



80e du Congrès de l'Acfas

Colloque 207 - Chimie verte et catalyse

[Version imprimable \[2\]](#)

Responsable(s)

André CHARETTE *Université de Montréal*, Audrey MOORES *Université McGill*

Description

La chimie verte et la catalyse constituent une nouvelle façon d'aborder la chimie dans son ensemble. Ce colloque permet la présentation de nouvelles approches pour réduire les impacts environnementaux liés à la pratique de la chimie et à son utilisation dans des procédés industriels. Plusieurs aspects d'une chimie plus verte y sont abordés : le développement de solvants écologiques, l'invention de nouvelles réactions catalytiques homogènes, le développement de réactions catalytiques hétérogènes faciles à recycler, les méthodes de synthèse assistée par des catalyseurs de source naturelle et des enzymes, les nouveaux outils pour la synthèse moléculaire verte ainsi que l'évaluation, la commercialisation et la réglementation entourant la chimie verte.

La chimie pratiquée de façon traditionnelle laisse généralement une empreinte sur l'environnement. Que ce soit au niveau de l'énergie consommée au moment d'une réaction chimique, des quantités de matériaux de départ nécessaires ou des résidus produits au moment d'une transformation, la catalyse chimique amène toujours une amélioration globale de ces processus. Le développement de nouvelles transformations procédant par des approches catalytiques améliorées résultent invariablement en des procédés plus respectueux de l'environnement. Tous ces aspects d'une chimie visant une réduction de l'impact environnemental sont présentés dans le cadre de ce colloque, individuellement ou en combinaison.

Programme

Lundi 7 Mai 2012

8 h 55 - 12 h 15

Session 1

Communications orales

Bâtiment – Local : Palais des congrès – 524A

8 h 55 Mot de bienvenue

9 h 00 Pierre H. DIXNEUF *Université de Rennes 1*

Les catalyseurs du ruthénium(II) au service de la fonctionnalisation de liaisons C-H inertes pour une catalyse plus verte

La fonctionnalisation directe de liaisons C-H par des catalyseurs du palladium remplace déjà certaines réactions classiques de couplages mixtes impliquant un organométallique. L'utilisation de catalyseurs à base de ruthénium(II), en alliant faible coût et stabilité du catalyseur à l'air ou dans l'eau, est en pleine expansion. Elle contribue déjà à créer des couplages régiosélectifs impliquant des arènes fonctionnels dans des conditions de la chimie verte.

L'objectif de cette présentation sera de montrer la fonctionnalisation de liaisons inertes sp^2 C-H par réactions directes avec des halogénures d'aryle et d'hétérocycle en présence de catalyseurs ruthénium(II)-arène et d'une base coordinante, carbonate ou carboxylate, et de discuter le mécanisme de cette activation/déprotonation de liaisons C-H dirigées par des groupements fonctionnels.

Des exemples de synthèse de dérivés polyaromatiques et polyhétérocycles variés seront présentés dans des solvants non toxiques.

L'oléfination directe d'arènes, par déshydrogénation oxydante, sera réalisée par des catalyseurs du ruthénium(II) associés à plusieurs oxydants.

Une attention particulière sera apportée à la fonctionnalisation de liaisons C-H dans l'eau, comme l'arylation temporaire d'imines ou la synthèse de ligands polydentants.

1. Percia B. Arockiam, C. Fischmeister, C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *Green Chem*, 2011, 13, 3075-3078.

2. Bin Li, Jean-Baptiste Sortais, Christophe Darcel, Pierre H. Dixneuf, *ChemSusChem*, 2012, ASAP

9 h 50 Jean-Christian LEMAY *Université Laval*, Vincent DEMERS-CARPENTIER *Université Laval*, Guillaume GOUBERT *Université Laval*, Peter MCBREEN *Université Laval*

Reconnaissance chirale et organisation stéréosélective

La demande de produits énantiopurs, particulièrement par l'industrie pharmaceutique, conjuguée au désir de réduire l'empreinte environnementale de l'industrie, fournit une importante motivation au développement de méthodes de catalyse asymétrique hétérogène.

Parmi les approches prometteuses, notons celles se basant sur la création de sites énantiométriques sur un catalyseur par la chimisorption d'un modificateur chirale. Ces réactions demeurent toutefois bien souvent mal comprises, et la rationalisation des assemblages entre les modificateurs chiraux et les substrats pro-chiraux est nécessaire aux développements futurs. Dans cette optique, nous avons étudié de tels assemblages avec la molécule prochirale céto-pantolactone (KPL) et le modificateur chirale (*R*)-1-(1-naphthyl)éthylamine ((*R*)-NEA) par microscopie à effet tunnel. Une étude statistique des assemblages formés par ces deux molécules révèle que le KPL interagit différemment avec chacun des deux conformères du (*R*)-NEA présent sur la surface. Il est possible d'obtenir des informations régio- et stéréospécifiques sur ces différents assemblages, qui peuvent être utilisées afin de procéder au développement rationnel de nouveaux chemins catalytiques, de même qu'à l'amélioration de ceux qui sont déjà connus.

