAVARRI¹, Latifa ANEFLOUS², Marie-Hélène PISCHEDDA¹, Marie-Angèle FREMY¹

(¹) Laboratoire Matériaux & Microélectronique de Provence, UMR 6137, CNRS & Université de Toulon et du Var, BP 132 83 957 La Garde, France

(²) Laboratoire de Chimie du solide, Université Ibn Zohr, Faculté des Sciences, BP 28/S, Agadir, Maroc

L'oxyde de cérium, pur ou dopé, est un matériau actuellement utilisé pour un grand nombre d'applications industrielles : pigments, céramiques, électrolytes solides, piles à combustibles, industrie de la catalyse...

Cette diversité considérable des applications technologiques de l'oxyde de cérium est fortement liée à ses propriétés intrigantes. Ainsi, du point de vue électrique, l'oxyde de cérium peut être isolant, semi-conducteur, ou conducteur ionique en fonction du « dopant » inséré dans l'oxyde de cérium, ou même en fonction de la stœchiométrie de CeO₂. De même, la cérine peut être un catalyseur de réactions d'oxydation ou de réduction. Ces deux exemples : propriétés électriques et propriétés de catalyse, sont deux points importants à prendre en compte pour une éventuelle application « capteur de gaz ».

Par ailleurs, il est maintenant démontré que les nanomatériaux présentent en général des propriétés (physiques, chimiques, ...) modifiées par rapport à celle du matériau de même composition mais de taille de grains classique. L'intérêt de tels nanomatériaux pour la catalyse est évident : leur surface spécifique étant largement plus grande, on peut s'attendre à une réactivité accrue des nanomatériaux. Par ailleurs, la surface de joint de grains étant elle aussi plus élevée, il sera possible d'atteindre des solubilités limites apparentes en « dopants » plus conséquentes.

Dès lors, il est justifié de considérer que l'utilisation d'oxydes de cérium présentant une taille de grains de l'ordre de quelques nanomètres présente un intérêt majeur pour l'application capteurs de gaz : spécificité, sensibilité, efficacité des capteurs peuvent en effet être nettement améliorées. D'un point de vue technologique, l'utilisation de nanomatériaux permettre d'autre part d'envisager plus simplement la miniaturisation des systèmes.

Un aspect important de la réactivité des oxydes est lié directement à leur stœchiométrie en oxygène. Or, il est maintenant établi que la morphologie, la taille de grains, l'aptitude à l'agglomération et la stœchiométrie des oxydes nanométriques sont dépendants de la technique d'élaboration utilisée pour les obtenir. D'un point de vue application, l'impact d'une sous stœchiométrie sur les propriétés d'un capteur, par exemple, est encore mal évalué. D'un côté, il est possible d'y voir un aspect bénéfique sur la réactivité du matériau actif, alors que d'un autre côté cette sous stœchiométrie risque d'accélérer le vieillissement du capteur. Toujours est-il qu'il est nécessaire d'évaluer la stœchiométrie de l'oxyde, ce qui n'est pas toujours aisé du point de vue expérimental. Dans ce travail, nous présenterons donc une approche inhabituelle pour évaluer la stœchiométrie de poudres nanométriques d'oxydes de cérium préparées par différentes techniques (chimie douce, sol-gel, pulvérisation à basse température ou à haute température). Cette approche consiste à réaliser des mesures électriques (en spectroscopie d'impédance électrique), et à confronter les résultats obtenus avec les domaines d'existence de phases du diagramme de phase Ce-O.

Les résultats obtenus pour chaque type d'élaboration seront présentés et discutés.

Oxydation des alcools homoallyliques et homopropargyliques par le réactif de Dess-Martin

Laurence Wavrin, Jacques Viala

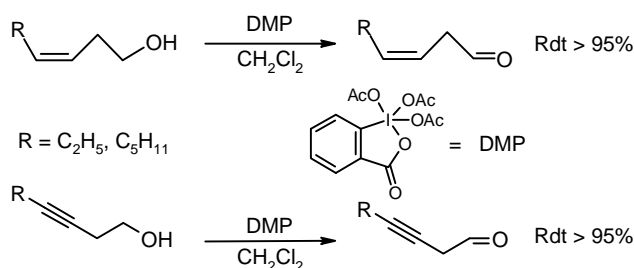
Laboratoire RéSo, UMR CNRS 6516, Faculté des Sciences de Saint Jérôme

Boîte D12 - 13397 Marseille Cedex 20

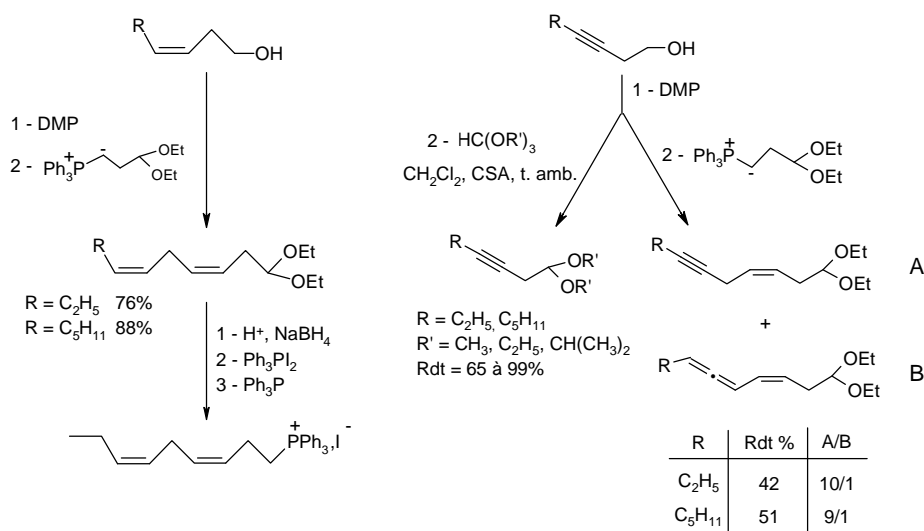
laurence.wavrin@caramail.com

Les aldéhydes homoallyliques et homopropargyliques sont des intermédiaires importants utilisés en synthèse totale : via une oléfination de type Wittig ils conduisent respectivement à des structures (Z,Z)-1,4-diéniques, caractéristiques des acides gras polyinsaturés (AGP), et à des (Z)-1,4-enynes. Les aldéhydes homo-propargyliques n'ont été cependant que très rarement décrits.¹

La voie choisie pour obtenir ces précurseurs d'AGP, tout particulièrement les n-3 et n-6 est celle de l'oxydation directe de l'alcool commercial correspondant. Le réactif utilisé est le périodinane de Dess et Martin, réactif doux et sélectif qui permet d'oxyder des substrats conduisant à des produits très sensibles.²



Nous décrivons ici les résultats concernant l'oxydation du (Z)-3-hexénol, du (Z)-3-nonénol et des alcools acétyléniques correspondants, ainsi que la réactivité des aldéhydes obtenus, en réaction de Wittig.³



Les rendements quantitatifs de l'oxydation reposent sur un traitement réactionnel neutre et anhydre que nous avons mis au point, plus rapide et plus pratique que le traitement classique.

¹ Michaud, S.; Wavrin, L.; Viala, J. *Synth. Commun.* **2002**.

² Dess, D. B.; Martin, J. C. *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4155-4156.

Dess, D. B.; Martin, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7277-7287.

³ Wavrin, L.; Viala, J. *Synthesis* **2002**, *3*, 326-330.

ETUDE D'ÉLEMENTS SUPERLOURDS

Chimie à l'échelle de l'atome

G. Ardisson, V. Barci, J. Gasparro, B. Weiss

Laboratoire de Radiochimie, Université de Nice

D. Trubert, M. Hussonnois, C. Le Naour, L. Brillard

Institut de Physique Nucléaire, Orsay

O. Constantinescu, Y. Oganessian

Flerov Institute, JINR Dubna, CEI

Les transactinides correspondent au remplissage de la sous-couche 6d. La comparaison du comportement chimique de ces éléments à celui de leurs homologues doit permettre de mettre en évidence les effets relativistes à l'origine des déviations dans la périodicité des propriétés chimiques pour ces atomes de Z élevé.

Les deux premiers éléments de cette série sont le rutherfordium Rf (Z=104) et le dubnium Db (Z=105). Ils ont été synthétisés dans l'accélérateur Van de Graaf d'Orsay par les réactions de fusion-évaporation : $^{248}\text{Cm} (^{18}\text{O}, 5n) ^{261}\text{Rf}$ et $^{248}\text{Cm} (^{19}\text{F}, 5n) ^{262}\text{Db}$. L'élément 104 devrait avoir les mêmes propriétés chimiques que Zr et Hf, tandis que le dubnium devrait être analogue à Nb et Ta.

Toutefois, les périodes de ces éléments étant très brèves: 65 s pour ^{261}Rf et 34 s pour ^{262}Db , on ne peut les caractériser directement et on identifie leurs descendants : ^{253}Es ($T_{1/2} = 20,5$ j) pour ^{261}Rf , et ^{254}Fm ($T_{1/2} = 3,24\text{h}$) pour ^{262}Db .

Les très faibles taux de production de ces transactinides, 15 atomes par heure pour Db, ont nécessité le développement d'un appareillage spécifique adapté au concept d'une chimie *atome par atome*, mettant en jeu des séparations chimiques ultra rapides.

Ce système dénommé **RACHEL** (Rapid Aqueous Chemistry apparatus for Heavy Elements) a été réalisé en collaboration avec le Laboratoire Flerov du JINR de Dubna en Russie et a été implanté auprès de l'accélérateur Tandem d'Orsay [1].

Les noyaux produits par réaction nucléaire sont transportés en 3s jusqu'au Laboratoire de chimie sous forme d'aérosols de KCl par l'intermédiaire d'un système à jet d'hélium.

Ils sont alors mis en solution (2s) dans le milieu complexant (HF / HCl) retenu pour l'étude.

La purification et l'étude en continu du comportement chimique de l'élément recherché se font en 15s grâce à un système de 3 colonnes chromatographiques en série.

La 1^{ère} colonne (Biorad AG 50WX8) retient les actinides ou lanthanides produits par réaction de transfert, la 2^e (Biorad AG MP1) fixe l'élément transactinide étudié sous forme de complexe fluoré, la 3^{ème} colonne adsorbe les descendants de l'élément étudié que l'on élue en continu.

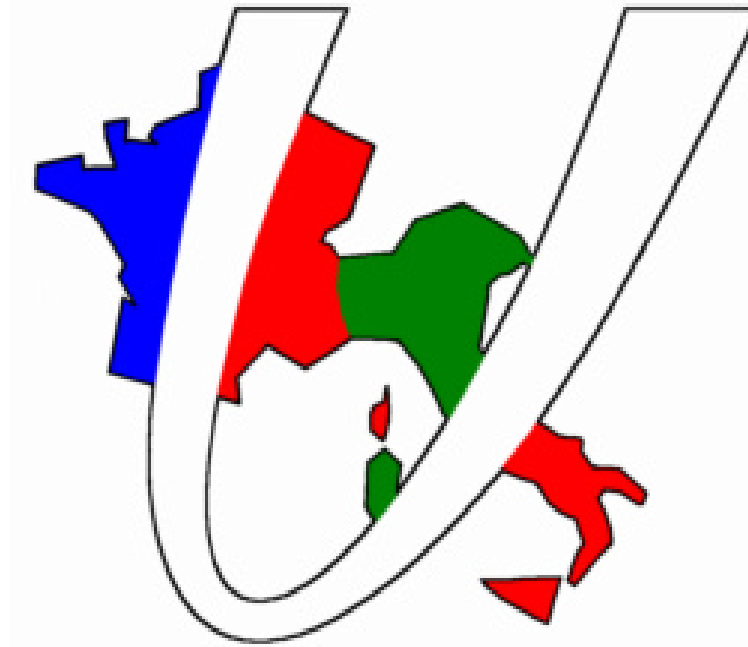
Ces 3 colonnes sont remplacées toutes les heures afin d'éviter l'élution des actinides fixés sur la colonne de tête vers la colonne de queue (perçage). Toutes les heures les produits de désintégration sont désorbés de la colonne de queue. La solution obtenue est alors évaporée à sec.

Dans le cas de l'élément 104, l'éluat est repris par l'acide éthanoïque en présence de 0,2 Bq du traceur ^{148}Gd , puis électro-pulvérisé directement sur la couche d'or d'un détecteur α à barrière de surface. Ce détecteur est positionné face à un second de même nature, ce qui permet d'obtenir une géométrie proche de 4π stéradians. La présence de ^{148}Gd permet de contrôler en permanence l'étalonnage des installations de mesure. Les spectres α ont été enregistrés pendant 3 semaines environ. Au cours de cette expérience 19 particules α attribuées à ^{253}Es ont été détectées, ce qui correspond à environ 60 atomes de ^{261}Rf isolés, si on tient compte du rapport d'embranchement, des rendements chimiques et de l'angle solide de détection.

Ces expériences ont confirmé l'aptitude du rutherfordium à former, en milieu HF 0,2M, des complexes $[\text{Rf}_6]^{2-}$ comme ses homologues Zr et Hf. Son coefficient de distribution en milieu mixte HF / HCl a pu être mesuré en fonction de la concentration en HCl.

Lors de l'étude de l'élément 105 le résidu de l'évaporation des éluats des colonnes de queue est repris en milieu HCl à 4,5 mol.L⁻¹ et évaporé directement sur une feuille de platine. *Deux atomes* ont pu être attribués sans ambiguïté à l'isotope ^{254}Fm au bout de 13 heures d'irradiation.

[1] Trubert D., Hussonnois M., Brillard L., Barci V., Ardisson G., Szegłowski Z., Constantinescu O., *Radiochim. Acta* 69, (1995), 149-156.



**L'Université franco-italienne : un outil
pour développer les collaborations
scientifiques et académiques.**

Professeur Michel DUCLOT
Secrétaire Général / Segretario Generale

Université Franco-Italienne



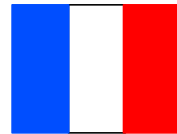
Università Italo-Francese

UNION EUROPEENNE
300 M d'habitants
9 M d'étudiants
SOCRATES



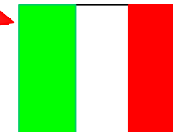
Axe franco-allemand
150 M d'habitants
4,5 M d'étudiants

Université franco-allemande



AXE LATIN
120 M d'habitants
3,5 M d'étudiants

Université franco-italienne



- affirmer la composante "latine" dans l'Union Européenne multiculturelle.
- "lieu" de rassemblement pluri et transdisciplinaire (sciences exactes, humaines et sociales). Assurer l'équilibre entre les disciplines.
- maintenir et renforcer l'existant. Exemples :
 - Paris / Florence -Pise -Bologne.
 - Rhône-Alpes / Piémont et Lombardie.
- aspect "virtuel" => nouvelles technologies de la communication
- valoriser les formations bilingues.
- trouver des financements complémentaires (entreprises, collectivités territoriales, Union Européenne, etc.)



- Création :

- * **Juridique : 6 octobre 1998 "Sommet de Florence"**
- * **Installation du Conseil scientifique : 29 janvier 2001 "Sommet de Turin".**

- Structure :

Structure "sans mur", moteur d'un réseau universitaire

- * **l'enseignement supérieur (formation initiale et continue),**
- * **la recherche.**

- Implantation :

- * **Sièges à Grenoble en France et Turin en Italie.**
- * **Sur l'ensemble des deux pays.**



- Objectifs :

S'inscrire à la fois :

- * dans un processus global de construction d'une
"Europe de la connaissance",**
- * l'harmonisation des systèmes universitaires (3, 5, 8)**

par :

- * cursus intégrés, diplômes communs, doubles diplômes,**
- * filières bilingues,**
- * thèses en cotutelles et mise en place d'Écoles doctorales,**
- * mobilité : étudiants, jeunes chercheurs, enseignants, administratifs.**
- * mise en place d'une politique "internationale" pour l'UFI.**



- Conseil scientifique :

France	Italie
<p>Experts :</p> <ul style="list-style-type: none"> - Maurice AYMARD, Histoire, Paris - Pierre BERNHARD, Math. Appliquées, Nice - Christian AMATORE, Chimie, Paris - François MAUGUIERE, Neurologue, Lyon - Paul TAPPONNIER, Physique du Globe, Paris <p>MAE :</p> <p>Elisabeth BETON-DELEGUE</p> <p>MEN/MR :</p> <p>Jean-François MELA</p>	<p>Esperti :</p> <ul style="list-style-type: none"> - Claudio CHIUDERI Astronomia, Firenze - Gennaro MARINO Biochimica, Napoli - Paolo MAZZOLDI Fisica, Padova - Gian Savino PENE VIDARI Giurisprudenza, Torino - Salvatore MONACO Ingegneria, Roma <p>MAE :</p> <p>Francesco ALOISI DE LARDEREL</p> <p>MURST :</p> <p>Antonello MASIA</p>

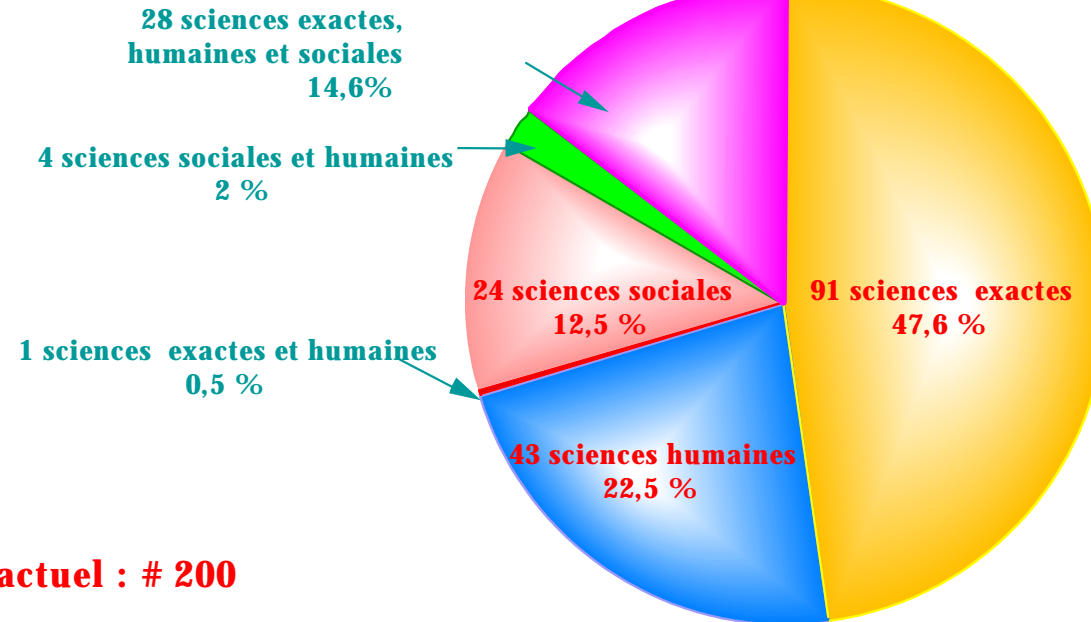
Président : Salvatore Monaco

Vice-Président : François Mauguère



LES COLLABORATIONS EXISTANTES

● Accords inter-universitaires franco-italiens, disciplines concernées :



● Doubles diplômes universitaires : # 20 + 11

● Accords entre grands organismes de recherche ou R & D : 16

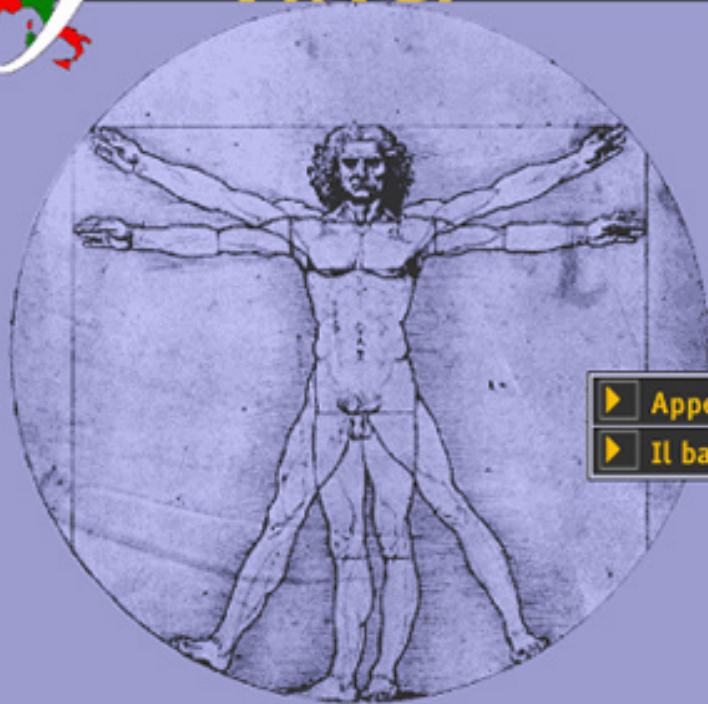
- 10 grands organismes italiens (CNR, ENEA, INFN, ANPA, APRE, ASI, ENIRicerche, ICRAM, AGIP, Piaggio)
- 11 grands organismes français (CNRS, ADEME, ANRT, ANVAR, CEA, CNES, IFP, IFREMER, IFRTTP, INRIA, INSERM)

Le programme “Vinci 2001”



VINCI

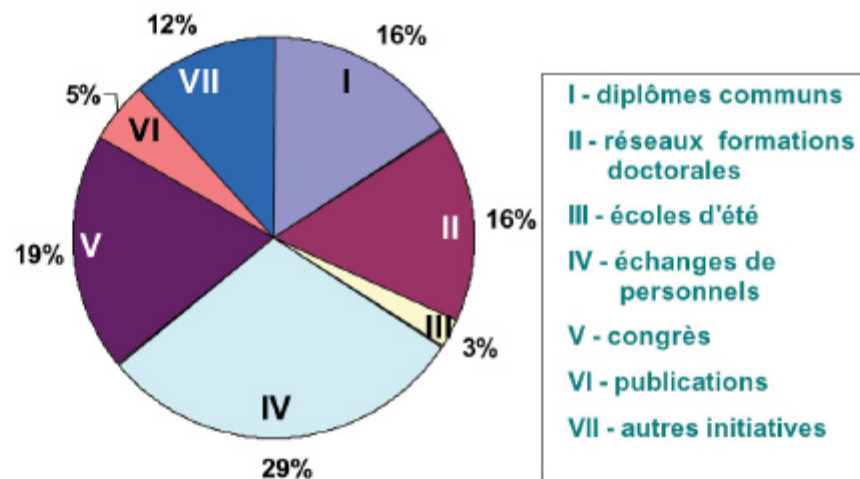
in collaborazione
con **CINECA**



- ▶ Appel a projets de l'UFI
- ▶ Il bando dell'UIF



Répartition des projets Vinci 2001 par chapitre

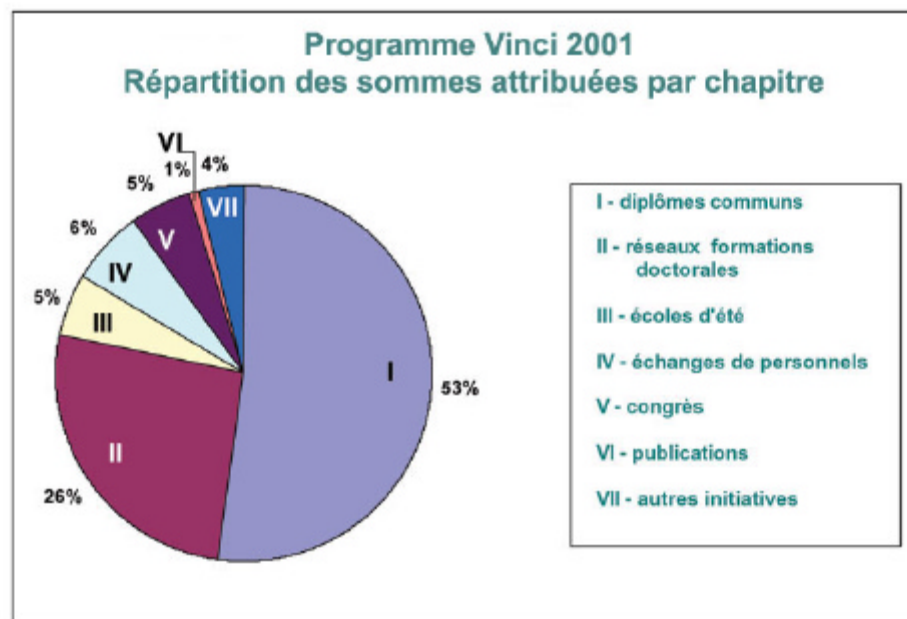


Chapitre	Nom	%	Total
I	diplômes communs	15,8	19
II	réseaux formations doctorales	15,8	19
III	écoles européennes d'été	2,5	3
IV	échanges de personnels	30,0	36
V	congrès	19,2	23
VI	publications	5,0	6
VII	autres initiatives	11,7	14
TOTAL		100	120

Nombre d'établissements concernées : **108**

France : **66**

Italie : **42**



Chapitre	Nom	nbre de projets déposés	nbre de projets financés	Sommes attribuées en €	Somme attribuée en %
I	diplômes communs	19	12	149 000,00	52,2
II	réseaux formations doctorales	19	11	75 000,00	26,2
III	écoles européennes d'été	3	3	15 000,00	5,2
IV	échanges de personnels	36	8	18 000,00	6,4
V	congrès	23	4	15 000,00	5,2
VI	publications	6	1	3 000,00	1,0
VII	autres initiatives	14	2	11 000,00	3,8
	TOTAL	120	41	286 000,00	100



Le programme “Vinci 2002”

Les priorités :

Chapitre I :

Diplômes et cursus communs (niveau bac +3 et bac + 5).