10 h 10 Guillaume JACQUEMOT *UQAM - Université du Québec à Montréal*, Sylvain CANESI *UQAM - Université du Québec à Montréal*

Développement de nouvelles méthodologies d'oxydation à base d'iode hypervalent

Basée sur les précédentes recherches développées au laboratoire, de nouvelles méthodologies d'oxydation à l'iode hypervalent ont été mises au point.

Parmi elles, les réactions ispo-oxydatives permettent la transformation rapide, à l'aide d'un réactif à l'iode hypervalent, de substrats simples tels que des phénols en composés hautement fonctionnalisés contenant un centre quaternaire connecté à plusieurs centres Sp^2 par le transfert d'un groupement aryl de manière intramoléculaire. Cette stratégie est basée sur le concept ``d'umpolung aromatique`` et évite l'emploi de métaux lourds toxiques pour l'environnement. Une application de cette méthodologie à la synthèse d'alcaloïdes de la famille des *Amaryllidaceae* est également à l'étude actuellement.

Une nouvelle méthode d'oxydation douce et sélective d'amines benzyliques encombrées en aldéhydes, de type Polonovski, a également été développée récemment. Cette méthodologie verte constitue un précurseur d'aldéhyde efficace et ses applications possibles en synthèses sont multiples.

10 h 30 Pause

10 h 45 Baptiste PLANCQ *Université Laval*, Thierry OLLEVIER *Université Laval*

Avancées récentes en catalyse énantiosélective par des complexes chiraux de fer(II)

Un nouveau complexe chiral de fer(II) a été développé pour la catalyse énantiosélective des réactions de Mukaiyama aldol et d'ouvertures d'époxydes *méso*. Une grande variété d'aldéhydes a été utilisée dans la réaction d'aldolisation en conditions aqueuses et les aldols correspondants ont été obtenus avec de très bons rendements (généralement 95–99%) et d'excellentes diastéréo- et énantiosélectivités (*er (syn)* jusqu'à 99:1). L'ouverture d'époxydes *méso* a pu être réalisée en utilisant différents nucléophiles. D'excellentes énantiosélectivités ont pu être atteintes en utilisant des conditions réactionnelles simples (*er* jusqu'à > 99.5:0.5). Ces projets ont également permis la caractérisation du premier complexe chiral de fer heptacoordiné.

11 h 05 Julien GRAVEL *Université de Montréal*, Vincent GAUCHOT *Université de Montréal*, Andreea SCHMITZER *Université de Moncton*

Organocatalyse asymétrique induite par l'anion d'un liquide ionique

La catalyse asymétrique utilisant des liquides ioniques (LI) catalytiques est un sujet grandissant dans la synthèse organique. Plusieurs exemples de réactions catalytiques induites par les LI sont facilement retrouvés dans la littérature. En effet, les cations catalytiques y sont massivement rapportés. Nous voulons rapporter ici un très rare exemple d'un anion catalytique qui engendre de la chiralité dans une réaction d'addition de Michael. De plus, nous voulons rapporter la possibilité de recycler le mélange réactionnel afin de le réutiliser afin de poursuivre les synthèses asymétriques sur de nouveaux substrats.

11 h 25 Michel LACHANCE *Centre québécois de valorisation des biotechnologies*

L'industrie de la chimie verte : tendances, opportunités et potentiels pour le Québec

Au cours de la dernière décennie, la chimie verte a connu un développement considérable : elle constitue maintenant une voie incontournable pour l'industrie chimique. Le Québec ne peut rester à l'écart de cette tendance. Déjà, la recherche dans le domaine y est importante et une masse critique existe. L'industrie québécoise est sensible à ce virage important. Les potentiels sont réels et la concurrence nous oblige même à prendre cette direction. La chimie durable peut être un catalyseur majeur pour l'industrie chimique québécoise. Ce qui manque c'est une vision d'ensemble et des informations plus précises sur les technologies et produits qui se développent, les marchés potentiels, les modèles d'affaires, les atouts et contraintes de développement, les secteurs et les niches à privilégier.

La présentation esquissera les grandes lignes de l'étude sur la chimie durable initiée par le

CRIBIQ, en collaboration avec plusieurs partenaires, afin de stimuler et d'appuyer les efforts des acteurs québécois à prendre ce virage industriel. Cette étude sera dévoilée officiellement en septembre 2012. Les principaux points abordés lors de cette session seront : les tendances et les développements technologiques et d'affaires au niveau mondial, les créneaux et les segments porteurs, les possibilités de bâtir certaines grappes industrielles d'avenir au Québec.

13 h 30 - 17 h 00

Session 2

Communications orales

Bâtiment – Local : Palais des congrès – 524A

13 h 45 Jérôme CLAVERIE *UQAM - Université du Québec à Montréal*
Synthèse catalytique de polymères en milieu aqueux

Traditionnellement, la synthèse des polyoléfinés par voie catalytique nécessite des catalyseurs oxophiles qui ne tolèrent qu'un nombre très restreint de fonctionnalités. L'usage de ces catalyseurs est donc restreint à la polymérisation de l'éthylène et des alcènes terminaux. Au cours des années, nous avons mis au point une série de catalyseurs à base de nickel ou de palladium qui permettent l'insertion de monomères polaires (acide acrylique, anhydride maléique, acrylamides, etc...), et cela même en présence d'eau. Dans cette communication, nous présenterons ces catalyseurs, mettrons en évidence quelques différences mécanistiques qui apparaissent lorsque la polymérisation est réalisée en présence d'oléfinés très polaires ou en présence d'eau, et enfin, nous donnerons un aperçu de quelques nouveaux matériaux qui peuvent être préparés de cette manière. En particulier, nous montrerons comment cette technique pourrait être avantageuse pour la préparation de revêtements polymériques (peinture, vernis, adhésif) sans composé organique volatil.

14 h 35 Laura MAMANI LAPARRA *Université de Montréal*, Hélène LEBEL *Université de Montréal*
La chimie verte appliquée aux réactions d'amination intramoléculaire : nouveaux réactifs et solvants biodégradables

Dans cette présentation, il sera question de la formation catalytique de liaisons C-N, via la fonctionnalisation intramoléculaire de liaisons C-H à l'aide de nitrènes métalliques. Il y a quelques années, nous avons développé les *N*-tosyloxycarbamates comme précurseurs de nitrènes dérivés des dimères de rhodium, lesquels conduisent à des réactions d'insertion dans des liaisons C-H de façon intra- et intermoléculaire avec de très bons rendements. Bien que cette approche synthétique permette de sauver plusieurs étapes de transformation de groupements fonctionnels et qu'elle soit catalytique, plusieurs aspects méritaient étude, afin d'en arriver à un processus qui soit plus respectueux de l'environnement. En effet, les solvants généralement utilisés dans ce type de réaction sont les solvants chlorés ou dérivés de benzène. De plus, à l'instar des autres méthodologies d'amination, des sous produits dérivés de benzène sont obtenus. Nous avons étudié différents paramètres afin d'en arriver à appliquer plusieurs des principes de la chimie verte à cette réaction. Ainsi, nous avons étudié différents solvants biodégradables dans cette réaction. Nous avons également mis au point de nouveaux réactifs, qui génère un sous produit biodégradable, le méthane sulfonate. Dans cette présentation, nous présenterons les résultats obtenus pour la réaction intramoléculaire qui permet de synthétiser différentes oxazolidinones substituées. Les aspects de sélectivités seront discutés.

14 h 55 Alexandre ROMANENS *Université de Sherbrooke*, Guillaume BÉLANGER *Université de Sherbrooke*

Développement d'une réaction Vilsmeier-Haack asymétrique catalytique

La génération de centres quaternaires complètement carbonés tels que retrouvés dans les acides $\beta^{2,2}$ -aminés et 1,3-amino-alcools est un défi de taille en chimie organique. Les méthodes connues ont plusieurs limites (utilisation de réactifs chiraux très dispendieux, d'auxiliaires chiraux à installer puis à cliver, limite au niveau de la substitution des substrats, etc.). Or, nous avons récemment découvert que des nucléophiles-p carbonés tels les éthers d'énols peuvent additionner efficacement de façon intermoléculaire sur des amides activés pour générer une variété d'esters $\beta^{2,2}$ -, $\beta^{2,2,3}$ - et potentiellement $\beta^{2,2,3,3}$ -aminés, en plus des amino-alcools et des acides aminés correspondants. Ces types de composés sont largement utilisés en chimie médicinale comme précurseurs pour la synthèse de molécules bioactives ayant un potentiel thérapeutique, ou comme ligands en catalyse. De plus, nous développons une version asymétrique qui comblera les lacunes des méthodes actuelles. La présentation portera donc sur la mise au point de la version racémique, sur la variété des produits obtenus par cette méthode, ainsi que sur les applications en version non-racémique.