- ECTS.
- jury communs.
- aspect “professionnalisant” (stages en entreprise).
- respecter un certain équilibre (nombre d’inscrits, temps passé dans l’autre pays).
- enseignement à distance (“e-learning”).
- formation continue.
- possibilité d’associer des pays du pourtour méditerranéen ou d’Amérique latine.



Chapitre II :

Les écoles doctorales communes et les thèses en cotutelle:

- “école“ ou “collège“ binational.
- périodes communes de formations et de recherche.
- rechercher la complémentarité entre les établissements.
- centres d 'excellence.
- séjours équilibrés entre les deux pays (en nombre de participants et en temps).

Chapitre III :

Les écoles d 'été.

Chapitre IV :

Nouvelles initiatives.



Autres actions :

1 - Les bourses d 'accompagnement pour les thèses en cotutelle gérées par l 'UFI :

- 25 par an pour chacun des deux pays.**
- # 5100 euro pour les trois années.**
- en 2002 date butoir : 31 mai.**

Les adresses Internet :

- Pour l'Italie :

appel à propositions :

http://www.miur.it/universita/cooperazione_internazionale/finanziamenti/progbilaterali.htm

- Pour la France :

actualités du site : <http://www.recherche.gouv.fr/actu>

appel à propositions : <http://www.recherche.gouv.fr/appel>

page d'accueil Direction de la Recherche : <http://www.recherche.gouv.fr/recherche/>

page internationale : <http://www.recherche.gouv.fr/recherche/internat>



2 - Le programme “Galileo” :

- **Programme d’Actions Intégrées (PAI) franco-italien (géré par “Egide” en France, le MIUR en Italie)**
- **Accompagnement pour financer le “surcoût international” des projets de recherche spécifiques : environnement, qualité de la vie, biens culturels.**
- **Dates butoir pour les projets 2003 :**
 - 2 mai 2002 pour la 1^{ère} année**
 - 2 septembre 2002 pour la 2^{ème} année**

Les adresses Internet :

- **Pour la France :**

actualités du site : <http://www.egide.asso.fr>

appel à propositions : <http://www.egide.asso.fr/fr/programmes/pai/appels/galilee.html>

- **Pour l’Italie :**

appel à propositions : <http://www.crui.it/programmi.html>



Les adresses utiles :

Secrétariat Général de l'UFI

à Grenoble	à Turin
<p data-bbox="703 512 943 539">Adresse postale :</p> <p data-bbox="577 549 1061 616">Université franco-italienne - BP 25 F – 38040 G RENOBLE Cedex 9</p> <p data-bbox="656 627 987 654">Adresse géographique :</p> <p data-bbox="656 663 987 691">6, rue du Tour de l'Eau</p> <p data-bbox="600 700 1043 727">F - 38400 Saint Martin d'Hères</p> <p data-bbox="640 737 1003 764">Tél. : +33/(0)4 38 37 46 35</p> <p data-bbox="640 774 994 801">Fax :+33/(0)4 38 37 46 39</p> <p data-bbox="689 855 954 882">Secrétaire Général</p> <p data-bbox="656 892 987 919">Prof. Michel DUCLOT</p> <p data-bbox="613 928 1030 956">Michel.Duclot@lepmi.inpg.fr</p> <p data-bbox="741 1010 902 1037">Assistante :</p> <p data-bbox="633 1046 1010 1074">Mme Loredana TRUONG</p> <p data-bbox="568 1083 1075 1110">loredana.truong@upmf-grenoble.fr</p> <p data-bbox="730 1165 913 1192">Webmaster :</p> <p data-bbox="685 1201 958 1228">Mlle Isabelle RIOU</p> <p data-bbox="515 1238 1128 1265">webmaster@universite-franco-italienne.org</p>	<p data-bbox="1384 512 1514 539">Adresse :</p> <p data-bbox="1227 549 1675 616">Università degli Studi di Torino Via Bogino, 9</p> <p data-bbox="1317 627 1585 654">I - 10124 TORINO</p> <p data-bbox="1290 663 1612 691">Tél : +39/011 670 2957</p> <p data-bbox="1290 700 1612 727">Fax : +39/011 670 2453</p> <p data-bbox="1261 855 1641 882">Secrétaire Général Adjoint</p> <p data-bbox="1240 892 1662 919">Prof. Alfio MASTROPAOLO</p> <p data-bbox="1308 928 1594 956">mastro@cisi.unito.it</p> <p data-bbox="1368 1010 1529 1037">Assistante :</p> <p data-bbox="1290 1046 1608 1074">Dott.ssa Lucia SALTO</p> <p data-bbox="1285 1083 1612 1110">salto@rettorato.unito.it</p>

Université Franco-Italienne



Università Italo-Francese

Quelques sites "Internet" :

UFI :

www.universite-franco-italienne.org ou www.universita-italo-francese.org

Ministero dell'Istruzione, dell'Università e della Ricerca (MIUR) :

www.miur.it

Ministero Affari Esteri (MAE) :

www.esteri.it

Ministère de l'Education Nationale (MEN) :

www.education.gouv.fr

Ministère de la Recherche :

www.recherche.gouv.fr

Ministère des Affaires Etrangères (MAE) :

www.diplomatie.gouv.fr

Ambassade de France en Italie :

www.france-italia.it/fr/reseau/

Conferenza dei Rettori delle Università Italiane (CRUI) :

www.cru.it

Conférence des Présidents d'Université (CPU) :

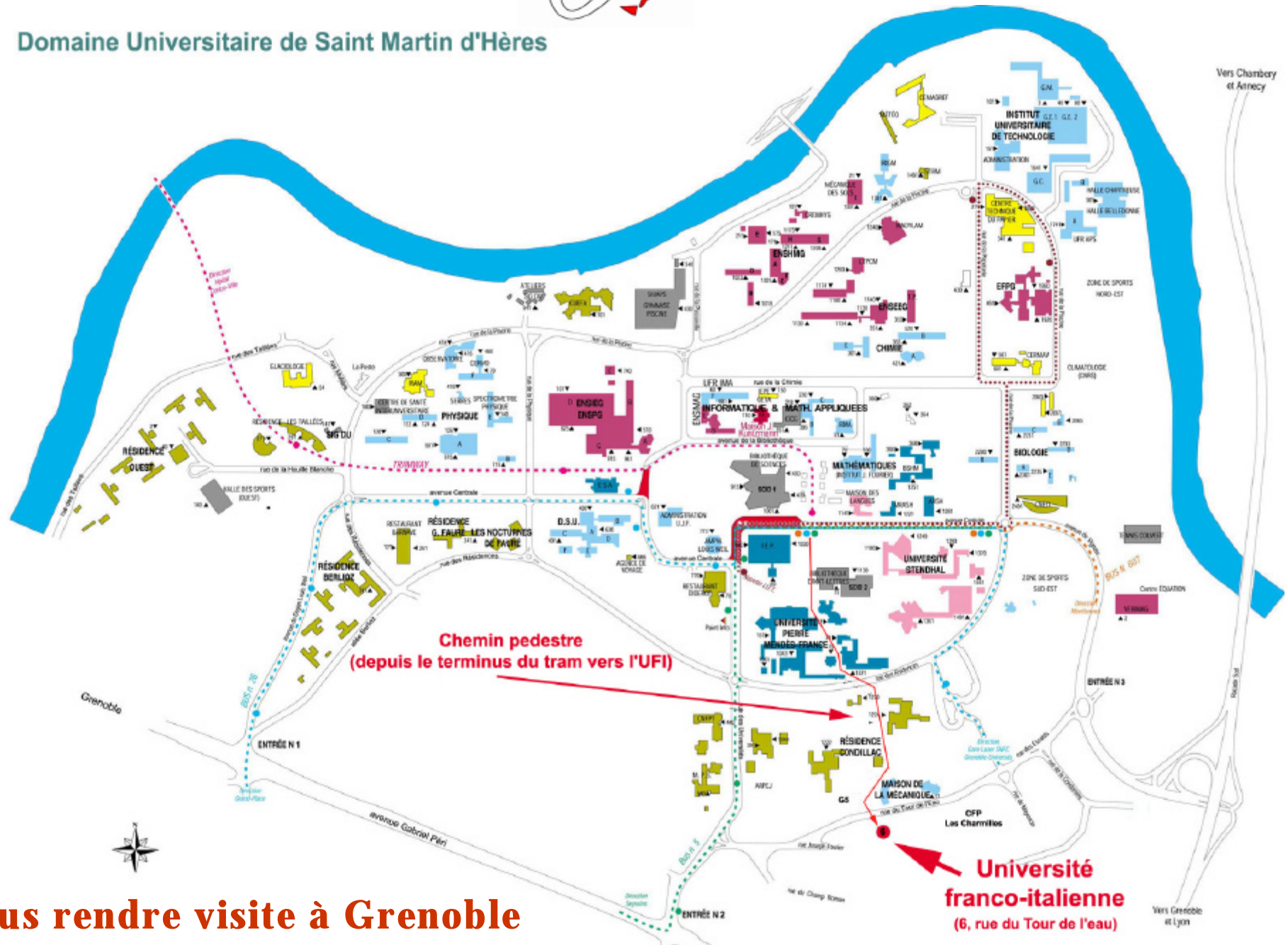
www.cpu.fr

Egide :

www.egide.asso.fr



Domaine Universitaire de Saint Martin d'Hères



Chemin pedestre
(depuis le terminus du tram vers l'UF1)

Université
franco-italienne
(6, rue du Tour de l'eau)

Nous rendre visite à Grenoble





Nous rendre visite à Torino :



Université Franco-Italienne



Università Italo-Francese



Grenoble



Torino



Université de
Nice-Sophia Antipolis



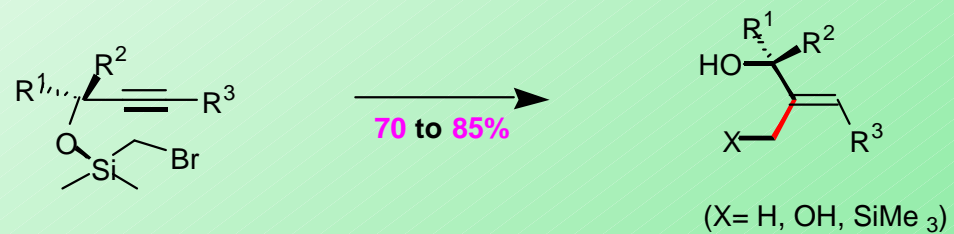
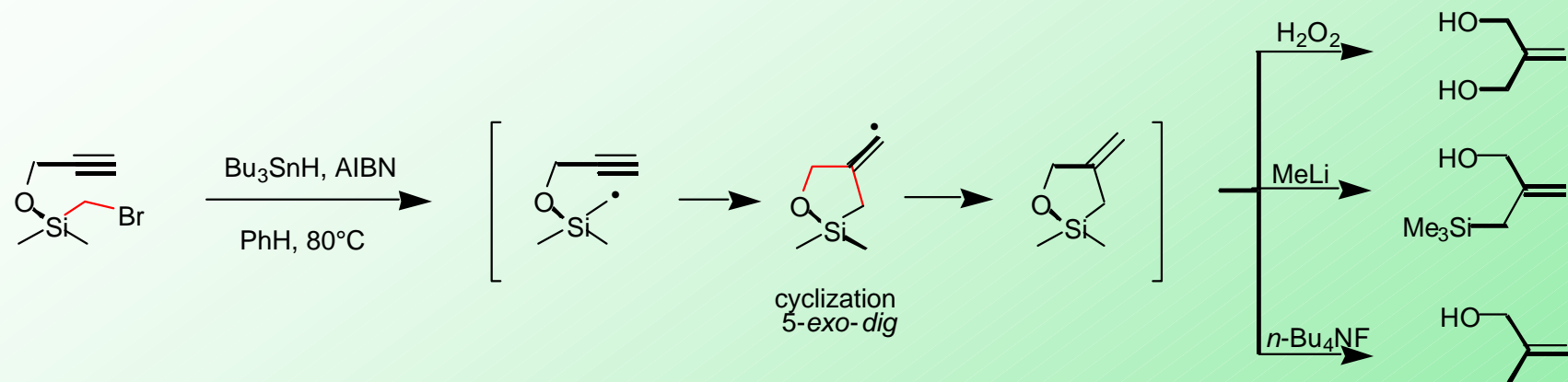
Journées Franco-Italiennes de Chimie

POLYCYCLIZATION REACTION CASCADES AND ASYMMETRIC
PROCESSES IN RADICAL CHEMISTRY

Max Malacria
Université Pierre et Marie Curie

April 18-19, 2002

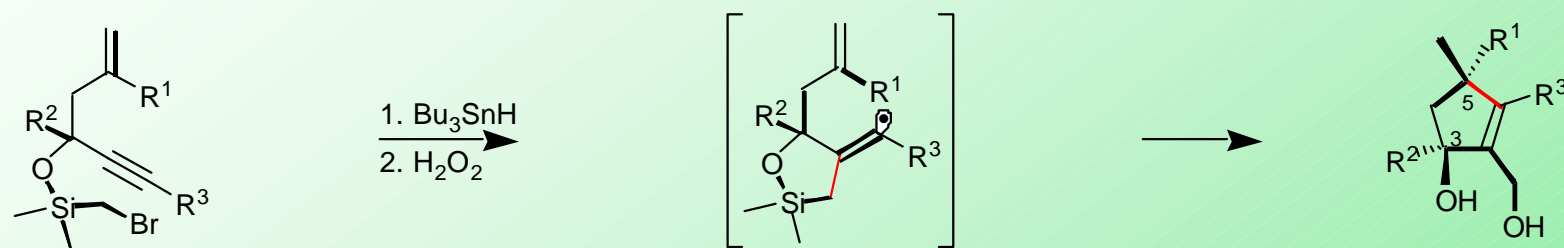
RADICAL CYCLIZATION OF BROMOMETHYLDIMETHYLSILYL PROPARGYL ETHERS



Journet, M.; Malacria, M. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 3085-3093

Review : Fensterbank, L.; Malacria, M.; Sieburth, S. M. *Synthesis* **1997**, 813-854

A DIASTEREOSELECTIVE RADICAL CYCLIZATION

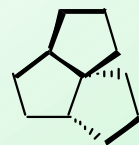


R¹, R², R³ = H, alkyl, alkyl-FG ...

60 to 90 %

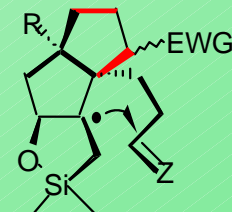
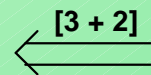
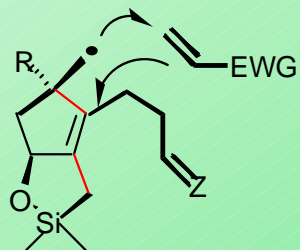
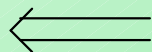
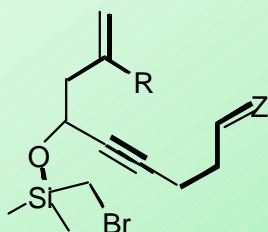
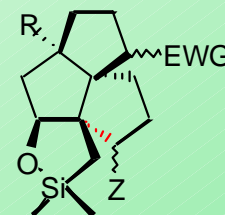
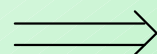
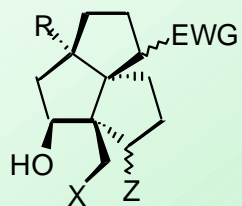
Journet, M.; Malacria, M. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 3085-3093

PROPOSED STEREOSELECTIVE ACCESS TO ANGULAR TRIQUINANES
IN A ONE-POT REACTION FROM AN ACYCLIC SUBSTRATE

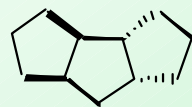


Angular triquinane skeleton

Z = Radical terminator
X = OH, H, SiMe₃

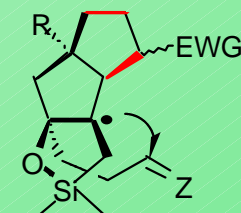
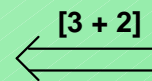
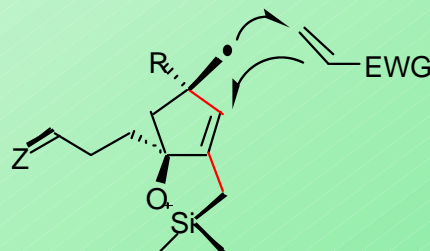
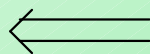
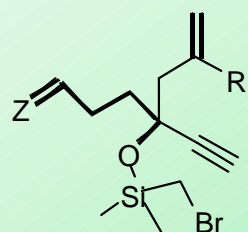
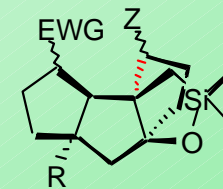
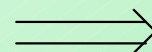
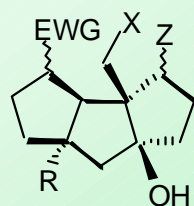


**PROPOSED STEREOSELECTIVE ACCESS TO LINEAR TRIQUINANES
IN A ONE-POT REACTION FROM AN ACYCLIC SUBSTRATE**



Linear triquinane skeleton
(*cis-anti-cis*)

Z = Radical terminator
X = OH, H, SiMe₃



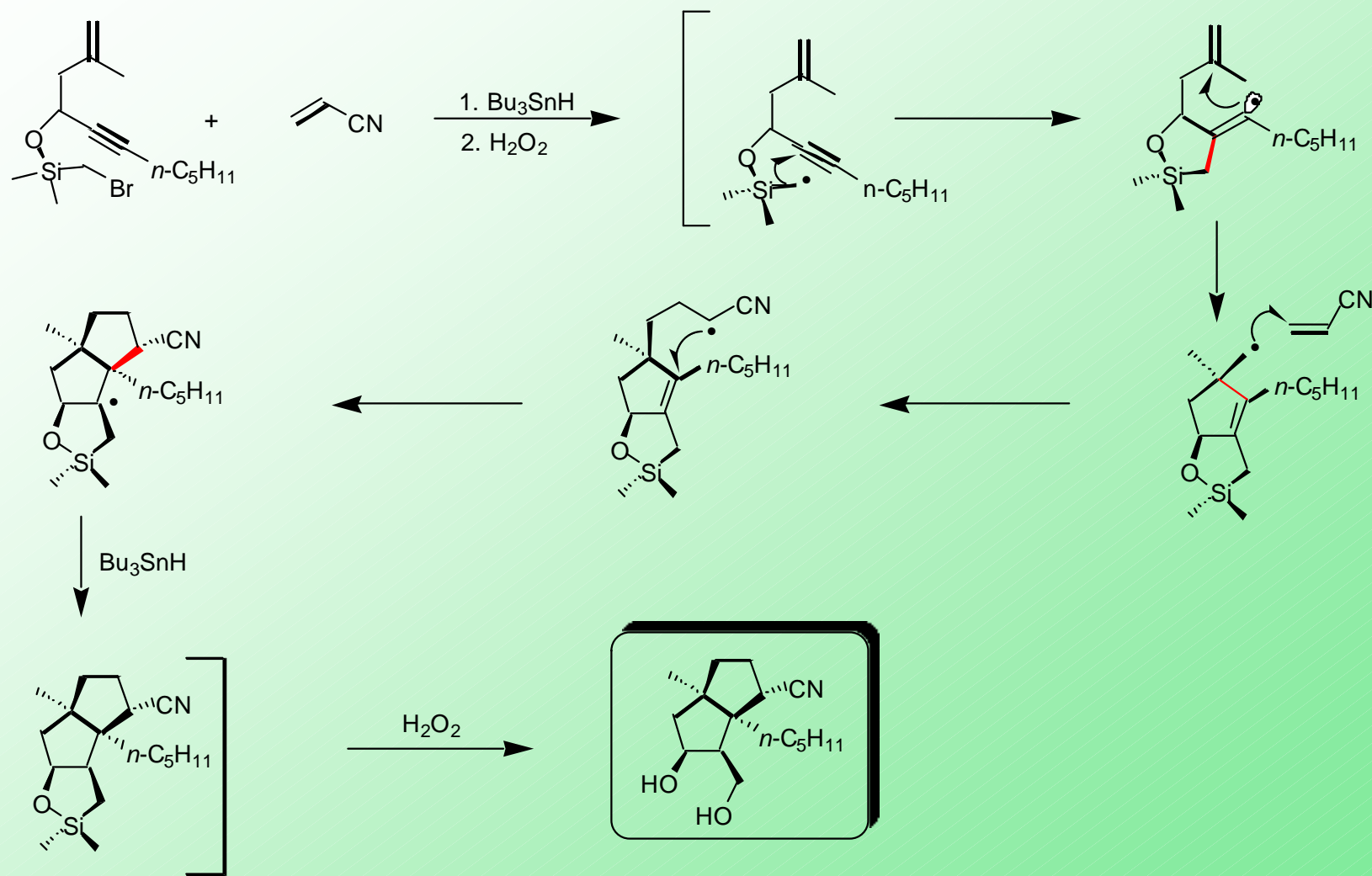
STEREOSELECTIVE SYNTHESIS OF A FUNCTIONALIZED DIQUINANE FRAMEWORK FROM AN ACYCLIC SUBSTRATE



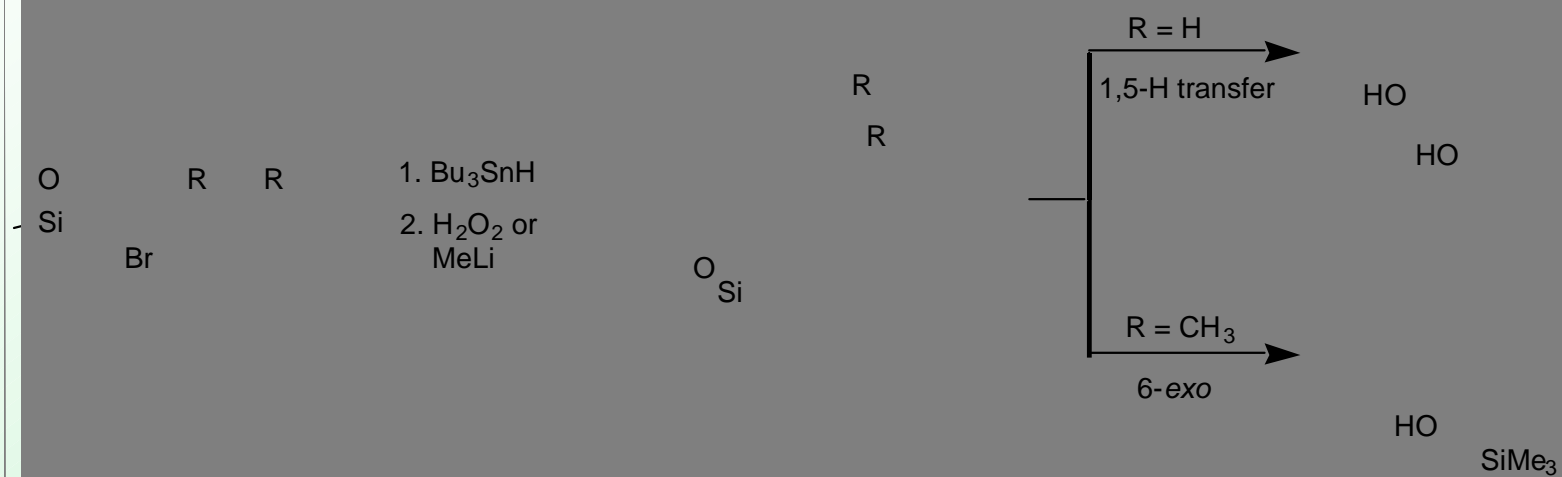
FORMATION OF :

- 4 carbon-carbon bonds
- 2 contiguous quaternary centers
- 4 stereogenic centers

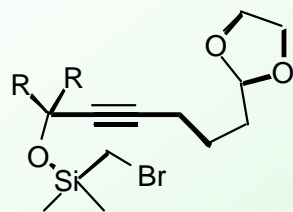
INTERMEDIATES IN THE CASCADE OF RADICAL CYCLIZATIONS



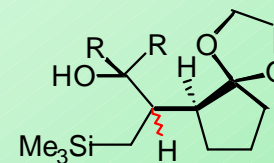
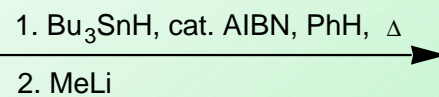
MAJOR DRAWBACKS : 1,5-HYDROGEN TRANSFER OR 6- EXO CYCLIZATION