15 h 15 Pause

15 h 30 Audrey MOORES *Université McGill*, Reuben HUDSON *Université McGill*, Monika J. RAK *Université McGill*, Ciprian M. CIRTIU *Université McGill*

Des nanoparticules à base de fer comme catalyseurs récupérables magnétiquement

Les nanoparticules magnétiques (NPMs) – i.e. séparables des produits et de la solution réactionnelle par l'utilisation d'un aimant – ont été utilisées avec succès en catalyse. L'utilisation de nanoparticules simples, non-fonctionnalisées, à base de fer est particulièrement attrayante dans le contexte de la chimie verte du fait de la simplicité de la préparation du catalyseur et du grand potentiel de réutilisation. En particulier, des nanoparticules constituées d'un cœur de fer zéro et d'une coquille d'oxyde de fer se sont avérées actives pour la réaction d'hydrogénation des doubles liaisons C=C.¹ Étonnement cette réaction est possible dans l'éthanol et dans un mélange eau-éthanol. Cette réaction est sélective pour les liaisons C=C et n'affecte pas les liaisons C=O. De façon intéressante, le fer zéro du cœur résiste à l'oxydation, par l'eau ou l'oxygène. La couche d'oxyde de fer joue ici un rôle protecteur clef. Par ailleurs, ces nanoparticules peuvent être utilisées comme support et réducteur pour des sels de cuivre. Ces particules sont alors décorées par de petites particules de cuivre et s'avèrent très efficaces pour la catalyse de la condensation de Huisgen.² Ces nanoparticules peuvent être récupérées magnétiquement et réutilisées jusqu'à 5 fois.

1. Hudson, R.; Rivière, A.; Cirtiu, C. M.; Luska, K. L.; Moores, A., *Chem. Comm.* 2012, 10.1039/C2CC16438H

2. Hudson, R.; Li, C. J.; Moores, A., *Green Chem.* 2012, 10.1039/c2gc16421c.

16 h 20 Yi DONG *Université Laval*, Vincent DEMERS-CARPENTIER *Université Laval*, Guillaume GOUBERT *Université Laval*, Federico MASINI *Université Laval*, Raphael LAFLEUR-LAMBERT *Université Laval*, Stéphane LAVOIE *Université Laval*, Gautier MAHIEU *Université Laval*, John BOUKOUVALAS *À déterminer*, Haili GAO *Aarhus University*, Anton M. H. RASMUSSEN *Aarhus University*, Lara FERRIGHI *Aarhus University*, Yun Xiang PAN *Aarhus University*, Bjørk HAMMER *Aarhus University*, Peter MCBREEN *Université Laval*

Étude du cycle complet d'une réaction d'hydrogénation asymétrique hétérogène sur une surface de Pt(111) chiralement modifiée

L'hydrogénation asymétrique hétérogène est une façon de synthétiser les molécules chirales d'importance pour l'industrie pharmaceutique qui présente de nombreux avantages, tel que facilité de séparation du catalyseur et du produit, s'inscrivant dans le domaine de la chimie verte.

Une approche prometteuse consiste en la chimisorption d'un modificateur chiral afin de créer un site chiral actif. L'interaction du réactif prochiral avec le modificateur chiral permet de biaiser la réaction pour obtenir un fort excès énantiomérique. Une utilisation synergique de la microscopie à effet tunnel (STM), de la spectroscopie infrarouge (RAIRS) et de la modélisation par théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) permet d'étudier de tels systèmes. L'étude sur la réaction d'hydrogénation du réactif 2,2,2-trifluoroacétophène (TFAP) sur le Pt(111) chiralement modifié par le (*R*)-naphtylethylamine ((*R*)-NEA) sera présenté. Nos résultats permettent de visualiser l'étape clé de préorganisation du réactif de manière régio- et stéréosélective(1), suivi par son hydrogénation en deux étapes (2).

1. V. Demers-Carpentier, G. Goubert, F. Masini, R. Lafleur-Lambert, Y. Dong, S. Lavoie, G. Mahieu, J. Boukouvalas, H. Gao, A. Rasmussen, L. Ferrighi, Y.-X. Pan, B. Hammer, P. H. McBreen, *Science.*, 2011,334, 776.

2. V.Demers-Carpentier, G.Goubert, F. Masini, Y. Dong, A. Rasmussen, B. Hammer, P.H. McBreen, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2012,3, 92.

16 h 40

Mihaela CIBIAN *Université de Montréal*, Daniel CHARTRAND *Université de Montréal*, Garry HANAN *Université de Montréal*, Saya TANAKA *Kyushu University*, Ken SAKAI *Kyushu University*

Les complexes hydroxyamidinates de cobalt(II) : de potentiels catalyseurs pour la production de dihydrogène?