1,5-HYDROGEN TRANSFER

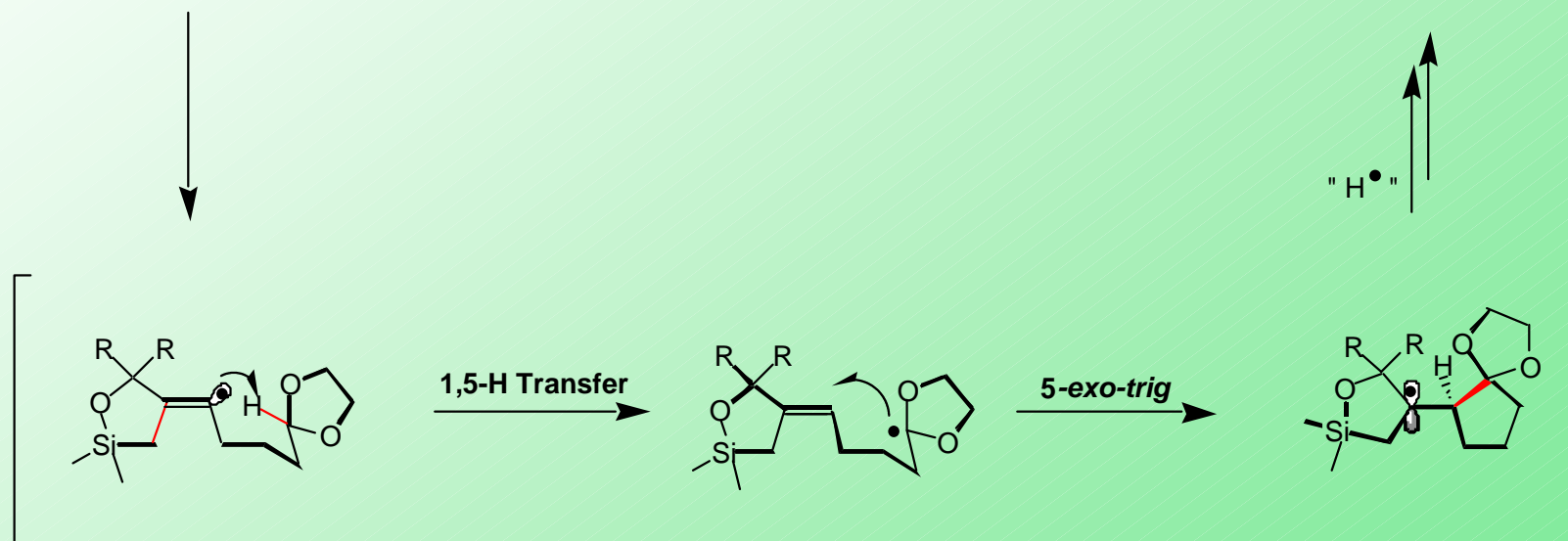


R = H, Me

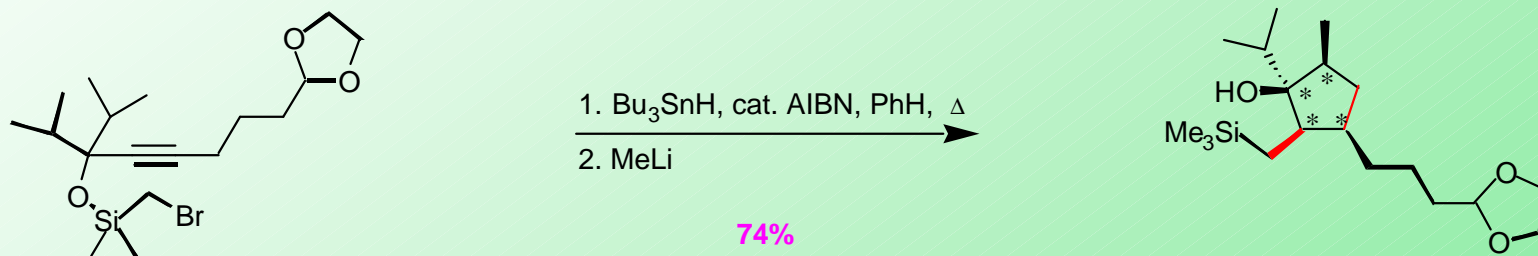


Yields = 71 - 92 %

d.e. = 40 - 96 %

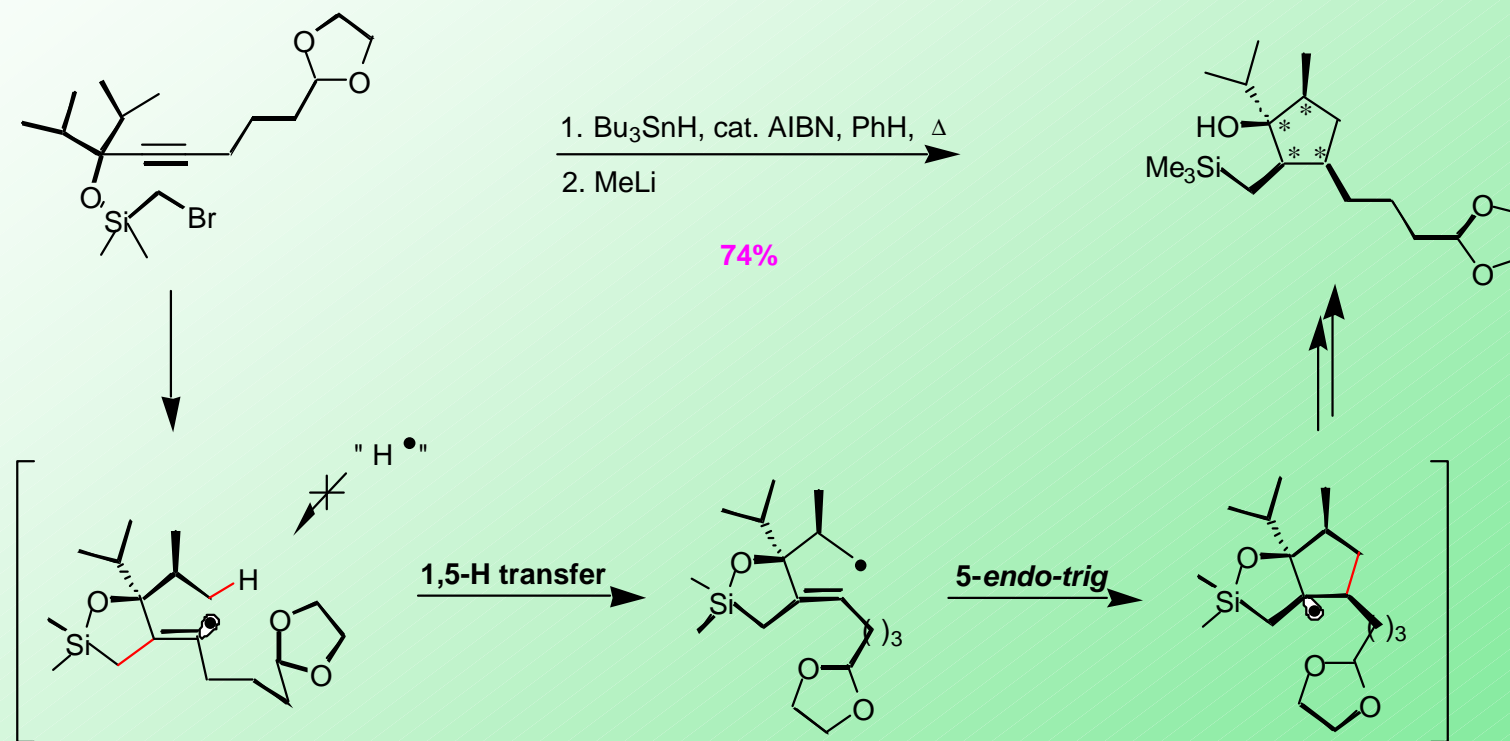


5-ENDO-TRIGRADICAL CYCLIZATION



Bogen, S.; Malacria, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3992-3993.

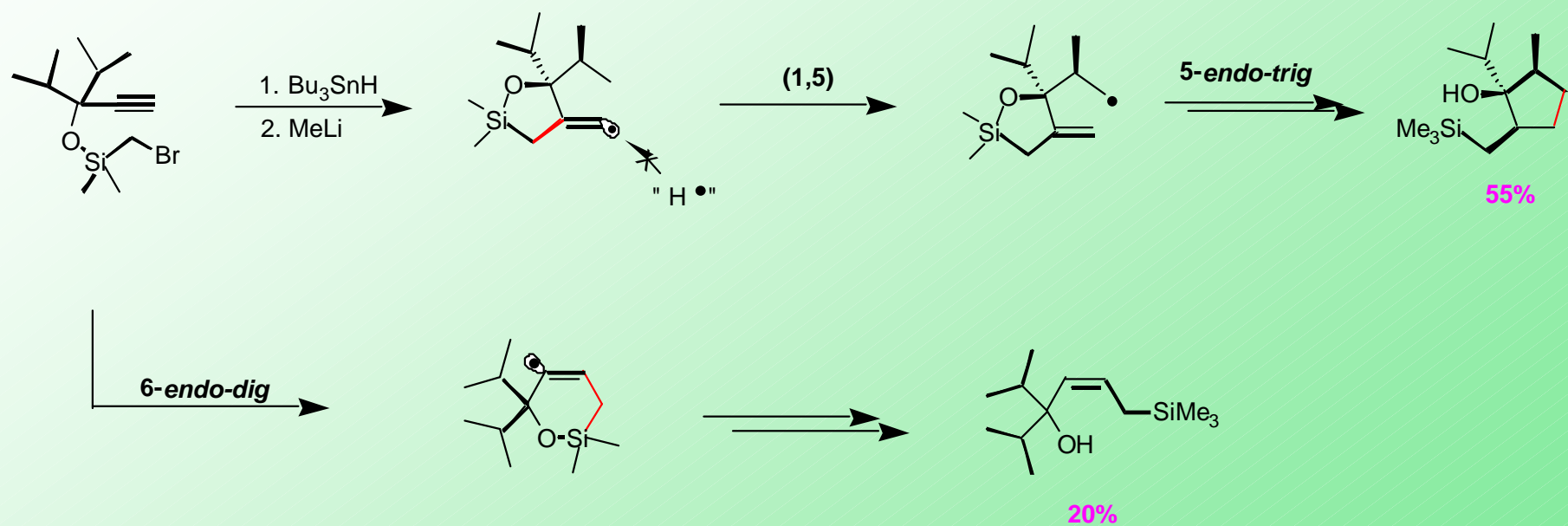
5-ENDO-TRIG RADICAL CYCLIZATION
CHEMO- AND DIASTEREOSELECTIVE 1,5-HYDROGEN TRANSFER



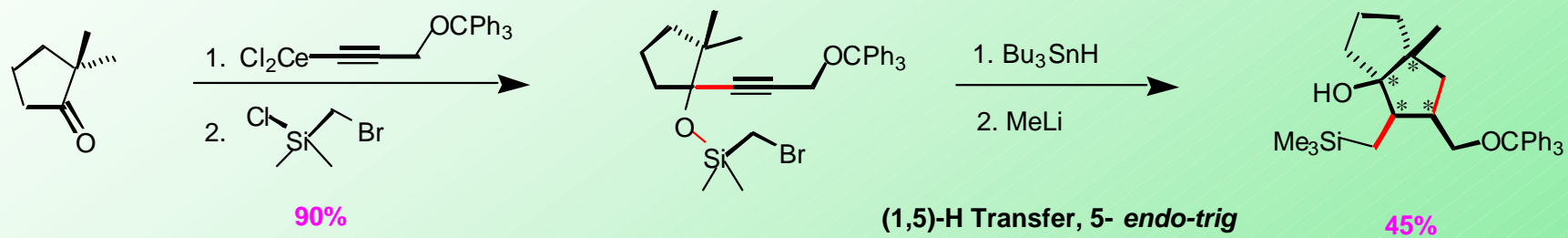
Bogen, S.; Malacria, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3992-3993.

MONOSUBSTITUTED ALKYNE

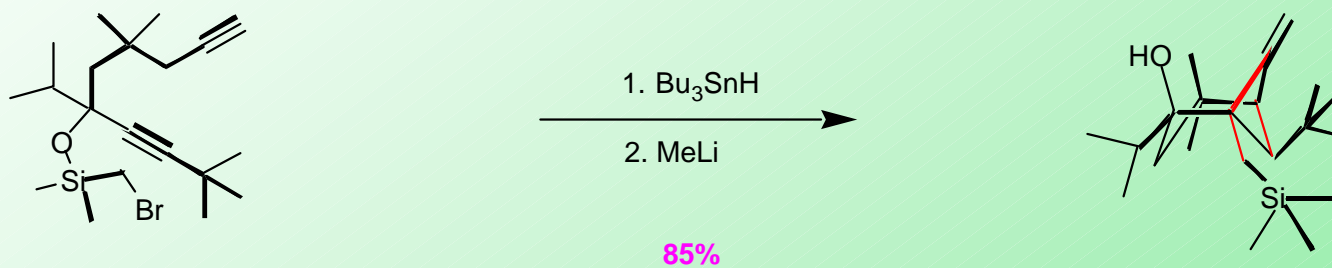
THE INFLUENCE OF THE TRANSITION STATE GEOMETRY



EMPLOYING A CYCLIC PRECURSOR

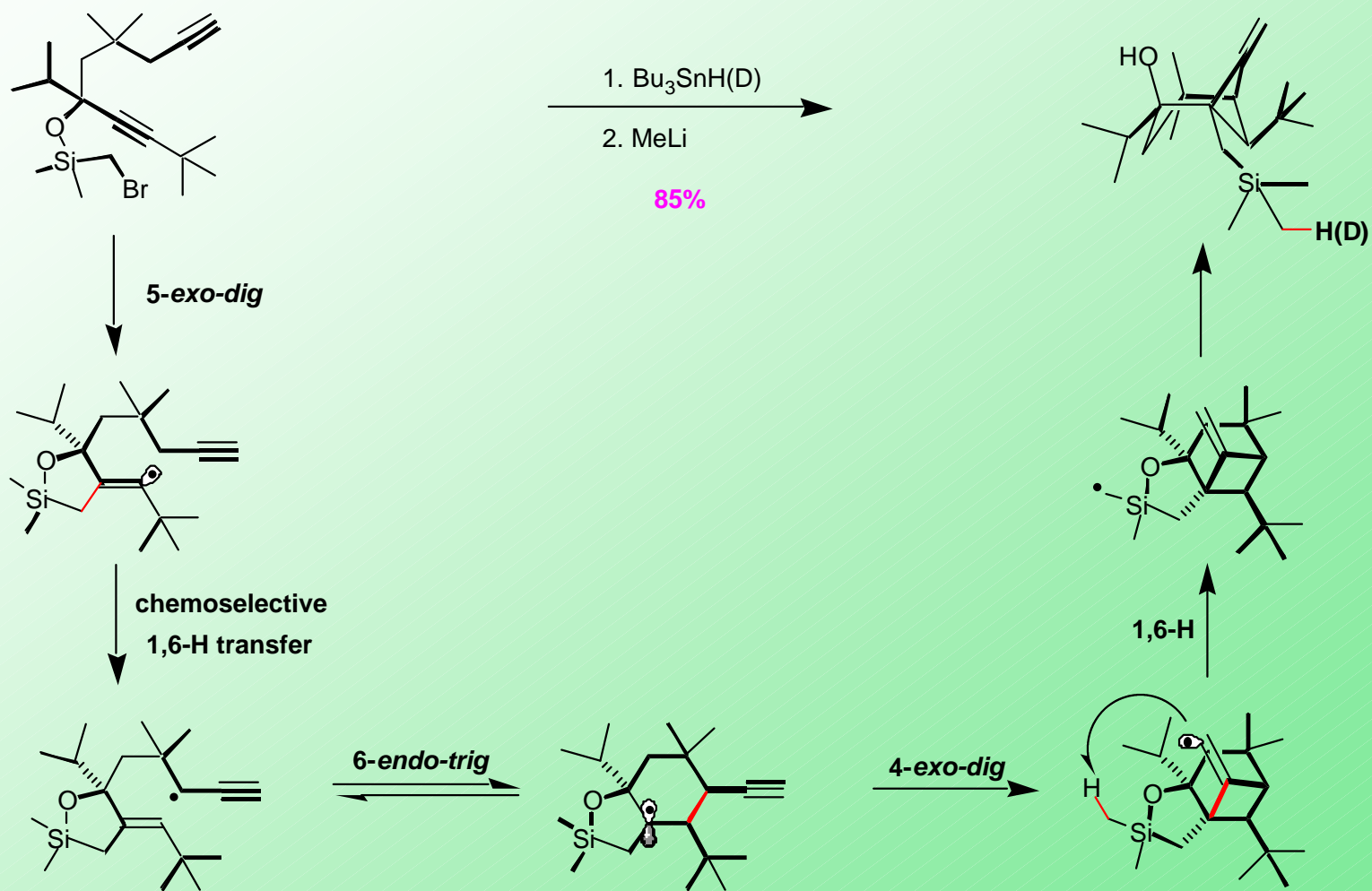


RADICAL CYCLIZATIONS CASCADE LEADING TO BICYCLO [3.1.1]HEPTANES

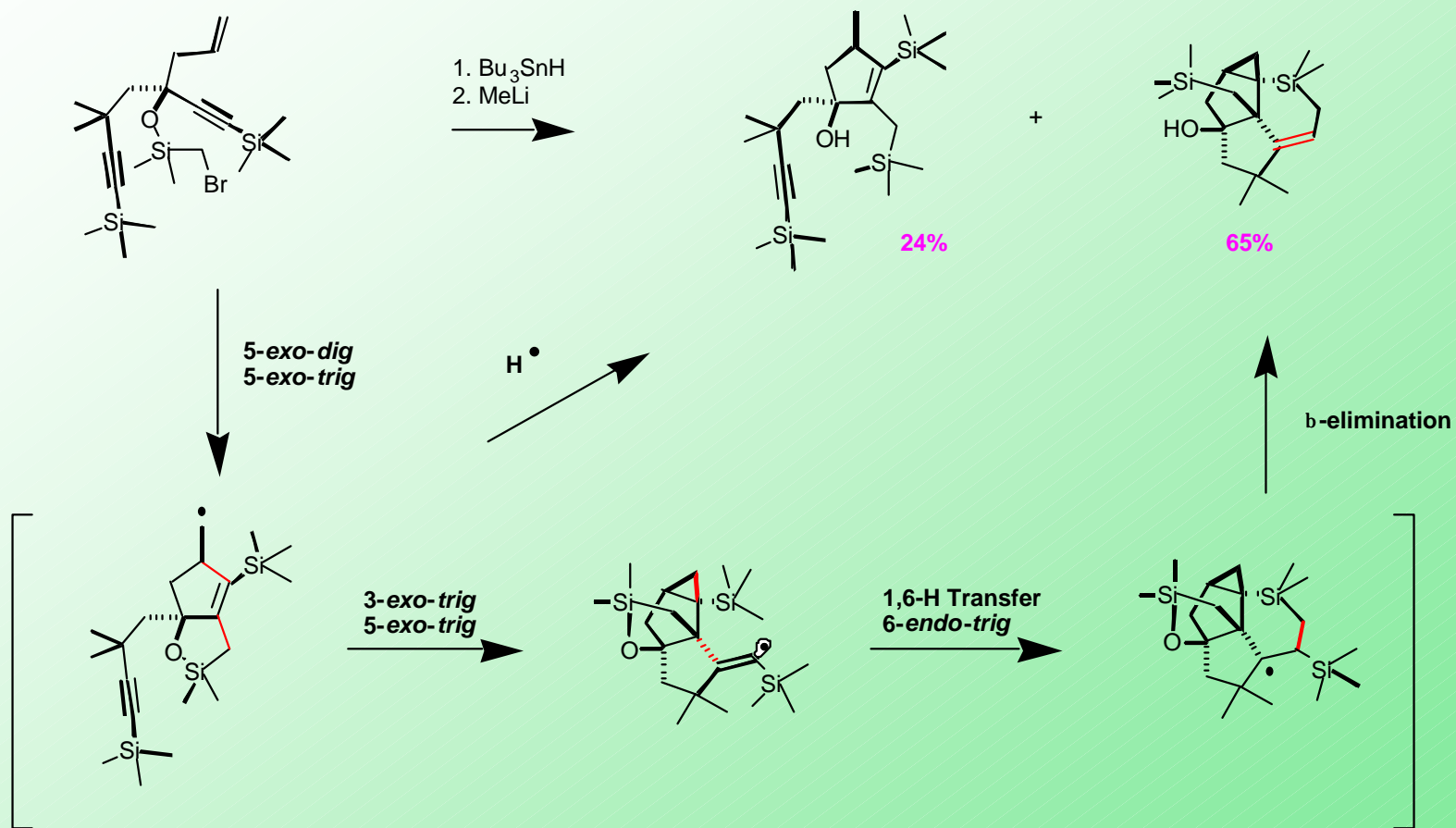


Bogen, S.; Fensterbank, L.; Malacria, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5037-5038.

RADICAL CYCLIZATIONS CASCADE LEADING TO BICYCLO[3.1.1]HEPTANES

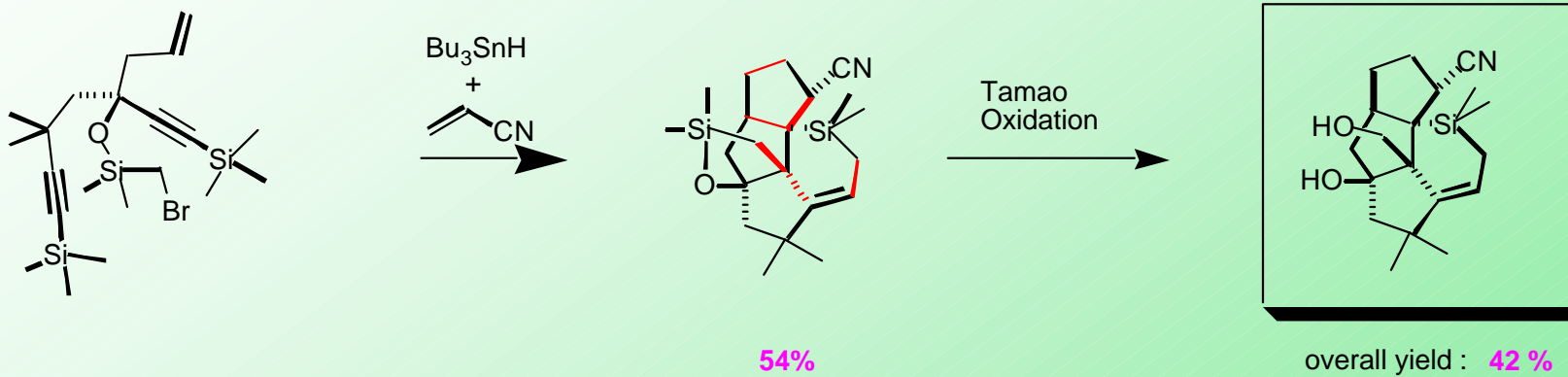


TOWARDS A NEW GENERATION OF RADICAL CASCADES



Devin, P.; Fensterbank, L.; Malacria, M. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 6764-6765

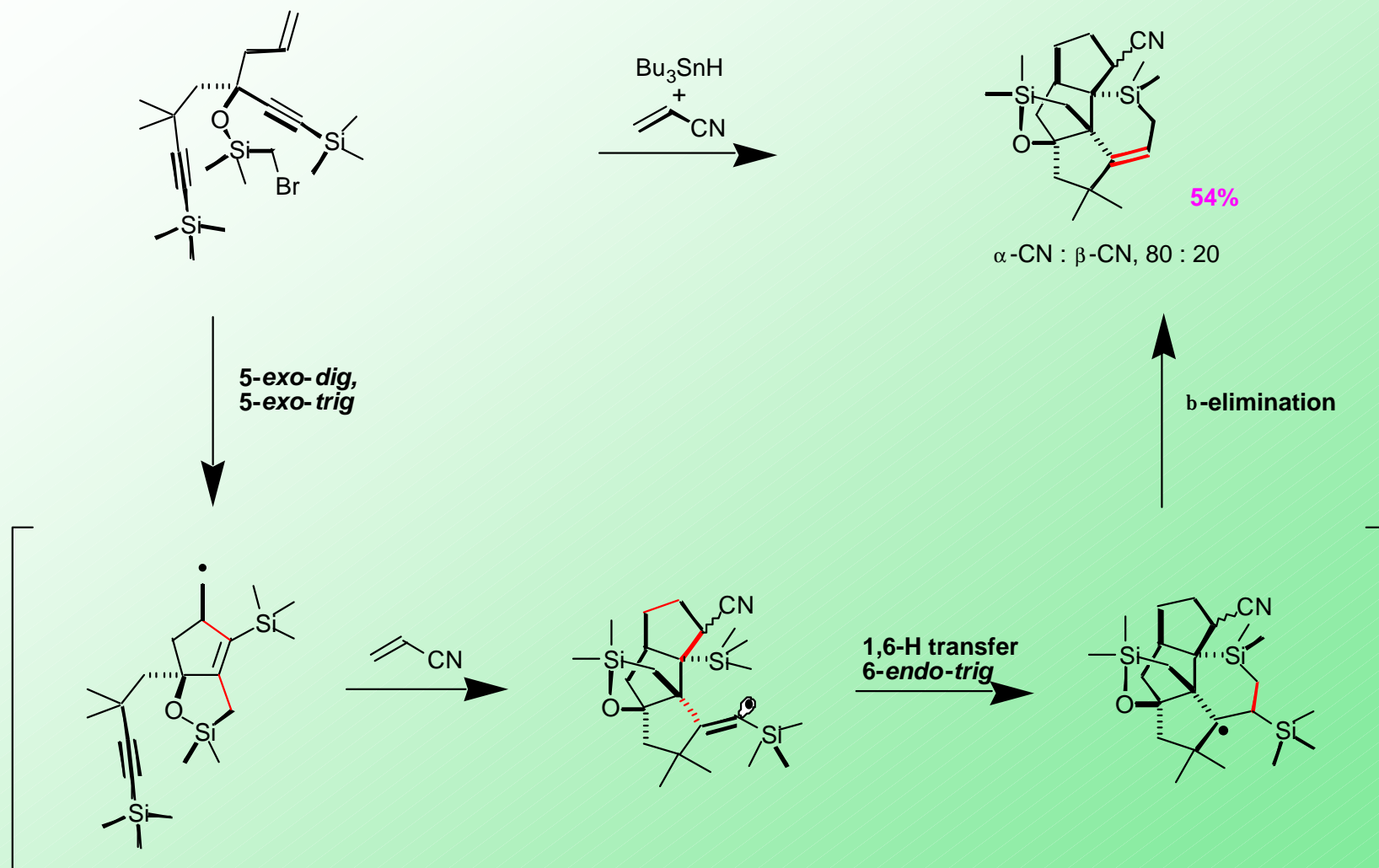
A NEW ACCESS TO LINEAR TRIQUINANES



Formation of :

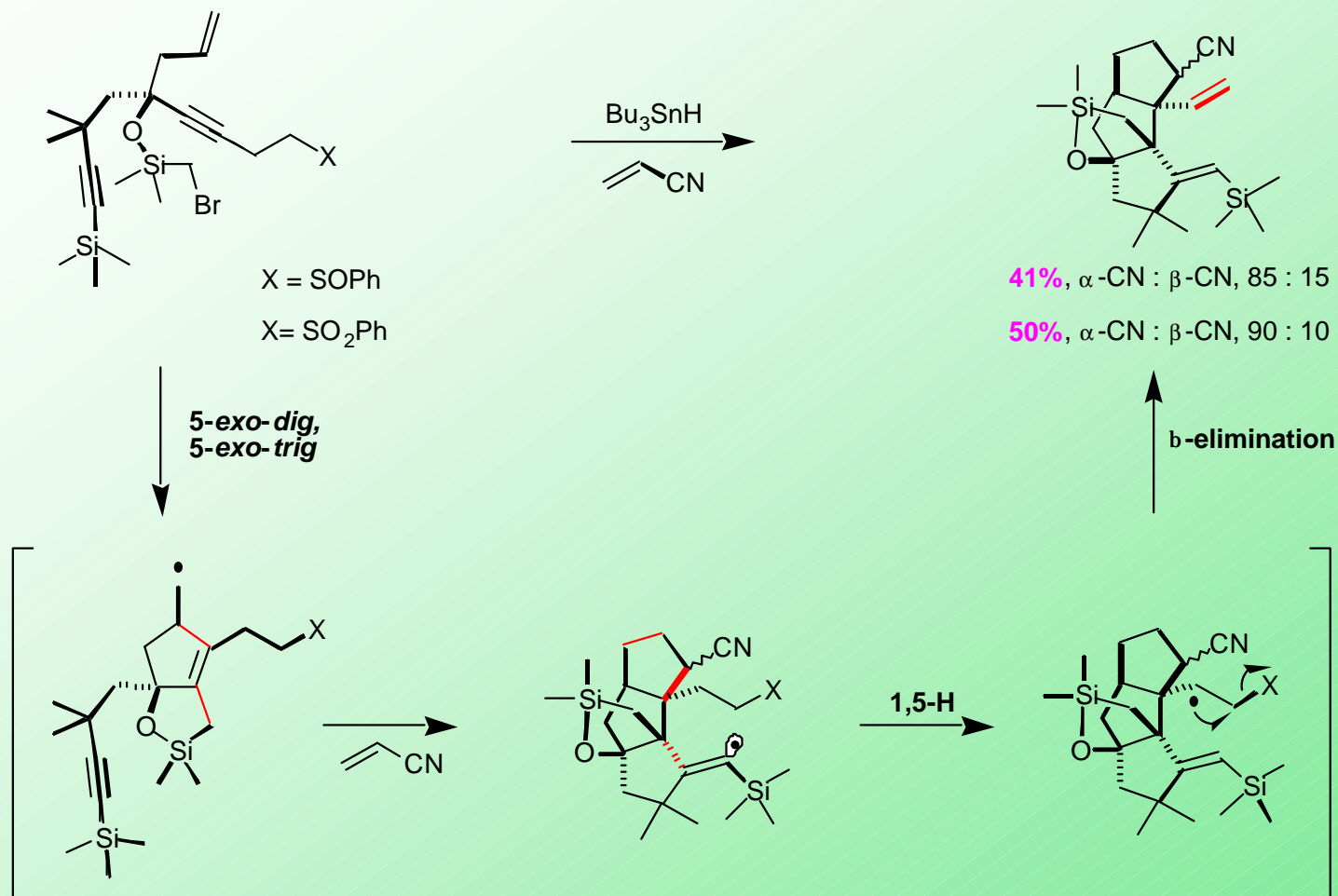
- 6 carbon-carbon bonds
- 3 contiguous quaternary centers
- 4 stereogenic centers

AN ELEVEN-STEP PROCESS LEADING TO LINEAR TRIQUINANES



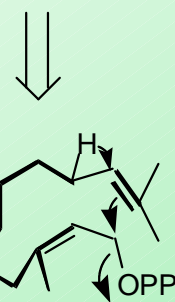
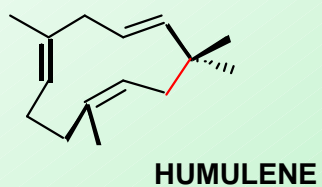
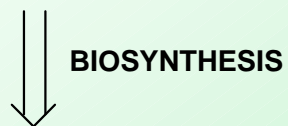
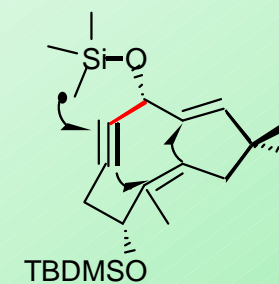
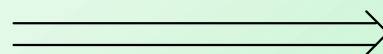
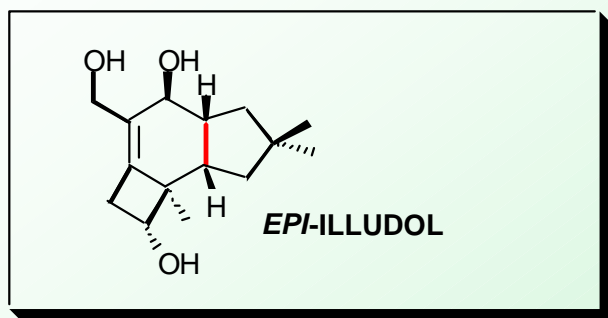
Devin, P.; Fensterbank, L.; Malacria, M. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 6764-6765

APPLICATION OF THE 1,5-HYDROGEN TRANSFER

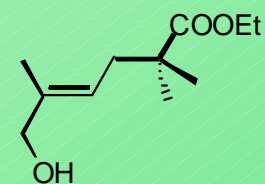
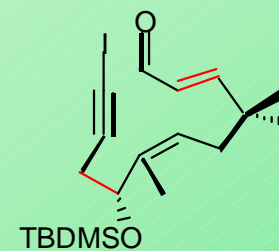


Devin, P.; Fensterbank, L.; Malacria, M. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 6764-6765

A BIOMIMETIC TRANSANNULAR RADICAL CYCLIZATIONS STRATEGY TO *EPHILLUDOL*

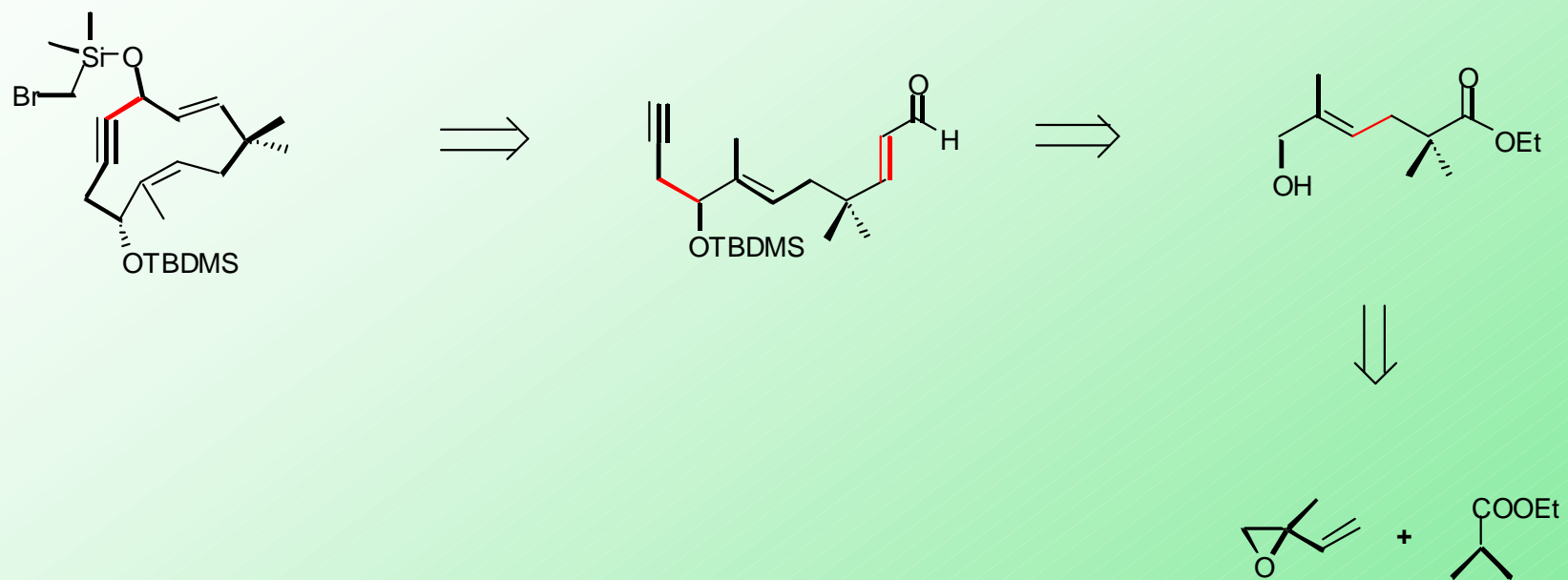


Farnesyl-pyrophosphate

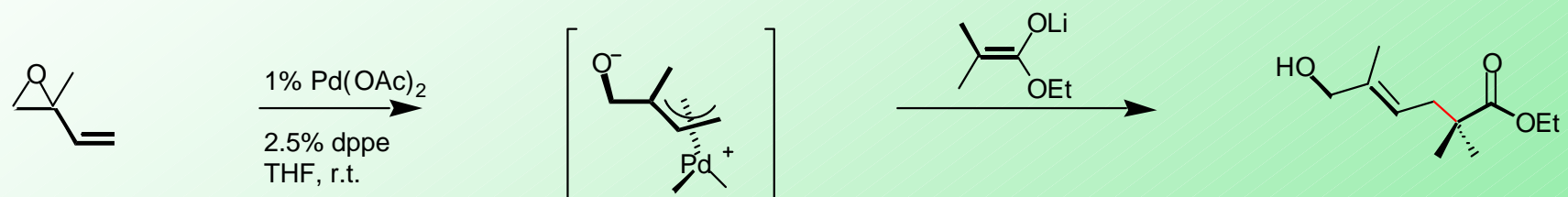


OH

RETROSYNTHETIC STRATEGY FOR *EPHILLUDOL* PRECURSOR



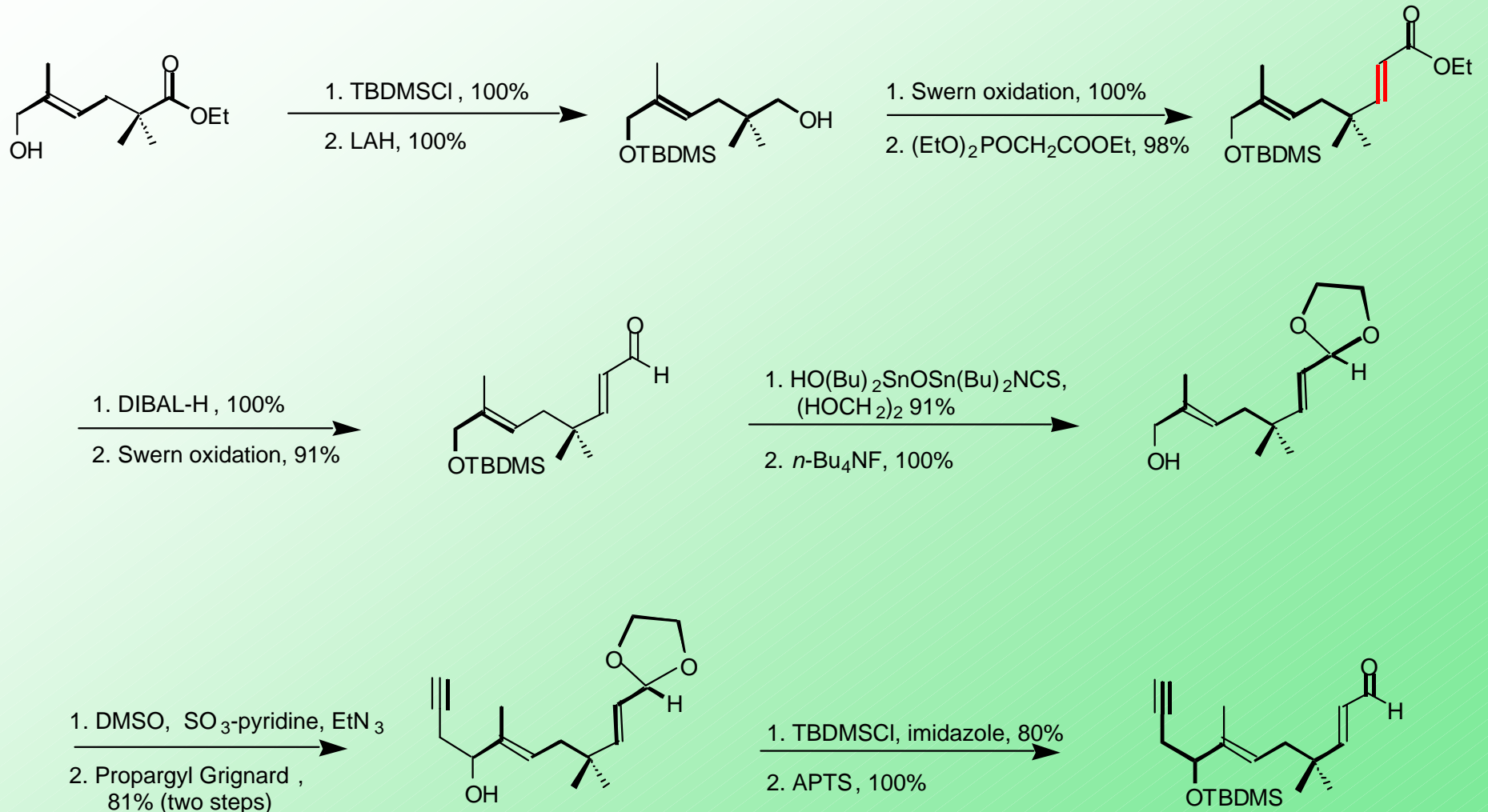
Pd(0)-CATALYZED ALLYLATION OF ETHYL- /SO-BUTYRATE



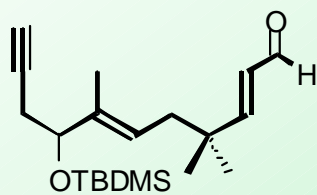
with palladium : **90%**
(*E:Z*, 80:20)

without palladium : **12%**

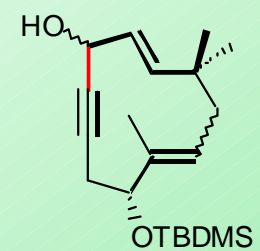
PREPARATION OF THE MACROCYCLIZATION PRECURSOR



MACROCYCLIZATION

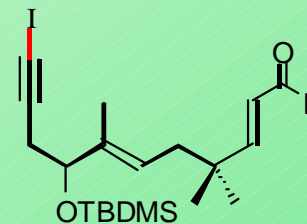


LiHMDS, THF, rt,
slow addition
39%

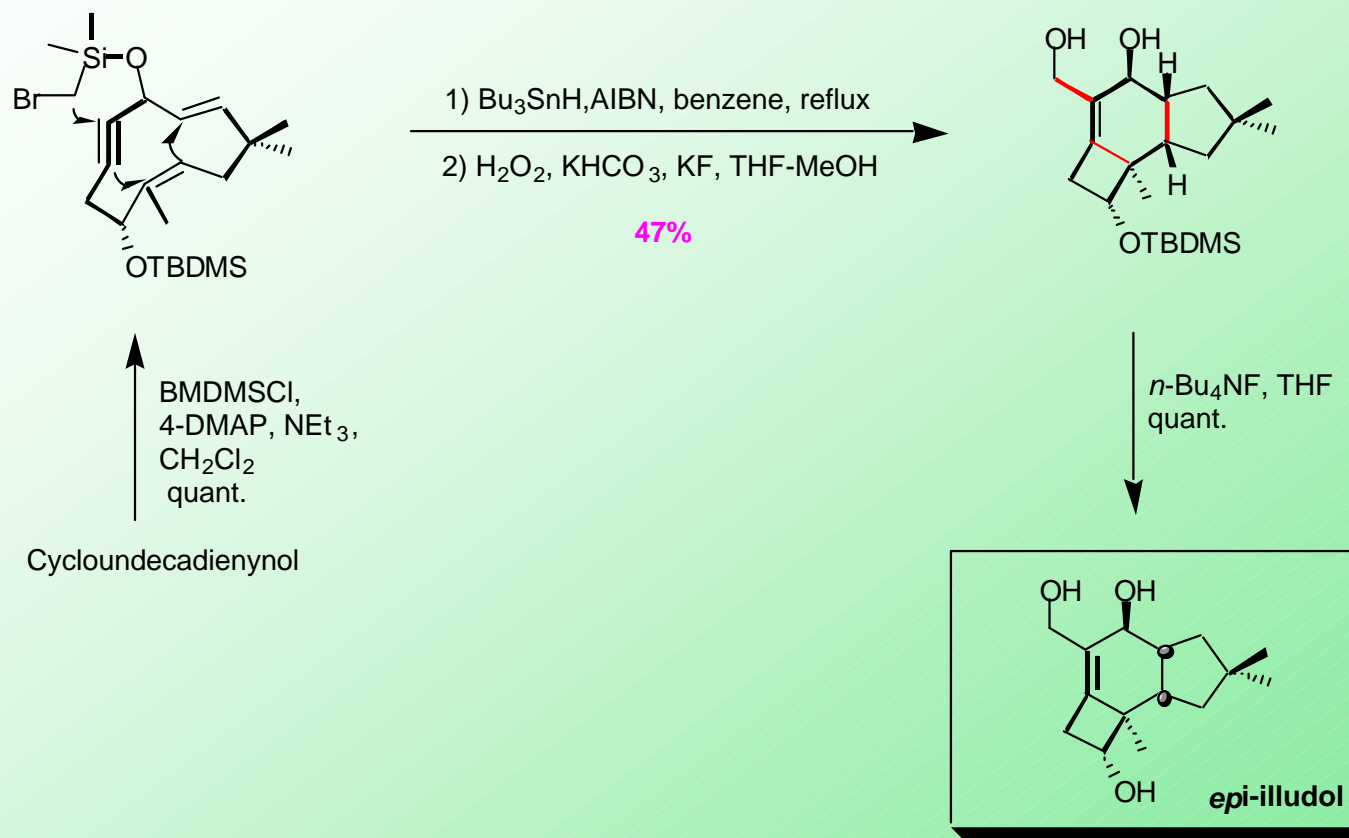


Nozaki-Kishi
CrCl₂, THF
88%

NIS, AgNO₃,
acetone, rt
81%

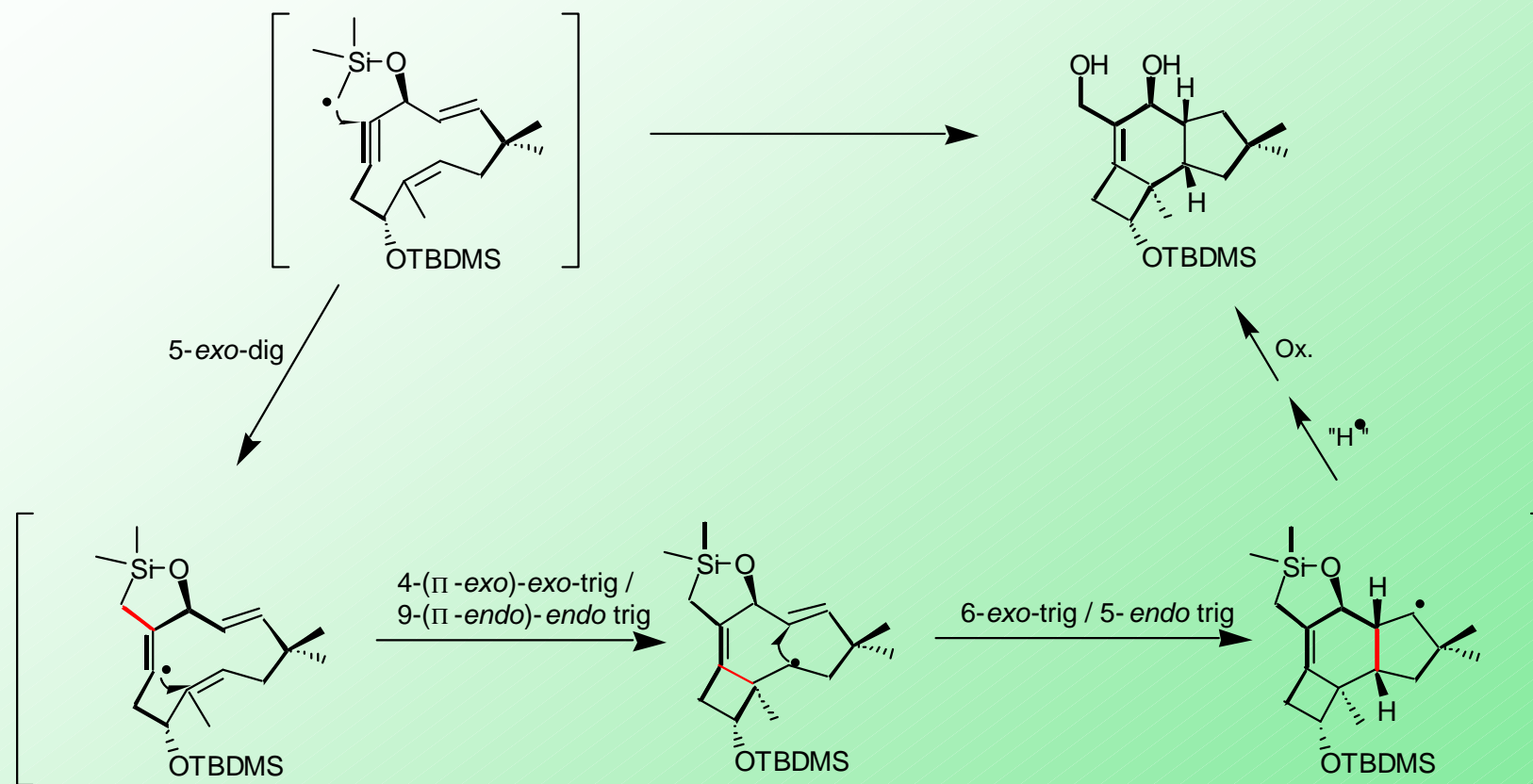


TRANSANNULAR RADICAL CYCLIZATIONS

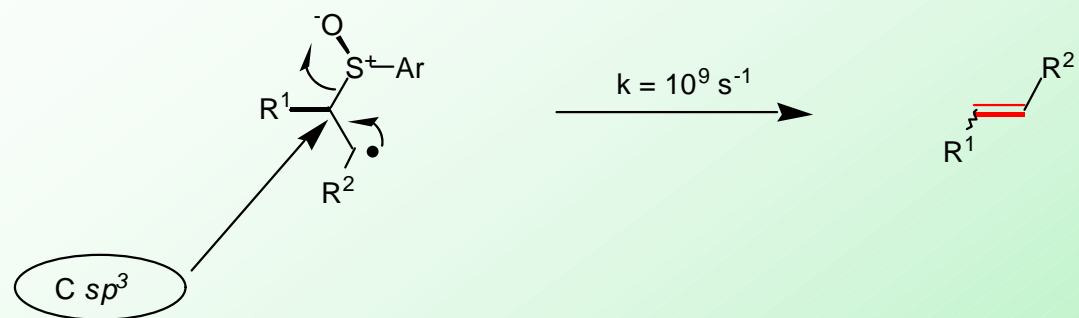


18 steps
(10% overall yield)