Pour les complexes hydroxyformamidinates de cobalt(II), les propriétés électroniques de l'interaction métal-ligand et l'encombrement stérique généré par les substituants du ligand sont combinées de façon à conférer une géométrie plan-carré autour du centre métallique.

Ce type de géométrie est plutôt rare pour un métal Co(II) d^7 de coordination 4, dans un environnement de ligands bidentates.[1] Leur ressemblance aux analogues Co-bisdiméthylglyoxime, connus pour leur capacité de catalyser la production de H_2 , a conduit à l'étude de ces complexes pour en évaluer leur potentiel.

Des systèmes photo-catalytiques basés sur des photo-sensibilisateurs (PS) de Re – [Re(bpy)Br(CO)₃] (PS1), [Re(bpy)(py)(CO)₃](PF₆) (PS2) et [Re(2,2'-bpy)(4,4'-bpy)(CO)₃](PF₆) (PS3) – avec des complexes hydroxyformamidinates de Co(II) comme catalyseurs pour la réaction d'évolution de H_2 ont été investigués.[2] Les résultats préliminaires, (utilisant triéthanolamine comme donneur sacrificiel, dans DMF), montrent que le système le plus performant est le PS3 couplé avec le catalyseur bis(*N*-hydroxy-*N,N'*-bis(2,6-diméthylphényl)formamidinate) de Co(II). Pour ce système, la production totale en fonction du nombre de moles du catalyseur a été augmentée d'un facteur de 30 en diminuant la concentration (de 0.5 à 0.01 mM, à la même stœchiométrie PS : catalyseur).

[1] Cibian, M.; Derossi, S.; Hanan, G. S. *Dalton Trans.* 2011, 40, 1038

[2] Probst, B.; Kolano, C., Hamm, P.; Alberto, R.; *Inorg. Chem.*, 2009, 48, 1836

Mardi 8 Mai 2012

9 h 00 - 11 h 55

Session 3

Communications orales

Bâtiment – Local : Palais des congrès – 524A

9 h 00

Gwilherm EVANO *Université Libre de Bruxelles*

Synthèse totale et méthodologie en catalyse au cuivre

Née au début des années 1900 avec les travaux pionniers d'Ullmann et Goldberg, le développement de la catalyse au cuivre a été freiné pendant près d'un siècle par des conditions de réaction drastiques et un engouement général pour d'autres métaux de transition. L'introduction de ligands simples pour les complexes de cuivre au début du 21^{ème} siècle a permis une véritable renaissance de la catalyse au cuivre qui est en train d'émerger comme un outil redoutablement efficace.[1] De nombreux systèmes catalytiques généraux, peu toxiques et peu onéreux ont été récemment développés pour la formation de liaisons carbone-hétéroatome et carbone-carbone dans des conditions douces. Ces systèmes sont de plus en plus utilisés en milieux académique et industriel et ont permis d'apporter des solutions efficaces à un certain nombre de problèmes de synthèse organique.

Nous avons développé ces dernières années différents procédés basés sur l'utilisation de la catalyse au cuivre pour la mise au point de nouvelles réactions et pour la synthèse totale de différents produits naturels et/ou biologiquement actifs. Le développement de ces synthèses et de ces procédés, l'étude de leurs champs d'applications, de leurs limitations et des mécanismes impliqués seront présentés.

[1] Revues sur la catalyse au cuivre : (a) Evano, G.; Blanchard, N.; Toumi, M. *Chem. Rev.* 2008, 108, 3054. (b) Monnier, F.; Taillefer, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, 48, 6954. (c) Surry, D. S.; Buchwald, S. L. *Chem. Sci.* 2010, 1, 13.

9 h 50

marie MORIN *Université McGill*, Daniel ST-CYR *Université McGill*, Bruce A. ARNDTSEN *Université McGill*

Applications d'un nouveau 1,3-dipole : synthèse de pyrroles et de pyrrolines régio - et énantioccontrôlée

Les réactions de cycloadditions 1,3-dipolaires sont devenues un outil important pour la formation d'hétérocycles à 5 membres. Cependant, l'utilité des 1,3-dipoles est souvent réduite par la synthèse multi-étapes de leurs précurseurs. Le challenge est alors devenu l'accès à des 1,3-dipoles hautement substitués en un minimum d'étapes et de déchets. Au sein de notre laboratoire, nous avons développé un nouveau 1,3-dipole, généré facilement en un seul pot par la réaction d'imines, de chlorure d'acides et de phosphonites (PR₃). Ce composé, analogue aux Münchnones, peut générer une vaste gamme de pyrroles par la cycloaddition avec divers alcynes. Une des caractéristiques intéressantes de cette réaction est le contrôle de la régiosélectivité par l'unité PR₃, permettant de générer sélectivement des complexes pyrroles avec un contrôle indépendant des 5 substitués du pyrrole. Ce haut niveau de sélectivité diffère des classiques 1,3-dipoles, qui en général, présentent une pauvre régiosélectivité. Nous avons également démontré que ce Phospha-Münchnone peut générer des pyrrolines par la cycloaddition intramoléculaire d'alcène. Cette réaction est non seulement très efficace mais elle aussi offre une nouvelle approche pour contrôler l'énantioselectivité de la cycloaddition par la facile insertion de phosphites chiraux. Ce 1,3-

dipole fournis donc une approche unique pour contrôler la chiralité lors de la synthèse de pyrroline.

10 h 10 Dominic Fiset *Université de Montréal*, André Charette *Université de Montréal*

Hydrolyse assistée par micro-ondes : synthèse efficace de cystéines quaternaires

Les acides aminés quaternaires jouent un rôle clé en chimie médicinale puisqu'ils permettent de modifier les propriétés structurales d'un peptide en plus de les rendre plus résistants aux protéases. Plus spécifiquement, les cystéines quaternaires, telle que la (*R*)- α -méthylcystéine, présentent un intérêt particulier, car elles permettent de rigidifier la structure d'un peptide via des ponts disulfures. De plus, cette unité se retrouve dans plusieurs produits naturels présentant une puissante inhibition du VIH-1, dont la thiangazole, la cyclothiazomycin, la largazole, les hioamides, le bisebromoamide et les grassypeptolides.

La méthode la plus efficace pour accéder à ces synthons consiste en l'autoreproduction de stéréoisomères telle que développée par le groupe de Pattenden. Une limitation importante de cette méthodologie est le long temps de réaction pour l'hydrolyse en plus de plusieurs limitations au niveau des substrats tolérés.

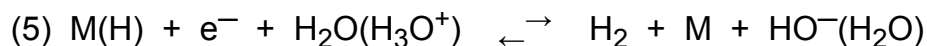
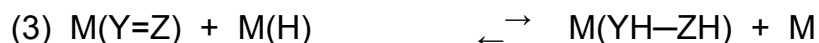
Notre groupe a développé une alternative à cette utilisant l'irradiation aux micro-ondes, permettant de rendre cette méthodologie plus efficace en plus d'en élargir l'étendue réactionnelle. Cette méthode peut être facilement reproduite sur plus grande échelle, permettant d'obtenir une variété de cystéines quaternaires sur plusieurs grammes.

10 h 30 Pause

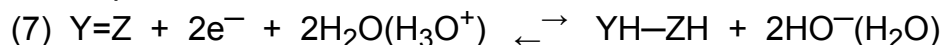
10 h 45 Jean Lessard *Université de Sherbrooke*

L'hydrogénation électrocatalytique est-elle un procédé électrochimique vert et d'intérêt pour la synthèse organique?

L'hydrogénation électrocatalytique (*HÉC*) d'un substrat organique insaturé, $Y=Z$, en milieu aqueux implique la réaction du substrat adsorbé à la surface de la cathode (cathode = catalyseur), $M(Y=Z)$, avec l'hydrogène chimisorbé, $M(H)$ (équations 3 et 4 où M représente un site actif ou site d'adsorption du catalyseur). La réaction d'hydrogénation proprement dite fait intervenir les mêmes étapes que l'hydrogénation catalytique classique sur catalyseur hétérogène ($HC_{hét}$) (équations 2 à 4). La différence entre *HÉC* et $HC_{hét}$ réside dans la génération de $M(H)$. En *HÉC*, $M(H)$ est généré *in situ* par réduction de l'eau (équation 1) tandis qu'en $HC_{hét}$, $M(H)$ est généré par dissociation thermique du dihydrogène (réaction retour de l'équation 6).



Les avantages et les désavantages de l'*HÉC* par rapport à l' $HC_{hét}$ et par rapport à l'hydrogénation électrochimique classique sur cathodes non catalytiques (électronation-protonation (*ÉP*), équation 7) de même que la portée synthétique et les limitations de l'*HÉC* seront présentés et illustrés.



11 h 35 Daniel CHARTRAND *Université de Montréal*, Nicholas RANDELL *Université de Montréal*,
Garry HANAN *Université de Montréal*
Études de production d'hydrogène gazeux par photocatalyse à base de chromophores métalliques

L'objectif de notre recherche est la synthèse de chromophores pour leurs applications dans des assemblages de photocatalyseurs pour la génération d'hydrogène gazeux par hydrolyse.