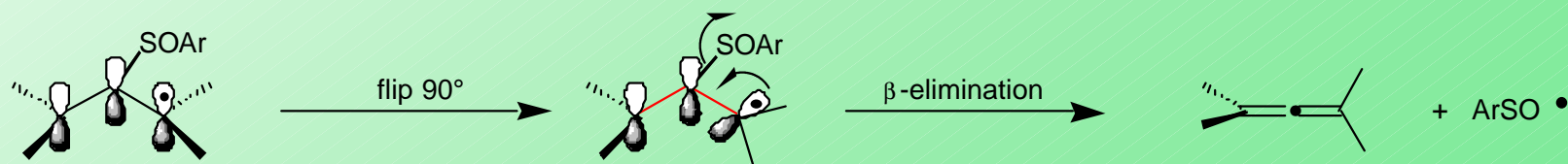
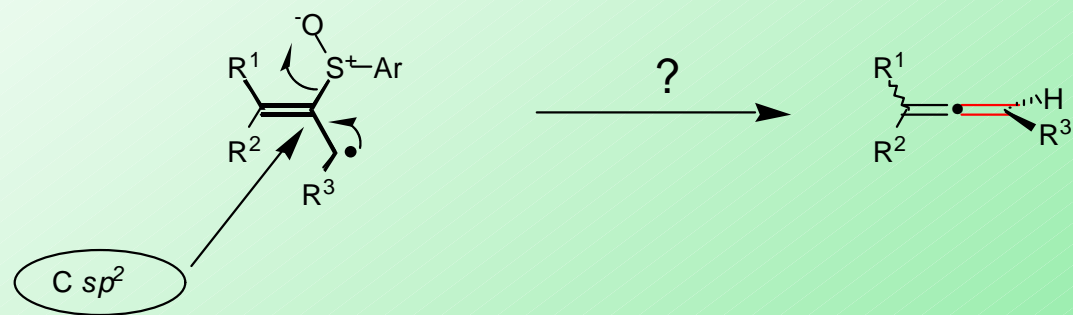
RADICAL CYCLIZATIONS CASCADE



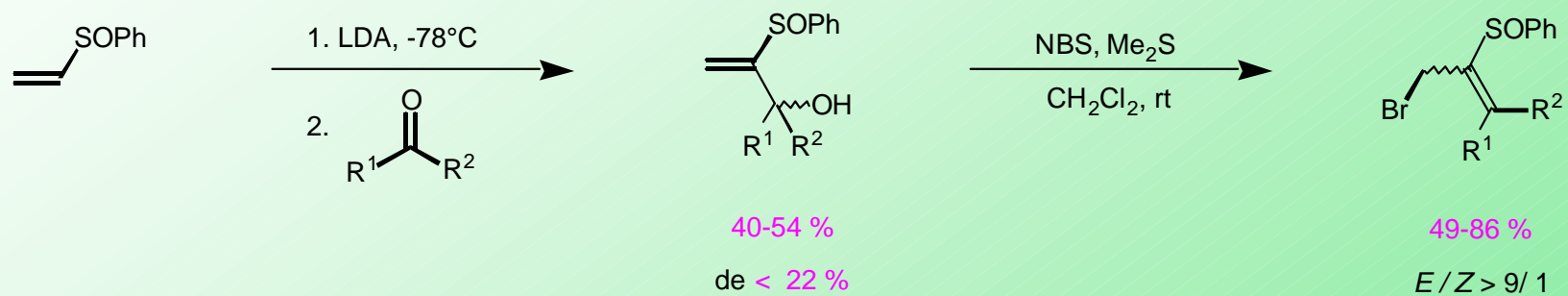
SYNTHESIS OF ALLENES BY β -ELIMINATION OF A SULFINYL RADICAL



Wagner, P. J.; Sedon, J. H.; Lindstrom, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2579

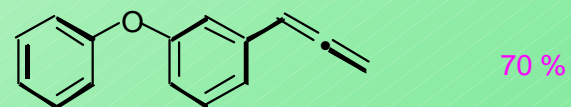
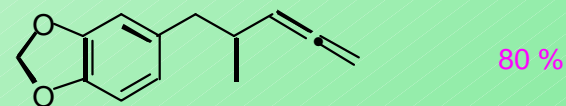
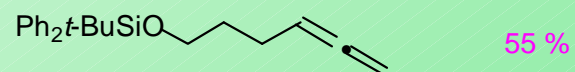
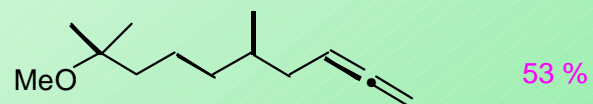
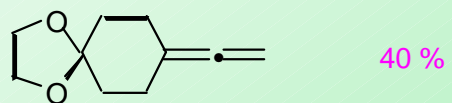
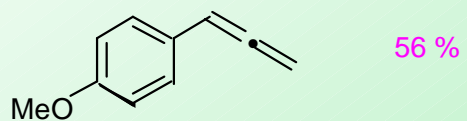
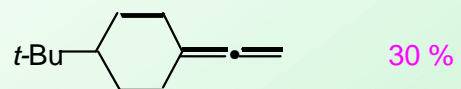
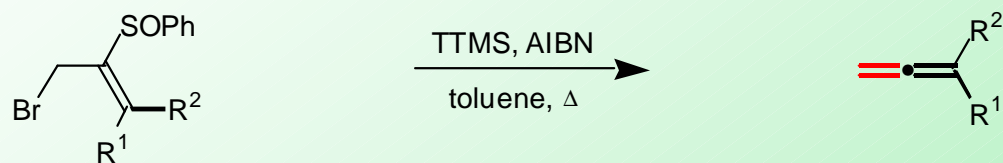


SYNTHESIS OF TERMINALLY UNSUBSTITUTED ALLENES PRECURSORS

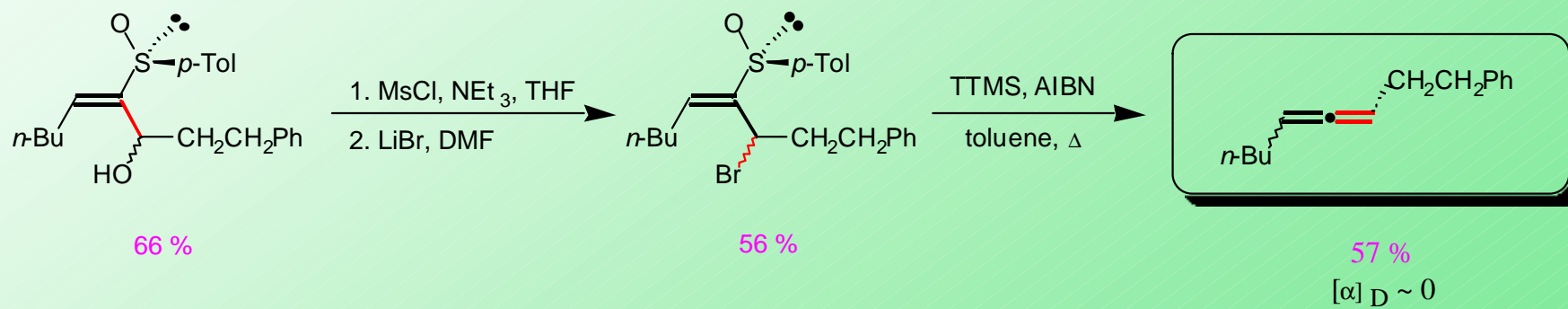
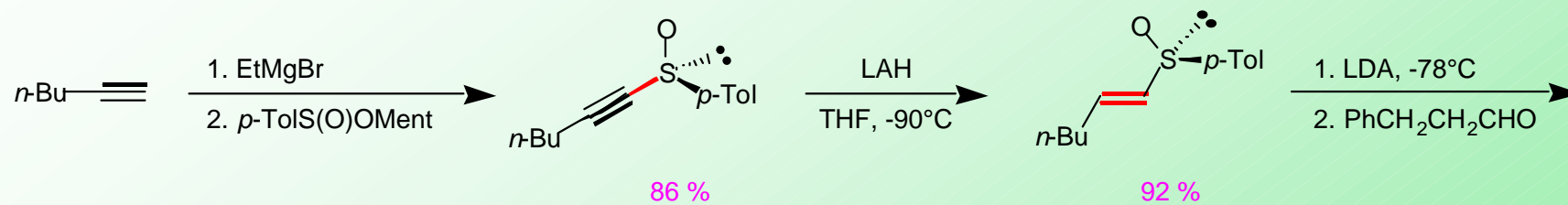


Bonfand, E.; Gosselin, P.; Maignan, C. *Tetrahedron: Asymmetry* **1993**, 4, 1667

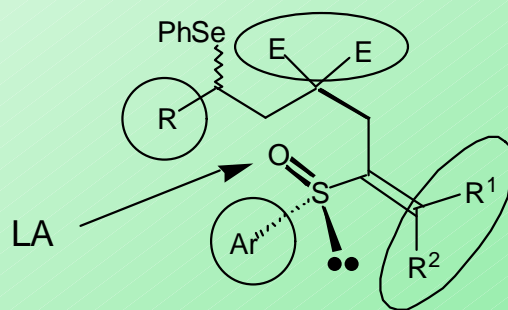
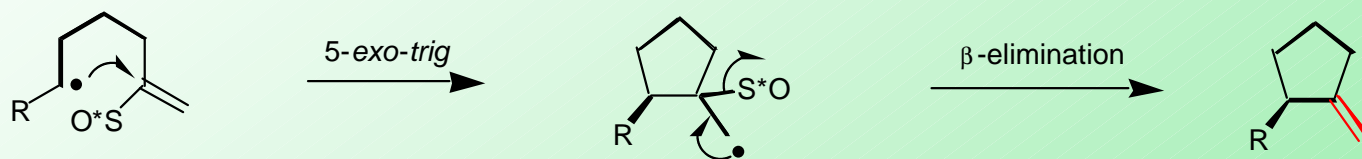
SYNTHESIS OF TERMINALLY UNSUBSTITUTED ALLENES



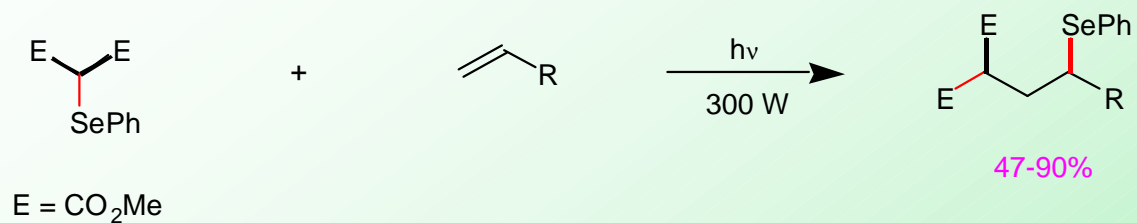
SYNTHESIS OF A 1,3-DISUBSTITUTED ALLENE



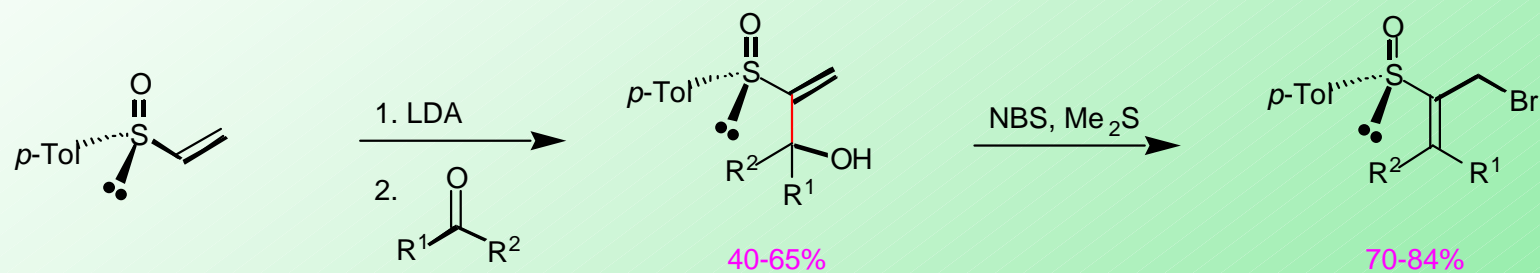
ANOTHER USE OF THE SULFINYL RADICAL β -ELIMINATION :
CYCLIZATION REACTIONS



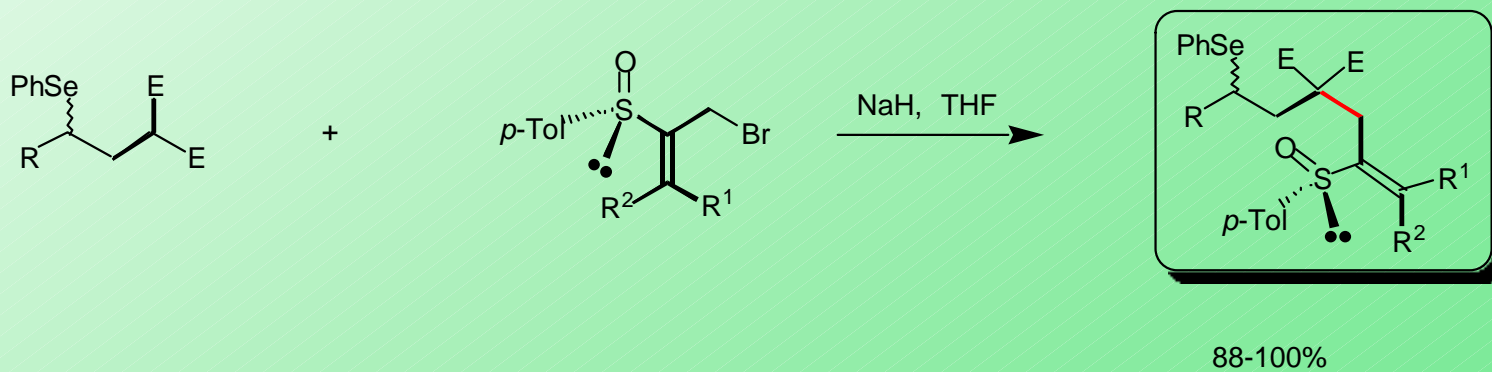
SYNTHESIS OF PRECURSORS



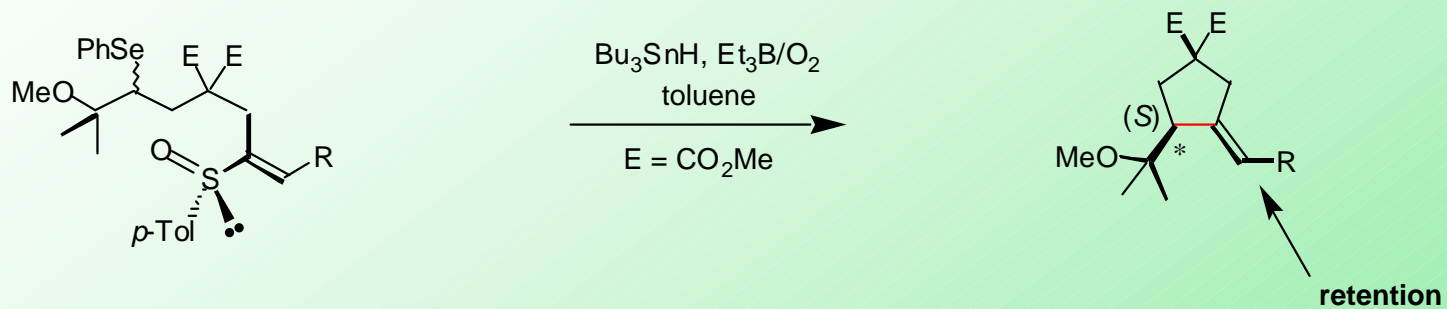
Byers, J. H.; Lane, G. C. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 3355



Bonfand, E.; Gosselin, P.; Maignan, C. *Tetrahedron: Asymmetry* **1993**, *4*, 1667

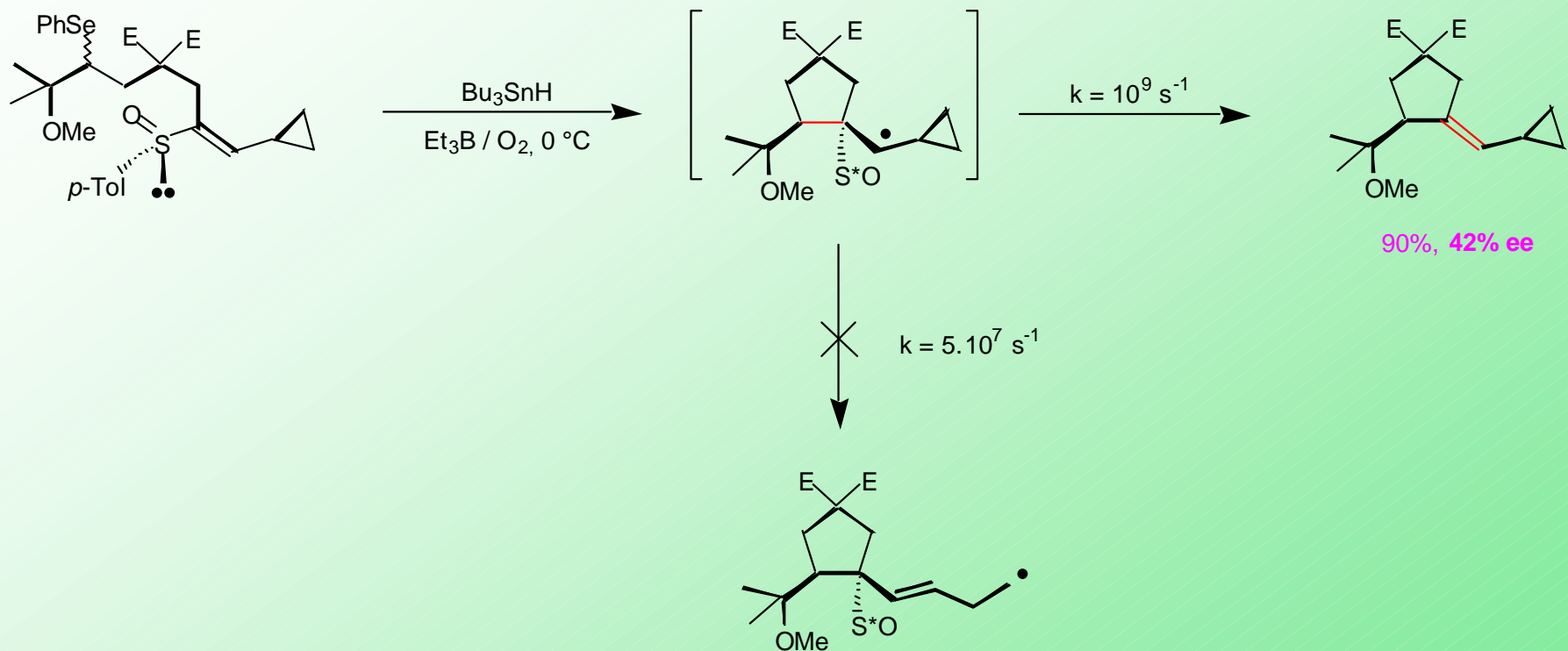


CYCLIZATION OF TRISUBSTITUTED VINYLSULFOXIDES



R	T (°C)	Yield (%)	ee
<i>c</i> -Pr	-78	52	73
<i>i</i> -Pr	-78	60	73
<i>i</i> -Pr	0	74	65

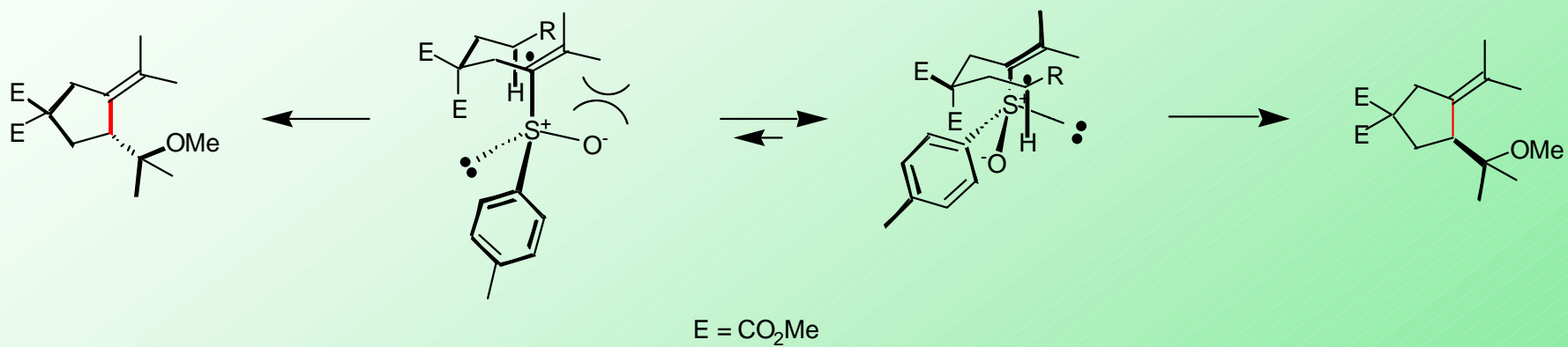
TRISUBSTITUTED BOND



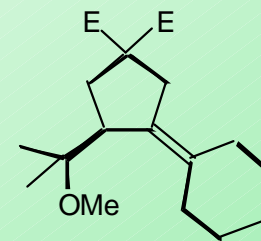
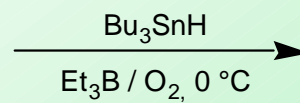
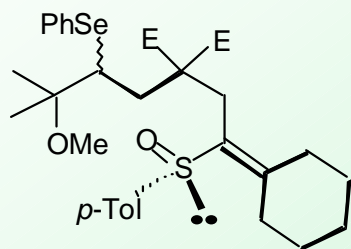
Wagner, P. J.; Sedon, J. H.; Lindstrom, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2579

Newcomb, M. *Tetrahedron* **1993**, *49*, 1151

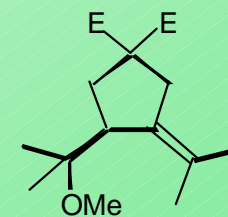
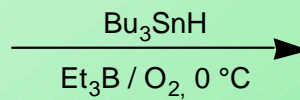
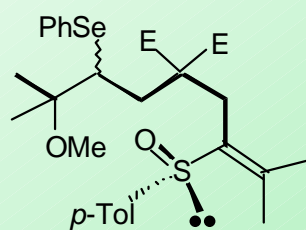
MODEL



TETRASUBSTITUTED DOUBLE BONDS

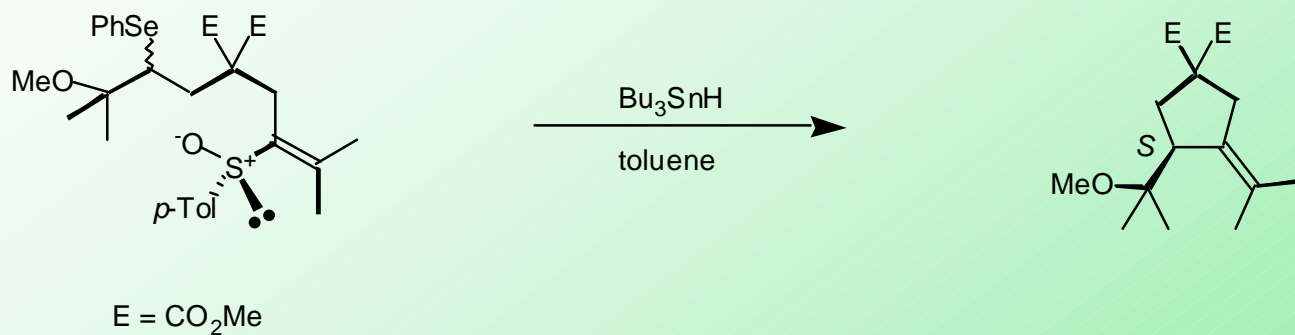


77%, 86% ee



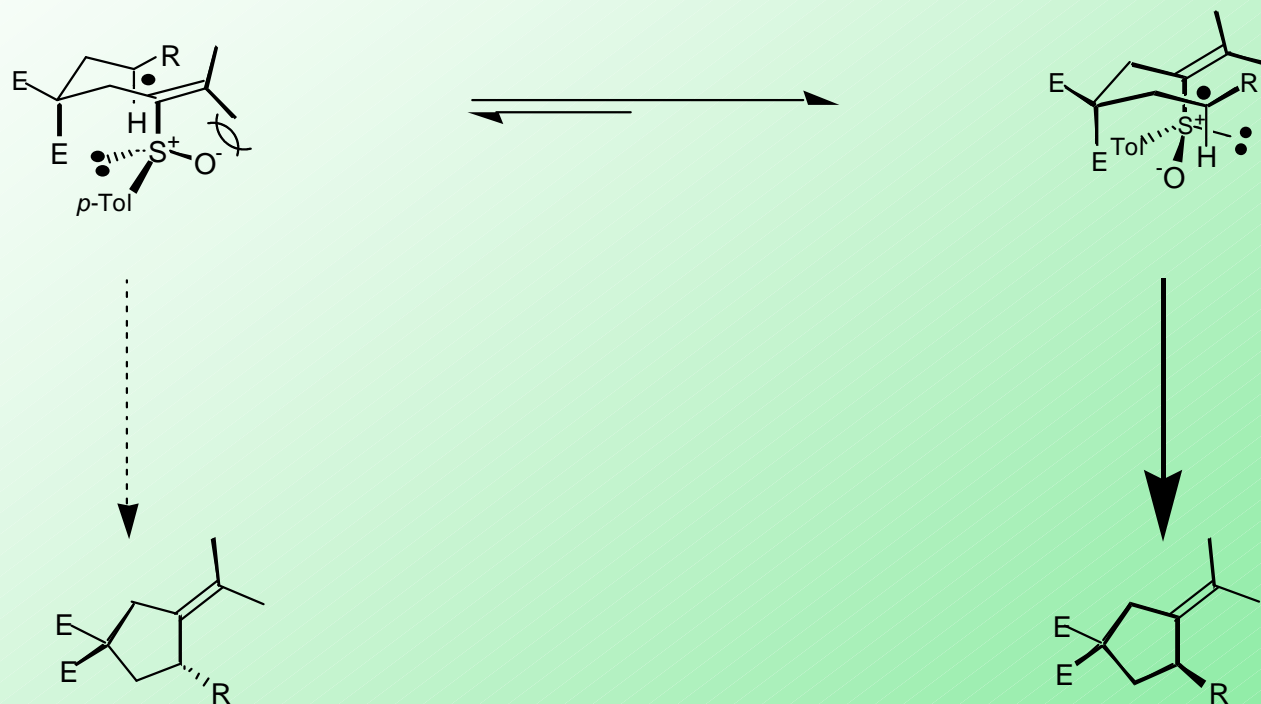
93%, 98% ee

OPTIMIZATION OF THE REACTION CONDITIONS

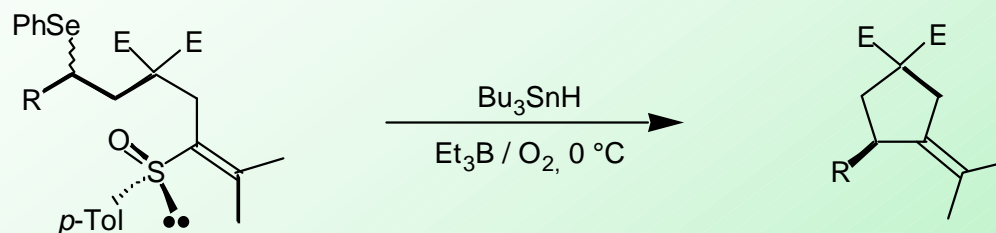


Initiator	Temperature °C	Yield %	ee
$\text{Et}_3\text{B} / \text{O}_2$	-78°C	72 %	> 99 %
$\text{Et}_3\text{B} / \text{O}_2$	0°C	93 %	> 98 %
AIBN, $h\nu$	10°C	89 %	92 %

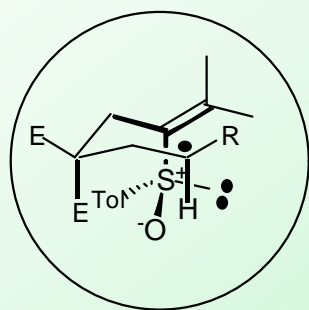
EXPLANATION OF THE STEREOSELECTIVITY



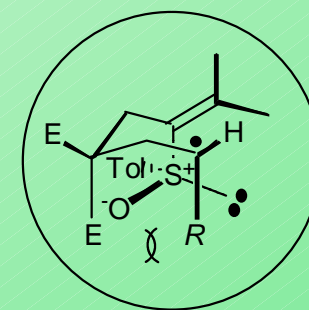
VARIATION OF THE PROCHIRAL RADICAL



R	yield (%)	ee (%), abs. conf.
	93	98, (S)
<i>t</i> -Bu	94	89, (R)
cyclohexyl	72	85, (R)
OEt	95	66, (S)
<i>n</i> -Bu	88	47, (S)
CH ₂ OEt	89	22, (S)
CH ₂ OTBS	77	26, (S)
CH(OMe) ₂	100	31, (S)

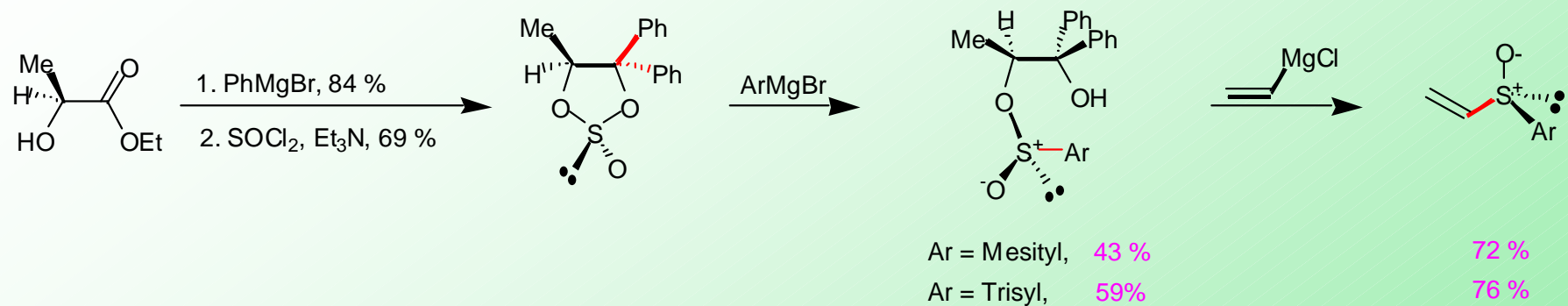


major
enantiomer

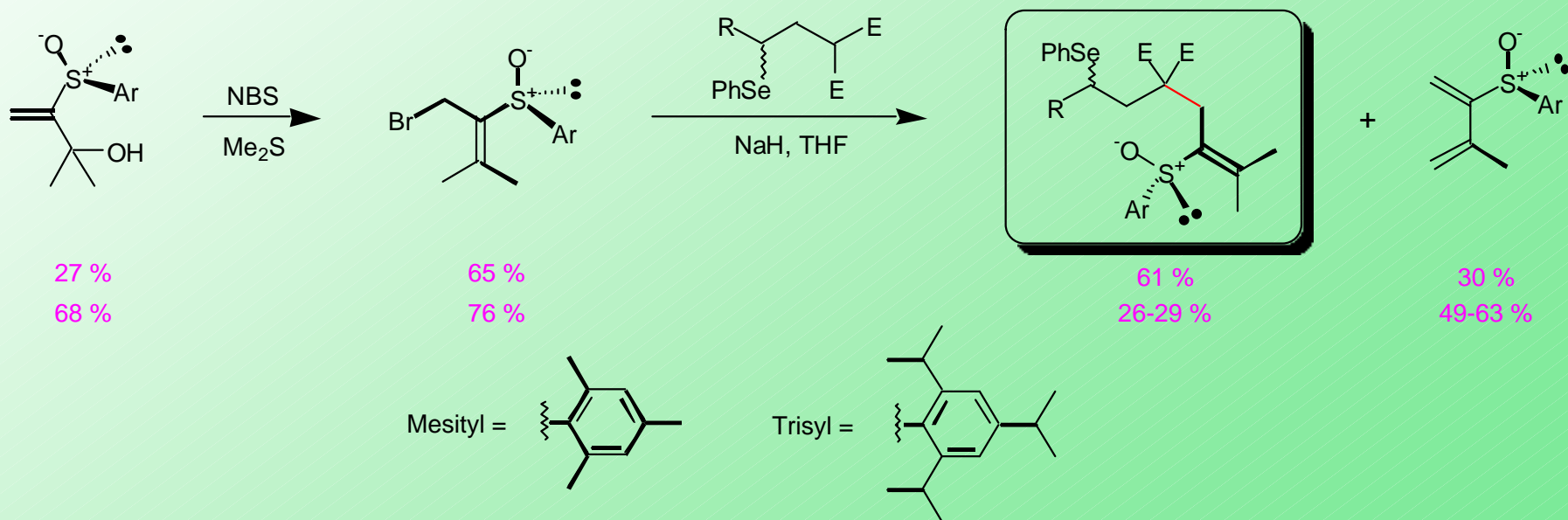


minor
enantiomer

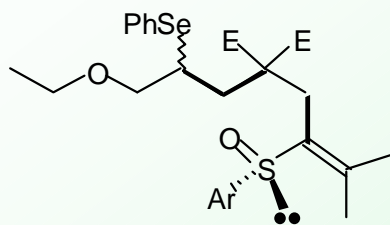
VARIATION OF THE AROMATIC RING ON THE SULFUR ATOM



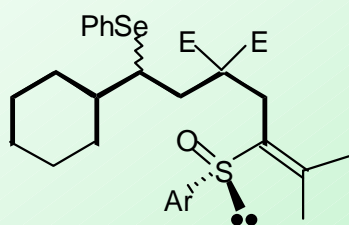
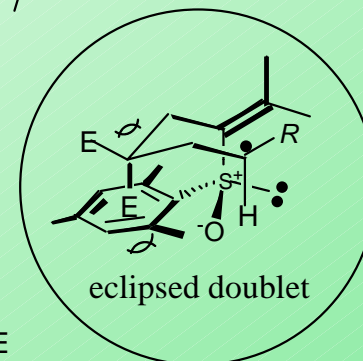
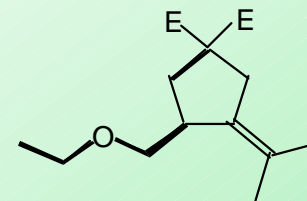
Kagan, H. B. et al. *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 5991



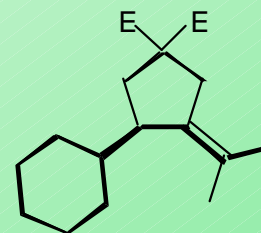
INFLUENCE OF THE AROMATIC RING ON THE SELECTIVITY



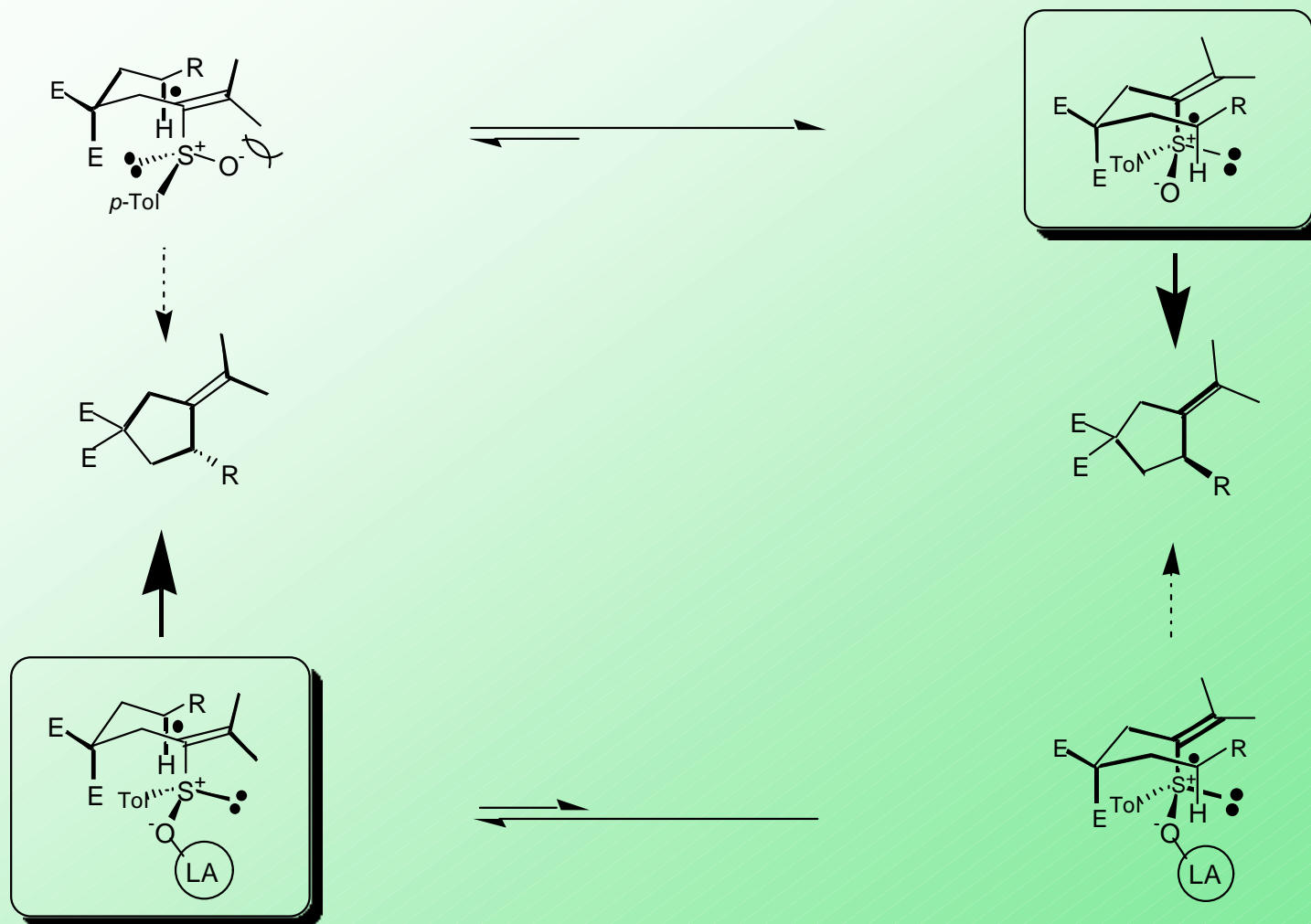
Ar	yield (%)	ee (%)
<i>p</i> -Tolyl	89	22
Trisyl	52	49



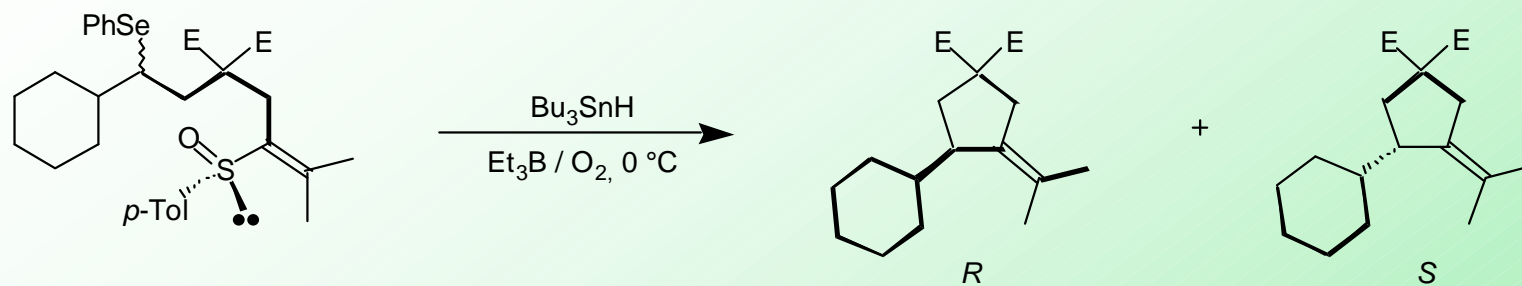
Ar	yield (%)	ee (%)
<i>p</i> -Tolyl	72	85
Trisyl	69	66
Mesityl	80	68



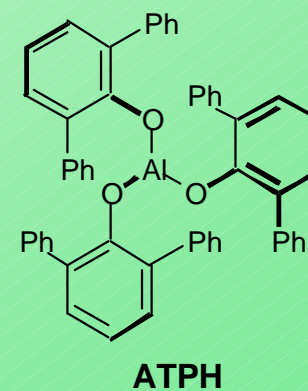
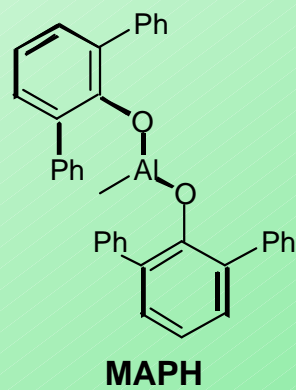
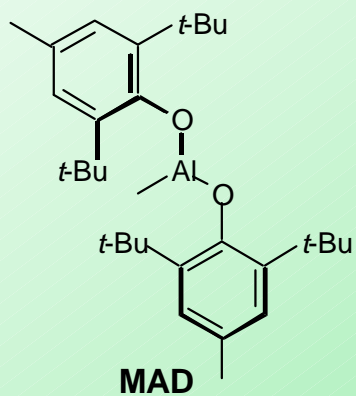
WHAT COULD BE THE INFLUENCE OF A LEWIS ACID ?



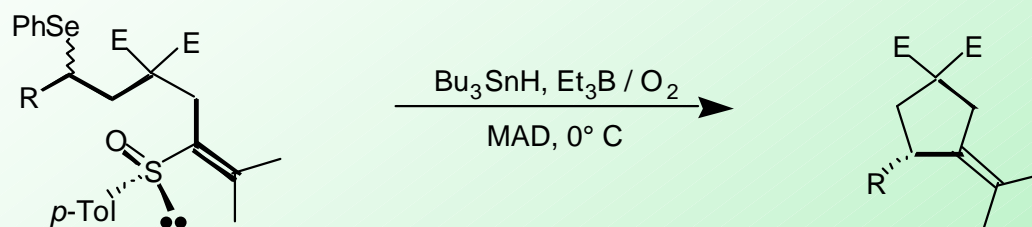
VARIATION OF THE LEWIS ACID



Lewis acid	yield (%)	ee, abs. conf.
-	72	85, <i>R</i>
MAD	88	93, <i>S</i>
ATPH	56	86, <i>S</i>
MAPH	75	34, <i>S</i>



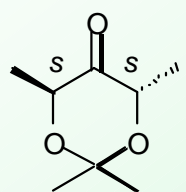
INVERSION AND INCREASE OF THE ENANTIOMERIC EXCESS IN PRESENCE OF MAD



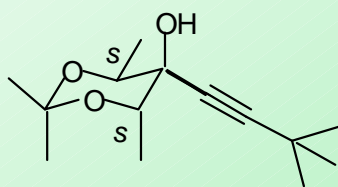
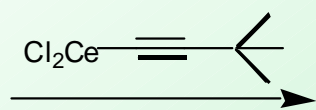
R	% without MAD, abs. conf.	% with MAD, abs. conf.	yield (%)
CH ₂ OTBS	26, S	84, R	66
CH ₂ OEt	22, S	84, R	84
<i>n</i> -Bu	47, S	95, R	70
CH(OMe) ₂	31, S	92, R	89
cyclohexyl	85, R	93, S	88

Delouvrié, B.; Lacôte, E.; Fensterbank, L.; Malacria, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11395

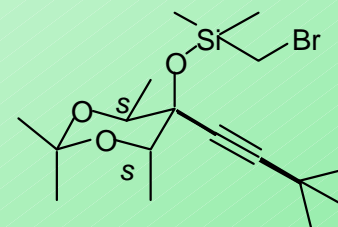
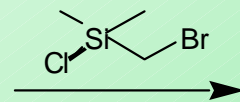
A NEW STRATEGY FOR ASYMMETRIC SYNTHESIS



C₂-symmetry



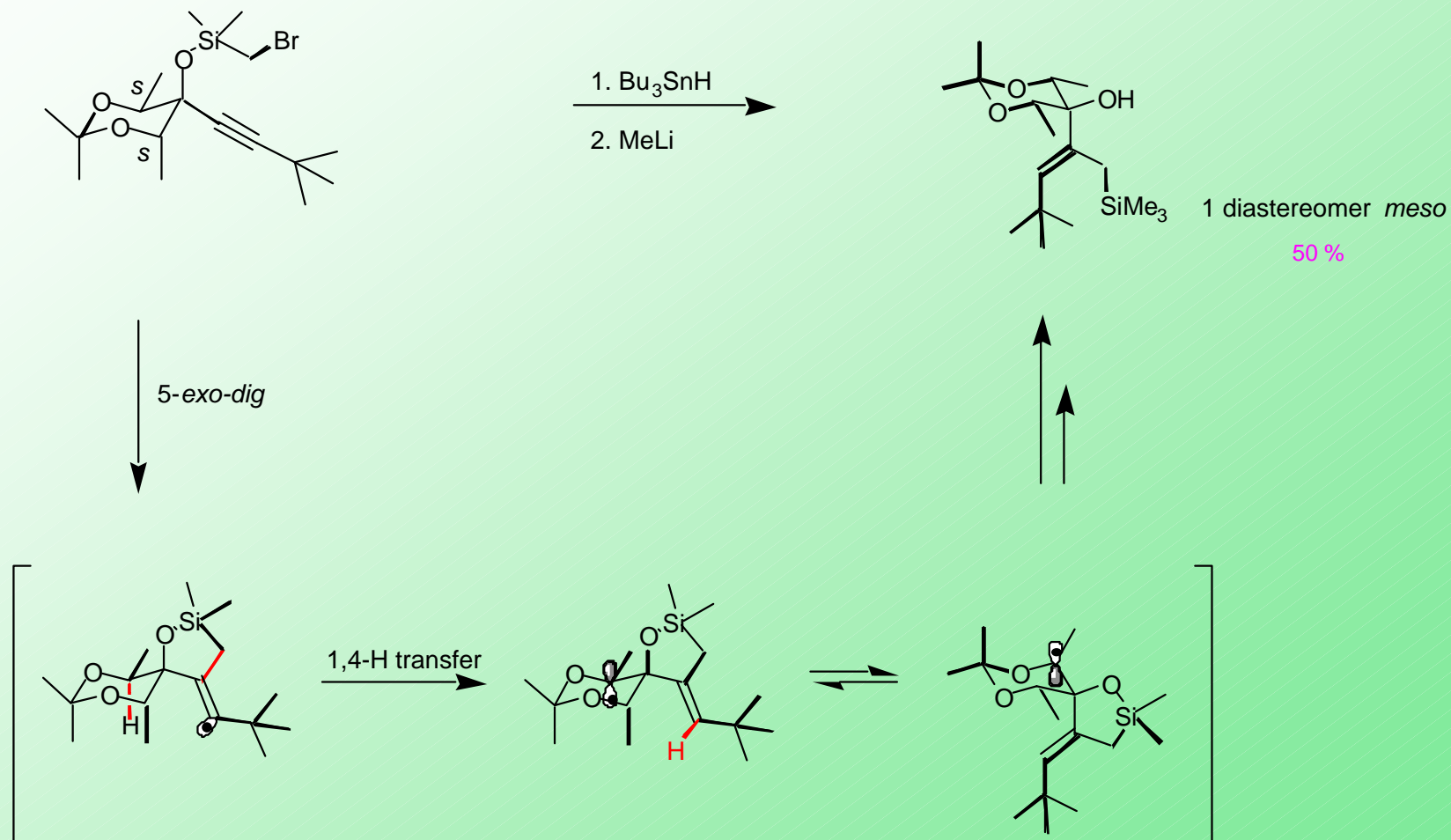
80 %



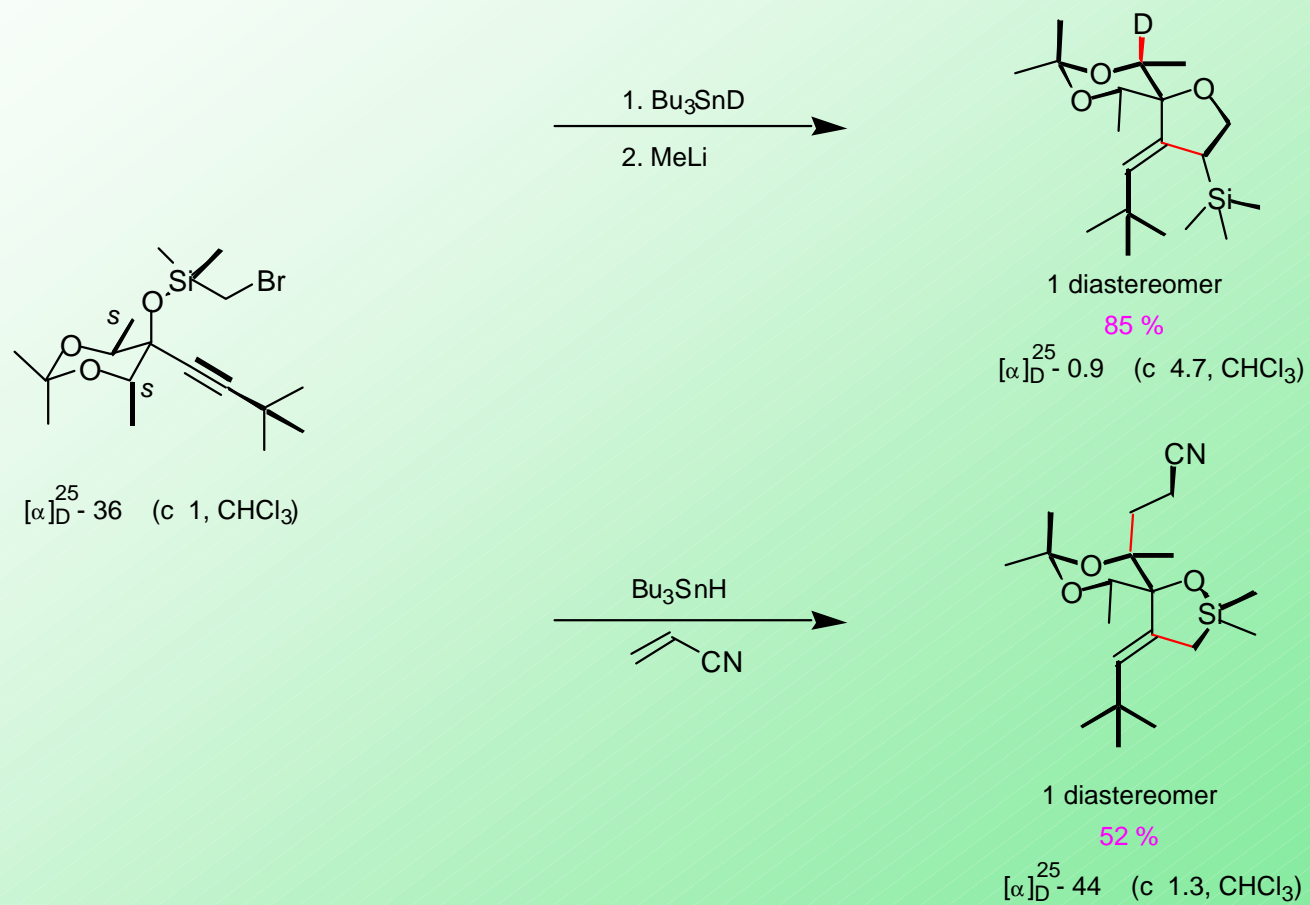
87 %

$[\alpha]_D^{25} - 36$ (c 1, CHCl₃)