La mise en place d'un photoréacteur, couplé à un chromatographe en phase gazeuse dédié a permis de quantifier la production d'hydrogène de nos systèmes réactionnels avec une grande précision. Ce système, à débit continu, permet de suivre l'évolution de l'hydrogène en temps réel avec une grande sensibilité (nmol de H₂ par minute). Ceci donne donc de l'information à la fois sur la vitesse de catalyse et le rendement total par intégration.

Différents systèmes catalytiques à base de rhénium ou ruthénium comme chromophore et de cobalt comme catalyseur ont été étudiés par cette technique et les faits saillants de cette recherche seront présentés.

13 h 30 - 16 h 50

Session 4

Communications orales

Bâtiment – Local : Palais des congrès – 524A

13 h 30 Frédéric FONTAINE *Université Laval*, Josée BOUDREAU *Université Laval*, Marc-André COURTEMANCHE *Université Laval*, Maude DESROCHES *Université Laval*
Les molécules ambiphiles : exploration d'un nouveau paradigme en chimie de coordination et en catalyse

Depuis une dizaine d'années, les molécules ambiphiles, c'est-à-dire possédant à la fois une base de Lewis et un acide de Lewis dans le même squelette, ont ouvert des avenues inédites d'intérêt pour la chimie verte et la catalyse. Notamment, il a été démontré que des composés de type phosphine-boranes et phosphine-alanes étaient en mesure d'activer des petites molécules comme le dioxyde de carbone et l'hydrogène moléculaire, permettant entre autres des réactions d'hydrogénation sans métal. La coordination de ces molécules permet également de créer de nouvelles espèces organométalliques possédant deux sites actifs à proximité l'un de l'autre, ce qui permet des interactions nouvelles et inhabituelles, notamment la génération de ligands de type Z, ou encore une amplification de l'activité catalytique par des effets collaboratifs qui ne sont pas sans faire penser aux systèmes enzymatiques. Cette présentation portera sur les avancements de notre groupe de recherche sur la coordination de molécules ambiphiles de type R₂Al-X-PR'₂ (R; R' = alkyle ou aryle; X = CH₂ ou NR) aux métaux de transition de la droite (notamment le rhodium et le nickel) ainsi que sur leur activité dans des systèmes d'intérêt comme l'activation et la valorisation des alcanes et du dioxyde de carbone.

14 h 20 Hannah GUERNON *Université de Sherbrooke*, Claude LEGAULT *Université de Sherbrooke*
Développement de ligands carbène N-hétérocyclique anioniques basés sur les ylures de N-iminoimidazolium

Les ligands carbène (NHC) permettent la création de catalyseurs efficaces et ont été utilisés

dans de nombreuses applications (*i.e.* couplage croisé, métathèse). Les ligands carbène anioniques (ANHC) ont été moins exploités mais démontrent un potentiel tout aussi intéressant. En effet, l'ajout d'un chaînon anionique, rendant le ligand bidentate, introduit une rigidité au niveau du ligand, ce qui peut améliorer la projection de chiralité dans le cas d'un ligand chiral. De plus, cette nature bidentate pourrait avoir un impact très positif sur la stabilité des complexes formés. Nous développons présentement une nouvelle classe de ligand ANHC basée sur les ylures de *N*-iminoimidazolium. Ces composés sont aisément formés par l'amination d'un imidazole. Par la suite, ces derniers sont couplés à différents électrophiles qui joueront le rôle de chaînon anionique lors de la formation du complexe organométallique. De par le choix des électrophiles et des groupements R_1 et R_2 , il est possible de moduler les propriétés électroniques et stériques de ces ligands. La synthèse de nouveaux complexes d'Argent(I) et de Rhodium(I) sera présentée, ainsi qu'une étude de leur propriétés (structure, effet σ -donneur). Finalement, leur réactivité dans différentes réactions catalytiques, tel que la cycloaddition (3+2) pour les complexes d'argent, sera présentée.

14 h 40 Marc VIDAL *Université de Montréal*, Andreea SCHMITZER *Université de Moncton*
Sels chiraux BINOL-imidazolium et leurs applications en catalyse

Une nouvelle famille de sels d'imidazolium chiraux est à l'étude dans notre laboratoire. Les propriétés de ces sels, basés sur une structure BINOL-imidazolium, dépendent de plusieurs facteurs : la position des unités imidazoliums sur le BINOL (position 3, 3' ou position 6, 6'), le contre ion des imidazolium ainsi que la longueur de la chaîne carbonée des unités imidazoliums.

De par leur caractère ionique, ces molécules sont de bonnes candidates pour l'utilisation en milieu liquide ionique. Les propriétés de ces sels, leur réactivité, sélectivité et recyclabilité seront présentées dans le cadre d'une réaction de catalyse d'éthylation énantiosélective d'aldéhydes aromatiques en milieu liquides ioniques.