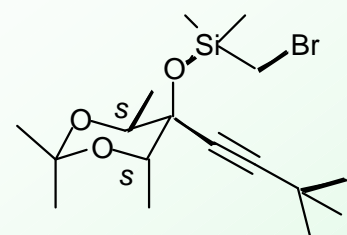
1,4-H TRANSFER AND DIASTEREOSELECTIVE REDUCTION



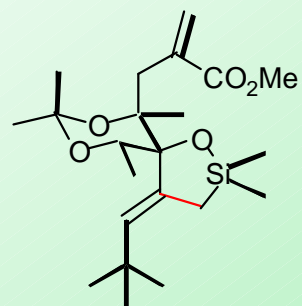
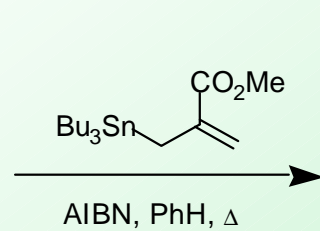
1,4-H TRANSFER AND DIASTEREOSELECTIVE TRAPPING



DIASTEREOSELECTIVE TRAPPING

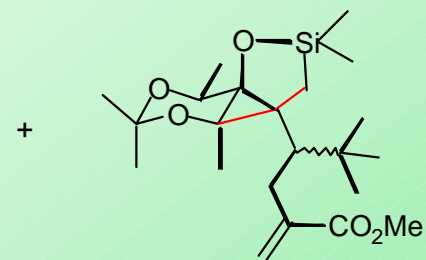


$[\alpha]_D^{25} - 36$ (c 1, CHCl_3)



1 diastereomer

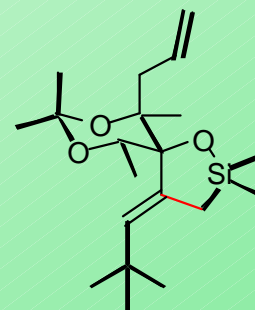
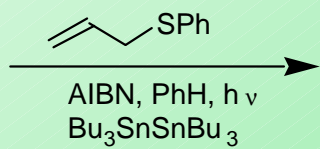
32 %



2 diastereomers 2 : 1

20 %

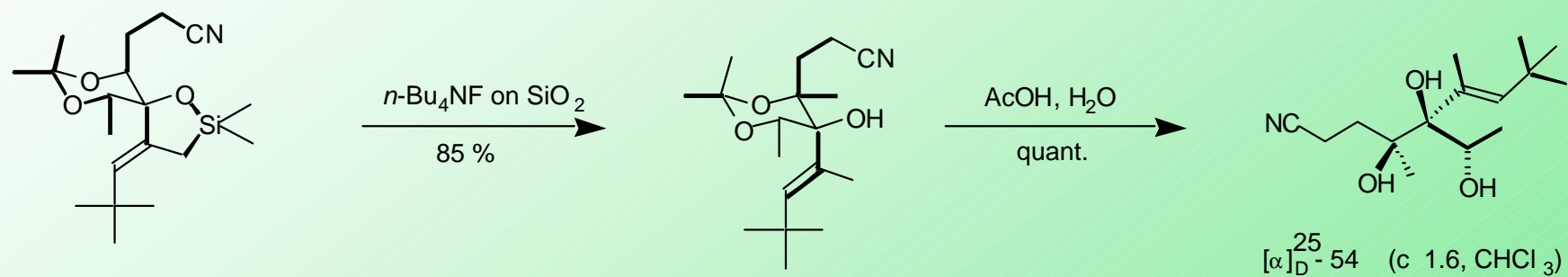
$[\alpha]_D^{25} - 43$ (c 0.5, CHCl_3)



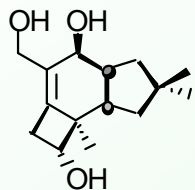
61 %

$[\alpha]_D^{25} - 33$ (c 0.6, CHCl_3)

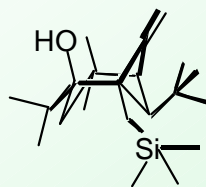
SYNTHESIS OF 1, 2, 3-ENANTIOPURE TRIOLS



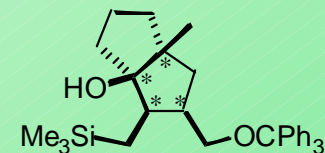
CONCLUSIONS



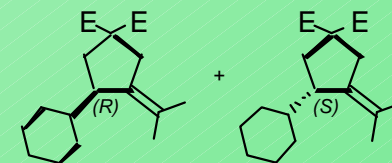
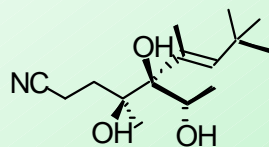
The BMDMS propargylic ethers are versatile tools for discovering unknown molecular processes, for the synthesis of natural products and for the development of asymmetric processes.



Vinyl sulfoxides are good partners for asymmetric synthesis. The cyclization/ β -elimination process gives high yields of cyclopentane adducts with good enantioselectivities.



These can be reversed and increased with Lewis acids.



Ph. D. Students

Emily MAINETTI

Franck BREBION

Christophe BLASZYKOWSKI

Past Ph. D. Students

Dr. Michel JOURNET

Merck Research Lab. New Jersey

Dr. Mohamed ZAHOUILY

Université de Casablanca

Dr. Stéphane BOGEN

Schering-Plougn, New Jersey

Dr. Maryse RYCHLET-ELLIOTT

SPECS and BioSPECS, Netherlands

Dr. Priscille DEVIN

L'Oréal, Paris

Dr. Bénédicte DELOUVRIÉ

Postdoc (A. EVANS)

Dr. Christophe AÏSSA

Postdoc (A. FÜRSTNER)

ACKNOWLEDGEMENTS

Collaborators

Dr. Louis FENSTERBANK

CNRS

Dr. Anne-Lise DHIMANE

M. de Conf.

Dr. Emmanuel LACÔTE

CNRS

Postdoc

Dr. Virginie MOURIÈS-MANSUY

Dr. Kai SONG

Past Postdoc

Dr. Mihaela GULEA

Dr. Christina KOERBER

Dr. Juan-Manuel LOPEZ -ROMERO

Dr. Francisco NAJERA

**Ministère de l'Éducation Nationale
CNRS
Institut Universitaire de France
COST
Elf Atochem
Glaxo Welcome**

Dégradation enzymatique de phénols polychlorés

E. M. GHIBAUDI, E. LAURENTI, R.P. FERRARI

Dipartimento di Chimica I.F.M. – Università di Torino

Enzymatic degradation of polisubstituted chlorophenols

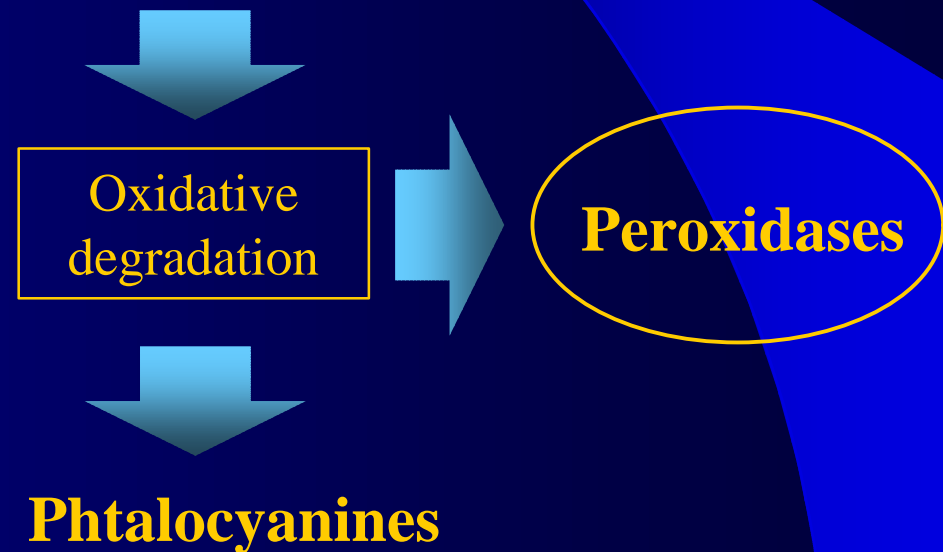
Polichlorophenols

Use

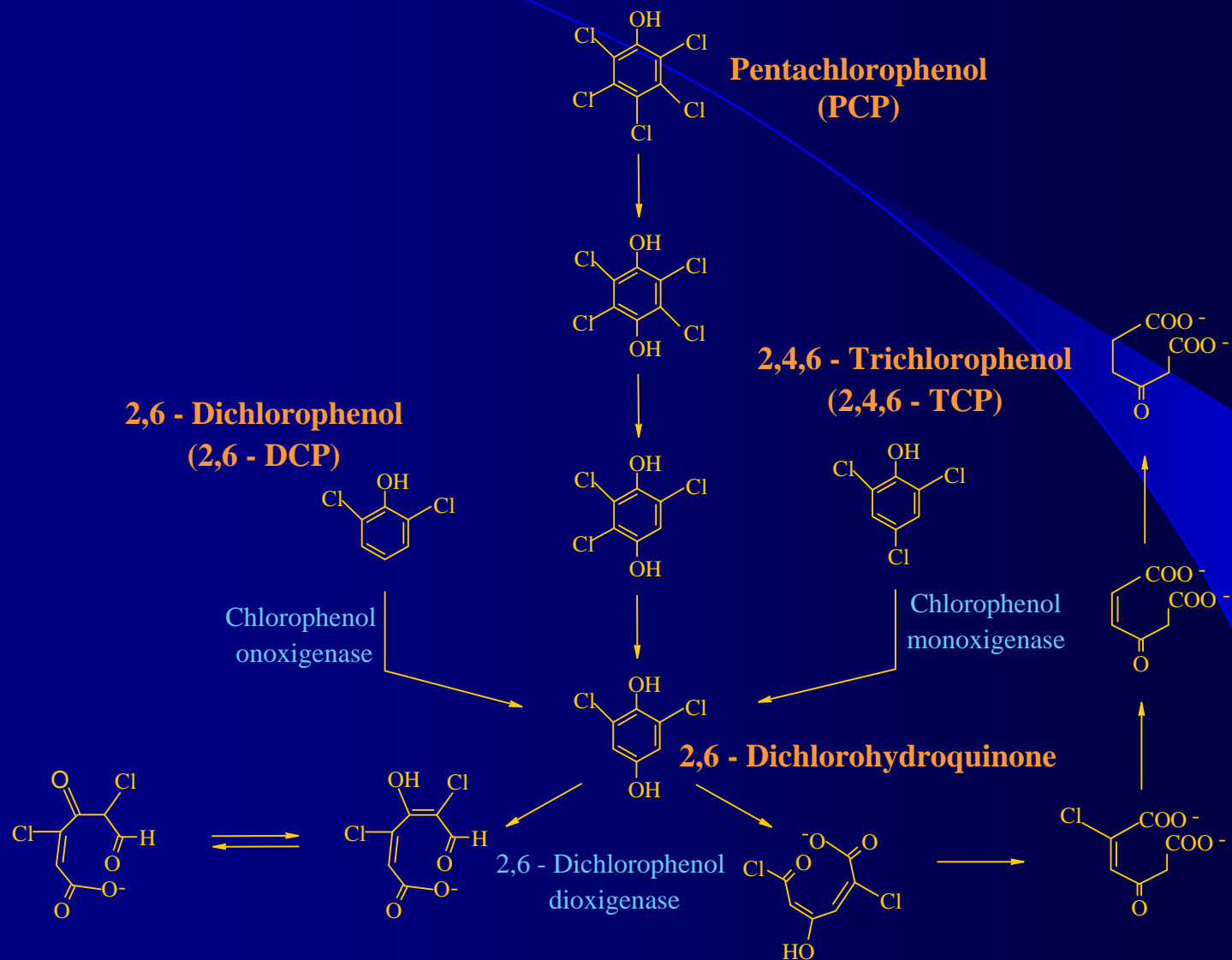
- | Pentachlorophenol:
fungicide and pesticide
- | Trichlorophenols:
precursors in the synthesis of
pesticides, defoliants and
preservatives
- | Dichlorophenols:
precursors of polymers of
higher molecular weight

Degradation

- | Microbial biodegradation
- | Chemical demolition
- | Enzymes and models



Metabolic pathways of polychlorophenols



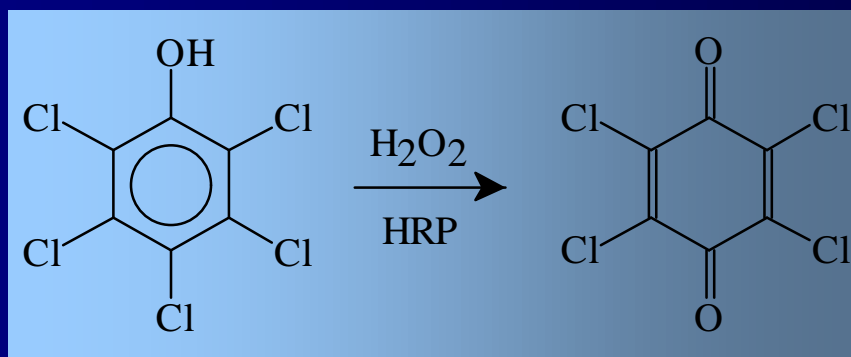
Peroxidases and polichlorophenols

- Lignin peroxidase (LiP)
- Horseradish peroxidase (HRP)
- Lactoperoxidase (LPO)



- Pentachlorophenol
- 2,4,5-trichlorophenol
- 2,4,6-trichlorophenol
- 2,4-dichlorophenol
- 2,6-dichlorophenol

Pentachlorophenol/HRP¹(LiP²)

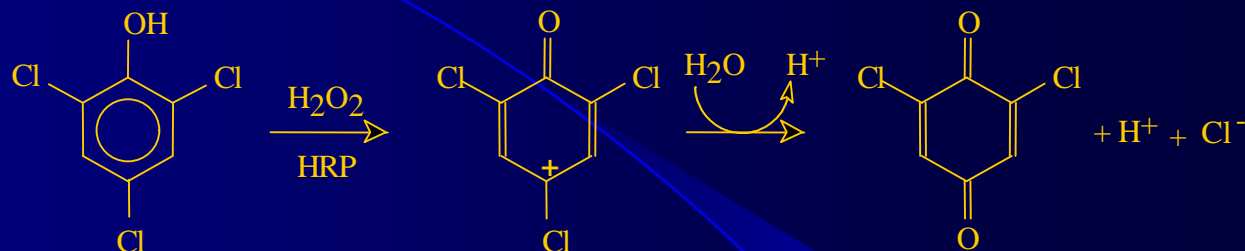


¹: Samokyszyn V.M. et al., *Chem. Res. Toxicol.* (1995) 8, 349-355

²: Hammel K.E., Tardone P.J., *Biochemistry* (1988) 27, 6563-6568

2,4,6-Trichlorophenol/HRP/H₂O₂

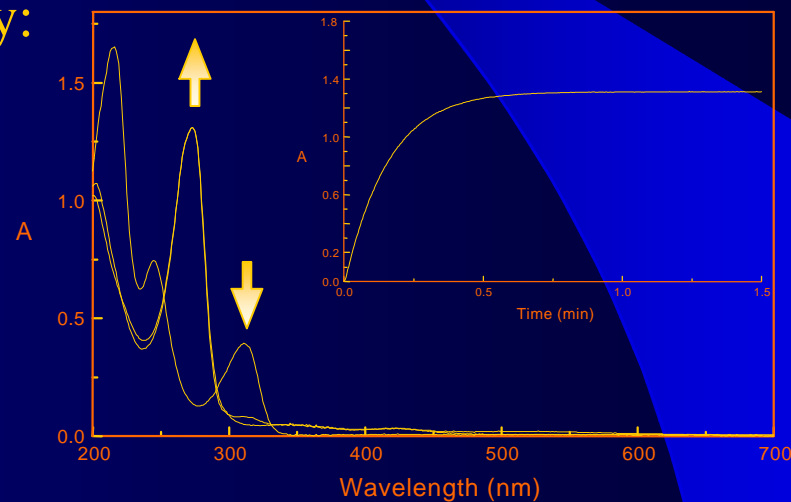
- Reaction pathway:

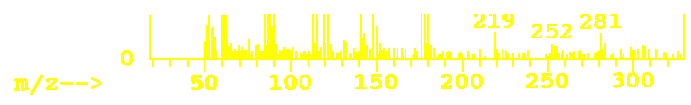


- Characterisation of the reaction product by:

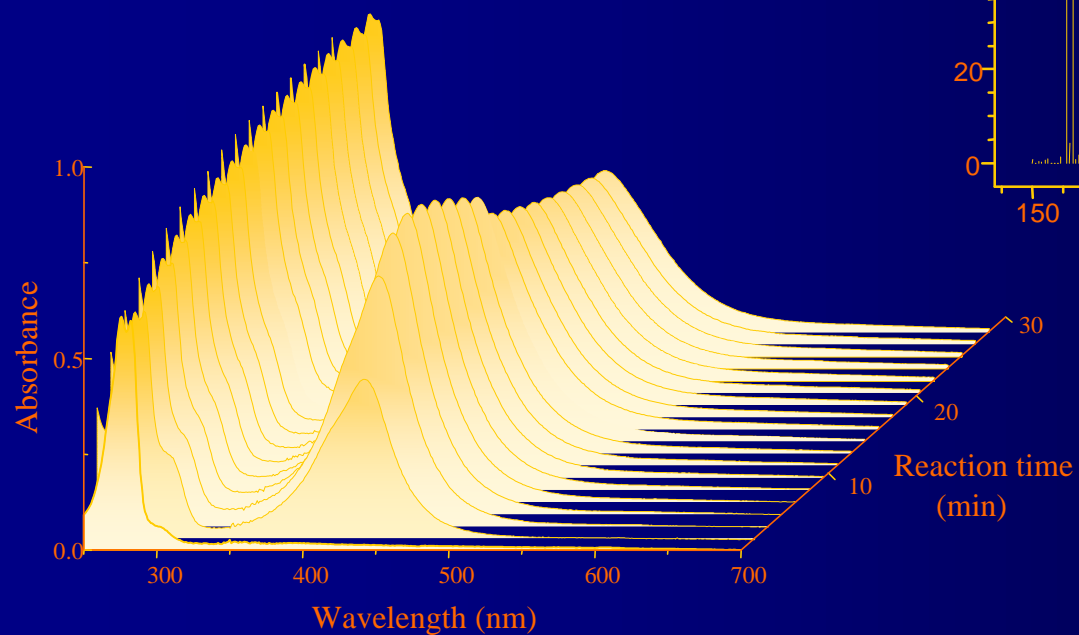
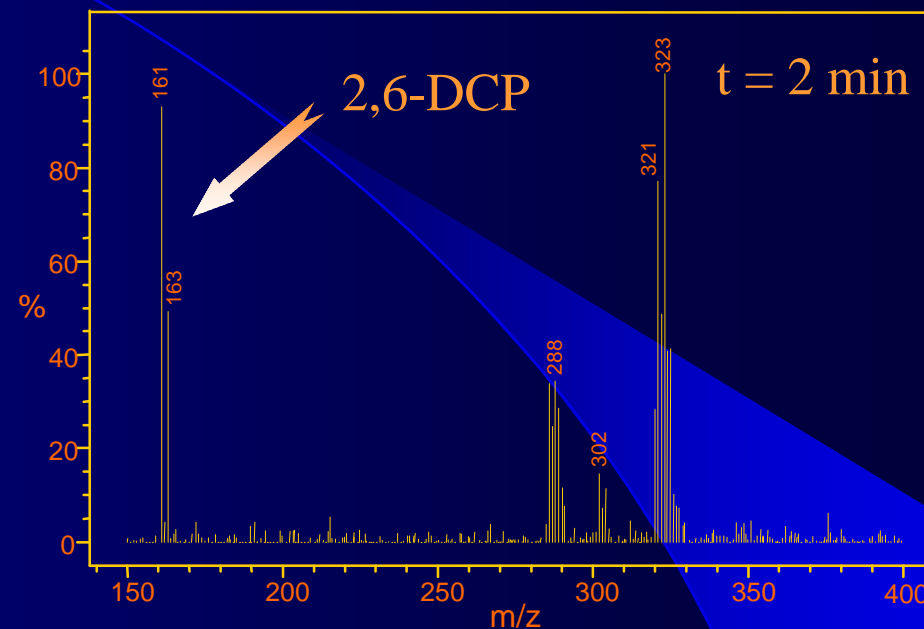
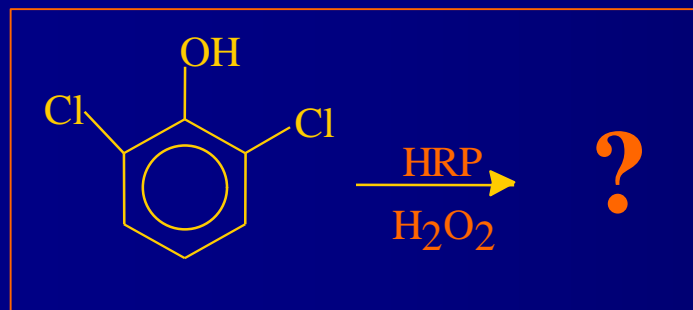
- UV-visible spectroscopy
- IR
- NMR
- GC-MS

- Quantitative determination of chloride in solution

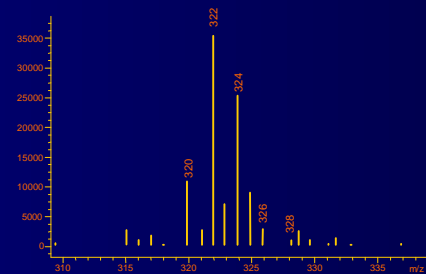
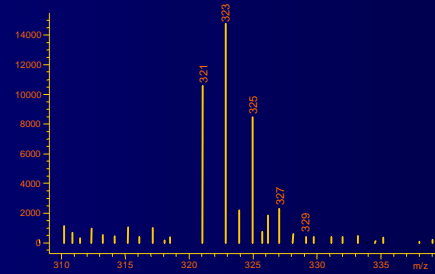
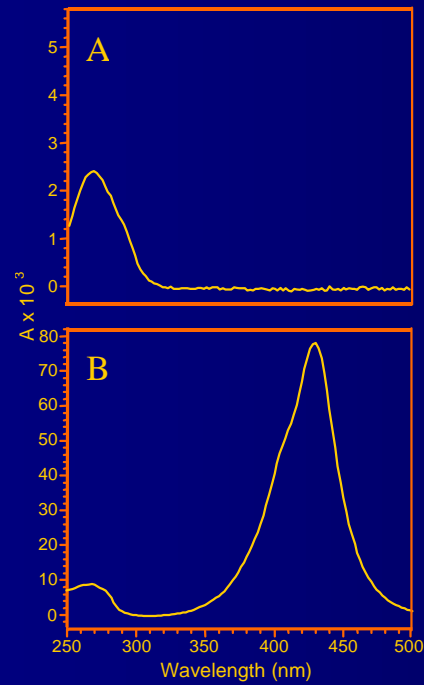
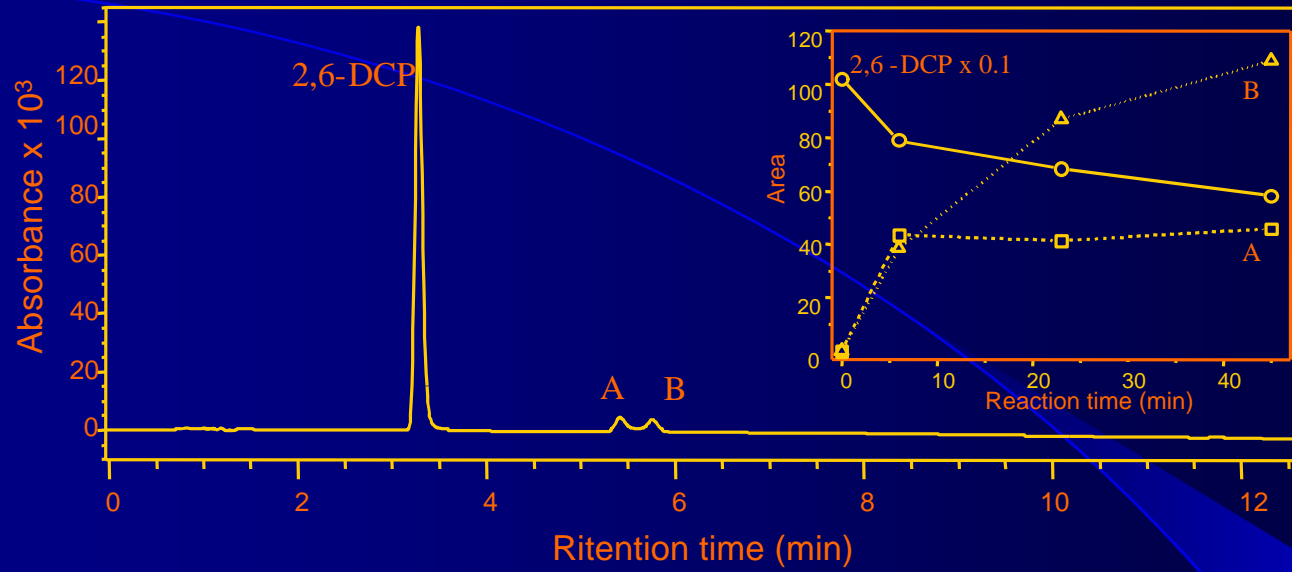




2,6-Dichlorophenol/HRP/H₂O₂

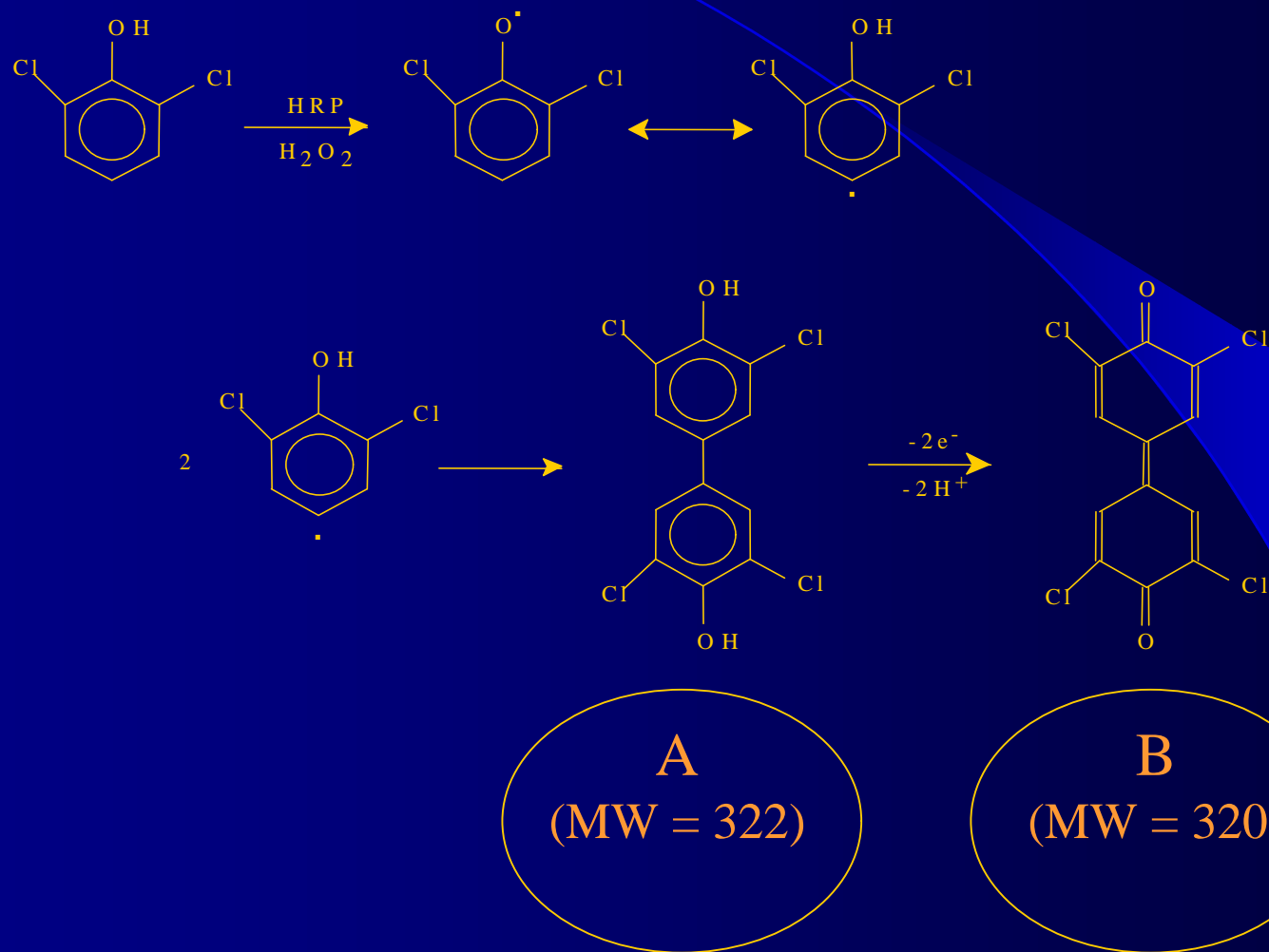


Reaction products



[E. Laurenti, E. Ghibaudi, G. Todaro, R.P. Ferrari *J. Inorg Biochem.* (2002) submitted]

Reaction mechanism of 2,6-DCP oxidation



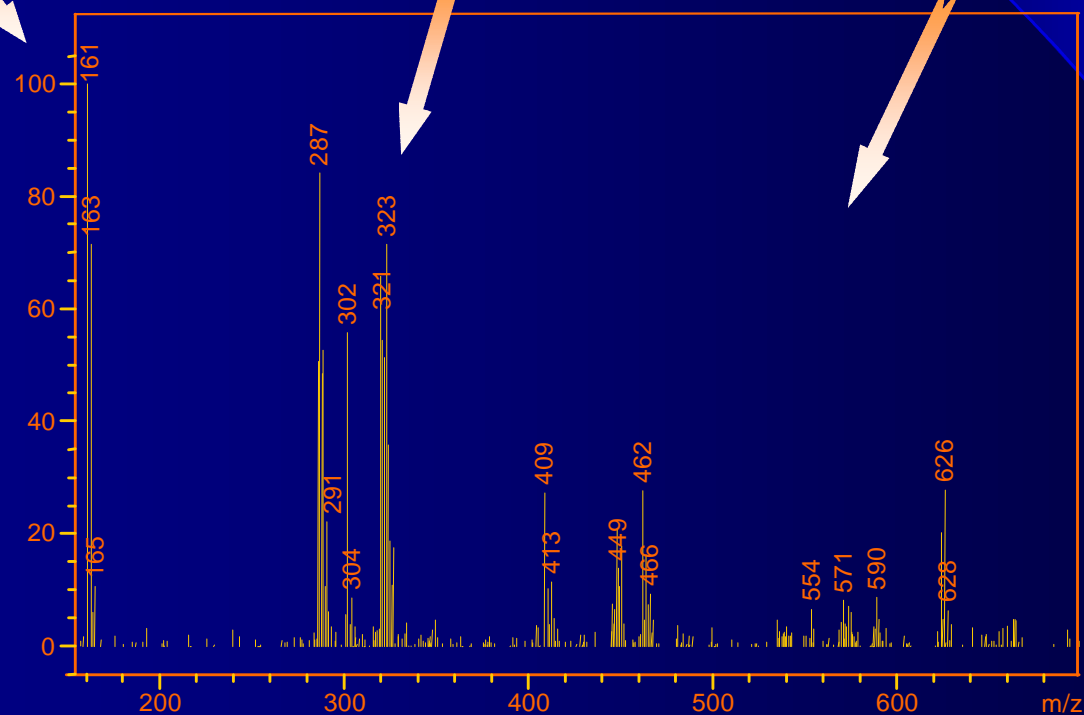
[E. Laurenti, E. Ghibaudi, G. Todaro, R.P. Ferrari *J. Inorg Biochem.* (2002) submitted]

Mass spectrum of the reaction mixture after 60 minutes incubation

2,6-DCP

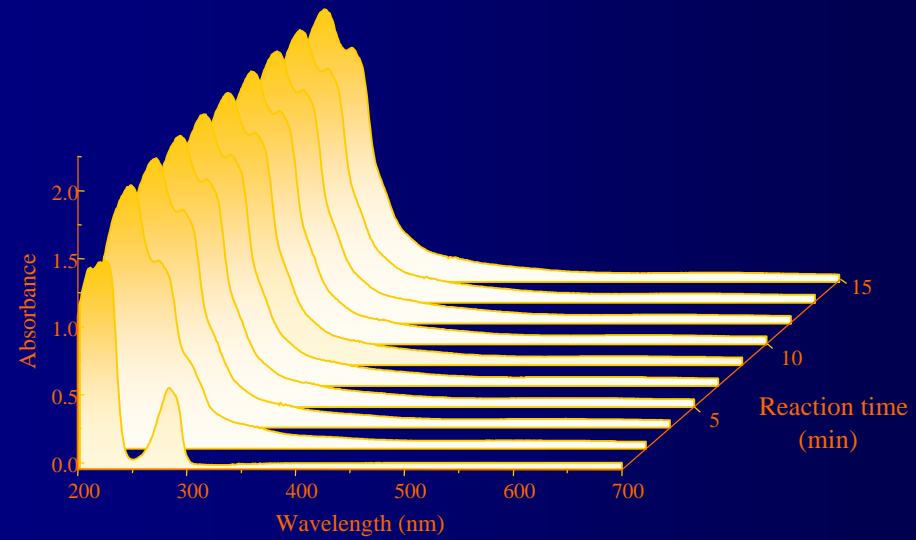
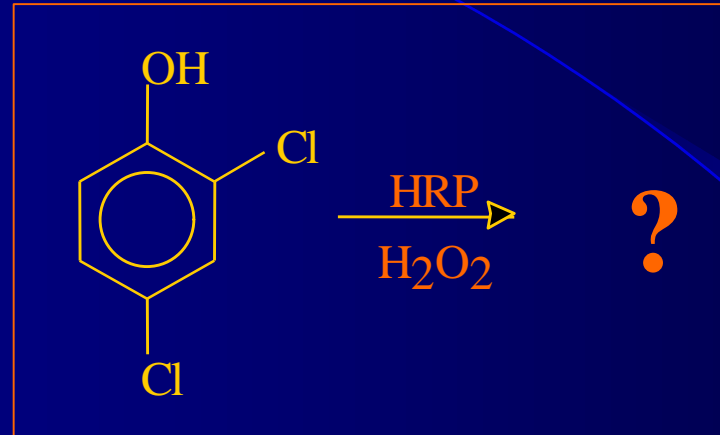
A, B

Further reaction products

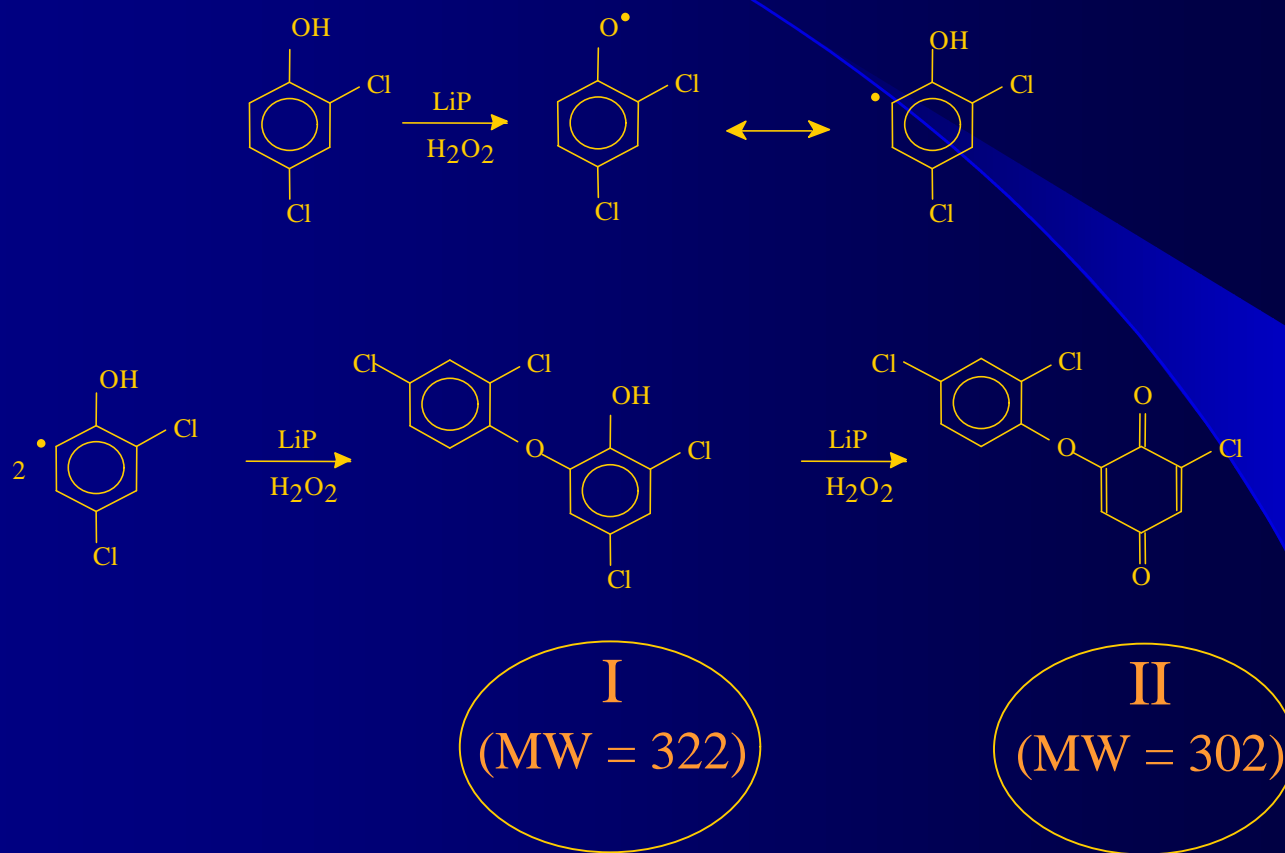


[E. Laurenti, E. Ghibaudi, G. Todaro, R.P. Ferrari *J. Inorg Biochem.* (2002) submitted]

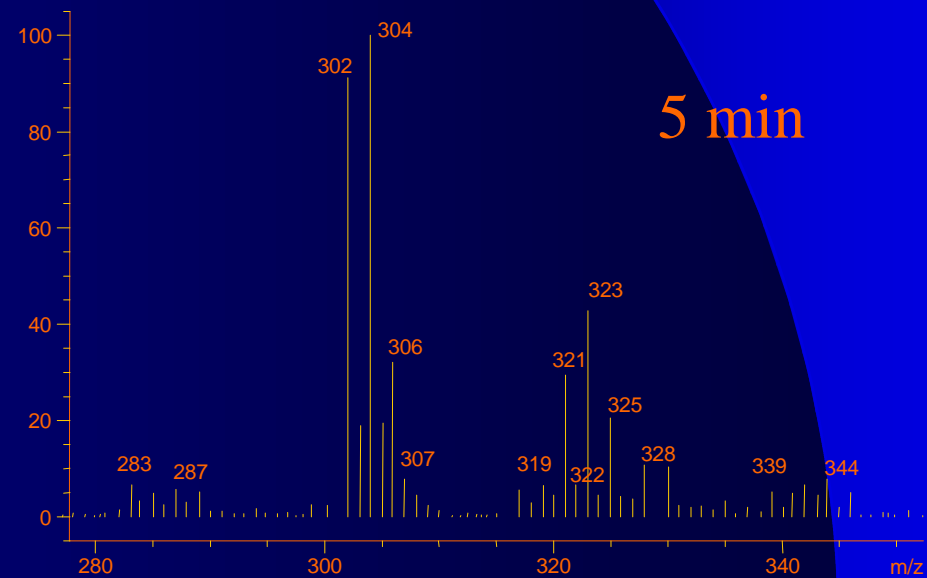
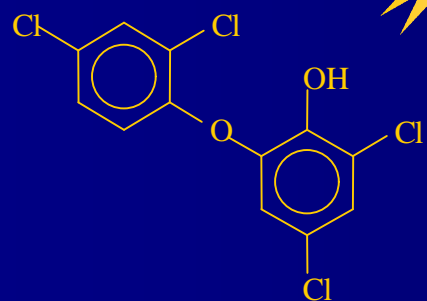
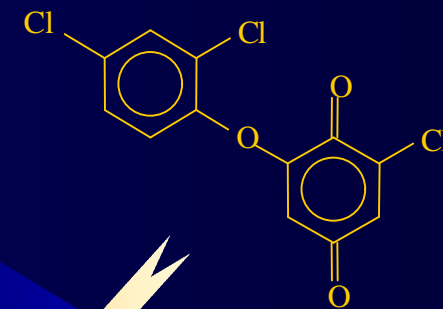
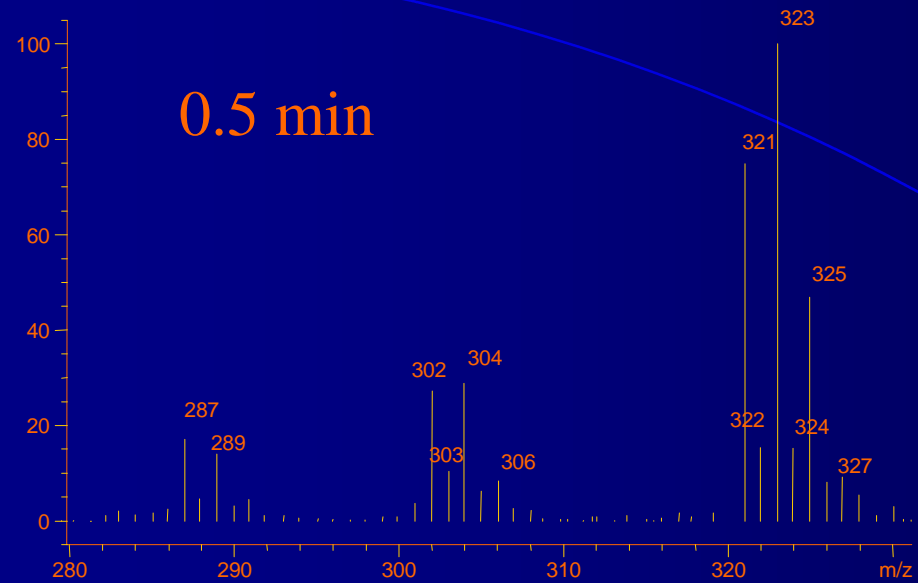
2,4-Dichlorophenol/HRP/H₂O₂



Mechanism of 2,4-DCP oxidation by lignin peroxidase

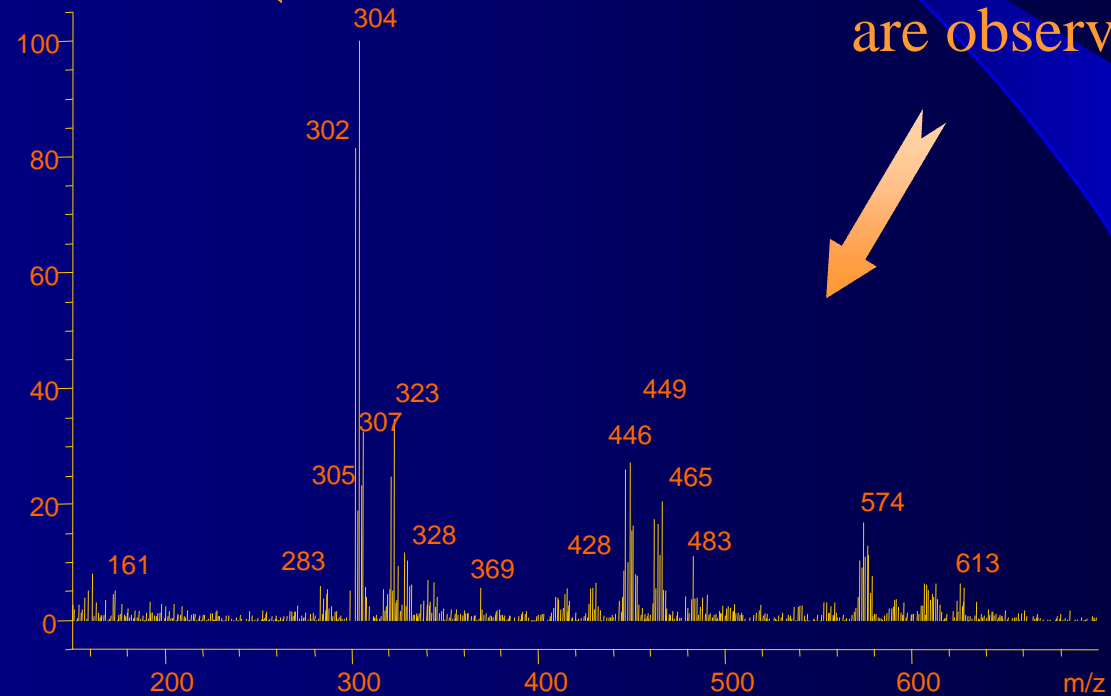


[Hammel K.E., Tardone P.J. *Biochemistry* (1988) 27,6563-6568]



After 15 minutes, the quinone is the most abundant species

Further products characterised by higher molecular weight are observed



Conclusions

- All chlorophenols investigated in this study can be oxidised by HRP
- The oxidation always starts with a radical formation, according to the typical mechanism of peroxidases
- The subsequent reaction steps are governed by the number and position of the chlorine substituents on the aromatic ring
- The oxidation of both tri- and penta-chlorophenol gives rise to a single stable product
- Dichlorophenols give different products that evolve with time and turn into higher molecular weight species that can be separated from the reaction mixture by precipitation. This suggests the possible application of this method in the field of environmental detoxification

Acknowledgements

- Eliano Diana, Dip. Chimica I.F.M., Università di Torino
- Prof. G.A. Vaglio, Roberto Rabezzana, Dip. Chimica generale ed organica applicata, Università di Torino
- Prof. A. Vanni, Roberta Gamberini, Dip. Chimica Analitica, Università di Torino

« Chemfiles » :

La nouvelle liaison chimique ALDRICH



- Vol.1 N°1 : Couplage de Suzuki
- Vol.1 N°2 : Nouveaux arylaldéhydes
- Vol.1 N°3 : Produits inorganiques et organométalliques de haute pureté
- Vol.1 N°4 : Polymères électroniques et précurseurs
- Vol.1 N°5 : Acides aminés non naturels
- Vol.1 N°6 : Silsesquioxanes
- Vol.1 N°7 : Chimie verte
- Vol.2 N°2 : Couplage de Suzuki (2)

A titre d'exemple la brochure chimie verte traite des liquides ioniques, de la synthèse organique en phase fluorée, ou bien encore des agents de transfert de phase, trois techniques qui ouvrent de nouvelles perspectives en chimie organique, catalyse ou chimie combinatoire.

La brochure couplage de Suzuki propose une large gamme d'acides ou d'esters boroniques, fraîchement sortis de nos centres de recherche.

Découvrez ces nouveaux « chemfiles » et tous ceux à venir sur notre site internet :

<http://www.sigmaaldrich.com>

Ou demandez une copie de ces passionnantes brochures auprès de Sigma Aldrich France par fax au 04 74 99 10 80