15 h 00 Pause

15 h 15 Xavier OTTENWAELDER *Université Concordia*
Structure et réactivité de complexes métal-nitrosoaryles bio-inspirés

Certaines métallo-enzymes sont capables de catalyser des réactions d'oxydation très difficiles comme, par exemple, l'hydroxylation d'une liaison C-H en fonction alcool. Ces enzymes utilisent l'oxygène de l'air comme oxydant, ne génèrent que de l'eau comme sous-produit, emploient des métaux non toxiques (Cu, Fe), et catalysent la réaction à température ambiante, autant de facteurs que les chimistes aimeraient voir reproduits à l'échelle industrielle. L'activation de l'oxygène par des métaux de transition (M) a fait l'objet de nombreuses recherches, mais les espèces M/O_2 sont très réactives et extrêmement difficile à isoler et étudier. Pour pallier à ce problème, nous étudions les réactions entre des complexes métalliques et des composés nitrosoaryles ($Ar-N=O$) qui sont isoélectroniques avec $O=O$. Tout comme les réactions M/O_2 , les réactions $M/ArNO$ sont soumises à des processus d'auto-assemblage, mais conduisent à des composés stables à température ambiante. Cette approche nous a permis d'isoler des espèces mimant certains intermédiaires proposés dans les cycles catalytiques enzymatiques et ouvre la voie à des études de corrélation structure-réactivité. En parallèle, nous préparons des complexes contenant un groupement nitroso intégré au sein du ligand. Nous étudions les réactions de transfert d'oxygène de ce groupement vers des substrats accepteurs dans le but de reconnaître les conditions nécessaires à l'activation de cette fonction à des fins synthétiques.

16 h 05 Klavdja FIGNOLE *Université de Montréal*, Maria T. GUNDERSEN *Université de Montréal*,
Joëlle PELLETIER *Université de Montréal*
La transglutaminase microbienne et la biocatalyse : à la recherche de nouveaux substrats

StartSelection:0000000199 EndSelection:0000001424 Au cours de ces dernières décennies, la biocatalyse s'est vue attribuer une place importante en recherche et de nombreux chercheurs contribuent au développement et à l'amélioration des biocatalyseurs. Les transglutaminases microbiennes (MTG) sont dotées d'un tel potentiel. Il s'agit de biomolécules impliquées dans la formation de liaisons isopeptidiques en réticulant les groupements γ -carboxyamide de la glutamine et ϵ -amine de la lysine en milieu cellulaire. Nous avons exploré le potentiel catalytique de la MTG en nous penchant sur sa réactivité envers de nouveaux substrats. Nous avons donc étudié à la fois les substrats amide et amine. De plus, nous avons optimisé les conditions de réaction de ces substrats pour produire, pour certains, des taux de conversion plus élevés. Cette affiche décrira nos résultats tout en mettant en évidence le potentiel de la transglutaminase microbienne envers d'autres applications biocatalytiques.

16 h 25 Sylvain ROCHELEAU *Université McGill*, Janice LAWANDI *Université McGill*, Nicolas MOITESSIER *Université McGill*
Transformations régiosélectives des sucres induites par des groupes protecteurs-directeurs

Les vaccins synthétiques sont de nos jours difficiles à synthétiser à grande échelle pour qu'ils soient disponibles à la majorité de la population. Lier des unités saccharidiques de manière efficace, économique et verte est tout un défi synthétique. Actuellement, la synthèse polysaccharidique est surtout orientée vers des étapes de protection/déprotection qui prennent du temps, qui ne sont pas économiques en ajoutant des atomes qui seront enlevés plus tard, en utilisant des composés toxiques (métaux lourds, solvants chlorés...). Dans le contexte du développement de médicaments, nous proposons de développer une nouvelle méthode synthétique de manière rapide, économique et verte. Utilisant un groupe protecteur-directeur, il est possible d'influencer la régiosélectivité de transformations chimique telles que l'acétylation, la silylation, la pivaloylation et de manière plus intéressante la glycosylation. Dans ce dernier cas, il a été montré qu'il était possible d'accroître non seulement la régiosélectivité, tout en conservant une parfaite stéréosélectivité, ce qui est très utile pour la fabrication de vaccins synthétiques. De plus, nous voulons étendre ce concept à différents sucres avec, si possible, des quantités catalytiques d'un groupe protecteurs-directeur lié de manière non-covalente. Finalement, grâce à ce concept, la synthèse de vaccins synthétique pourra un jour devenir plus efficace, plus verte, plus économique et plus disponible pour les populations moins nanties.

16 h 45 Mot de clôture