



Société Chimique de France

Division Chimie de Coordination

Anna Proust [Présidente](#)

Institut Parisien de Chimie Moléculaire
Sorbonne Université
4 Place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05
Tel.: +33 (0)1 44 27 30 34 / Email: anna.proust@sorbonne-universite.fr

Newsletter de la DCC 2021 - 2

Sommaire

Le mot de la Présidente

Prix de la Division de Chimie de Coordination 2021

Grands Prix et Prix Binationaux SCF 2021

Remise des Grands Prix, Prix Binationaux 2019 et 2020 et Distinctions SCF 2020

Journées de Chimie de Coordination 2021 et 2022

Congrès à venir

Brèves et « Highlights » de l'Activité Scientifique de nos membres

Le réseau des chimistes

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE, Siège social : 250, rue Saint-Jacques, F-75005 Paris
Direction générale : 28, rue Saint-Dominique, F-75007 Paris / Tél. : +33 (0)140 46 71 62 (63 Fax) / secretariat@societechimiquedefrance.fr
www.societechimiquedefrance.fr

Association Loi 1901 reconnue d'utilité publique – n° SIRET 329 714 216 000 10 code APE 9499Z

Le mot de la Présidente

Chères adhérentes et chers adhérents,

Cette rentrée 2021 a un goût de retour à une certaine normalité, nous avons tous retrouvé le chemin du laboratoire et si les rassemblements restent encore encadrés ils sont redevenus possibles ! C'est ainsi que nous avons tenu notre pari d'organiser les Journées de Chimie de Coordination 2021 en présentiel, ce qui était loin d'être gagné quand nous en avons pris la décision en bureau, en avril dernier, suite au report de SCF2021, que nous n'avons pas réussi à empêcher. Certes, nous avons limité le nombre de participants mais l'enthousiasme des présents à retrouver des échanges scientifiques plus conviviaux qu'à travers un écran était manifeste. Notez que l'édition 2022 est déjà programmée, début Février à Lille, comme vous pourrez le lire un peu plus loin. Comme de tradition, ce sera l'occasion d'écouter, parmi d'autres conférenciers, les lauréats des prix DCC 2021. Le bureau national de la SCF vient par ailleurs de remettre les Grands Prix et Prix Binationaux 2019 et 2020 ainsi que les distinctions 2020 lors de deux journées organisées par la section régionale Auvergne à Clermont-Ferrand.

Nous allons aussi diffuser sous peu l'appel à candidatures pour le prix de thèse DCC 2021.

Les congrès initialement prévus en 2020 ont été pour la plupart décalés en 2022, nous vous donnons une liste, non exhaustive, de ceux qui intéressent directement notre communauté. Depuis quelques années, le bureau de la DCC soutient la participation des jeunes chercheurs à des congrès internationaux en accordant des bourses, ce que nous n'avons pu mettre en œuvre ces deux dernières années. Sans engager le nouveau bureau de la DCC qui sera élu d'ici la fin de l'année, il est probable qu'un effort substantiel pourra être fait en 2022.

Le bureau de la DCC va en effet être renouvelé suite à des élections qui, selon le calendrier prévisionnel, devraient avoir lieu entre le 20 novembre et le 10 décembre, les dates exactes restant à affiner, après un appel à candidature début novembre. Après deux mandats comme vice-présidente puis présidente je ne me représenterai pas et c'est donc avec une certaine émotion que j'écris ces mots. Certains membres du bureau actuel seront candidats, je leur souhaite d'être élus et j'ai toute confiance sur la poursuite de leur engagement au service de notre Division, le cas échéant.

Comme vous en avez pris l'habitude, nous concluons ce numéro par quelques « highlights » illustrant l'activité scientifique de notre discipline.

En vous souhaitant à toutes et à tous une bonne lecture,

Anna Proust, Présidente de la DCC

Pour le bureau,

Présidente : Anna Proust (Sorbonne Université, Paris)

Vice-Président : Gilles Lemerrier (Université de Reims Champagne-Ardenne)

Secrétaire : Carole Duboc (Université Grenoble Alpes)

Trésorier : Vincent César (LCC, Toulouse)

Membres : Ally Aukauloo (Université Paris Saclay, Orsay), Stéphane Bellemin-Laponnaz (IPCMS, Strasbourg)

Prix de la Division de Chimie de Coordination 2021

Le prix jeune chercheur 2021 de la Division Chimie de Coordination récompense Gregory Nocton, Chargé de recherche CNRS au Laboratoire de Chimie Moléculaire de l'Ecole Polytechnique.

Grégory Nocton a effectué sa thèse au CEA de Grenoble avec Marinella Mazzanti (2006-2009) sur la réactivité redox et la chimie de coordination de l'uranium. Les principaux résultats de ce travail ont concerné la première observation d'échange magnétique dans les assemblages pentavalents d'uranyle (*J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16633-16645), la synthèse et l'étude spectroscopique de composés d'uranyle pentavalent stables (*J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 495-508) et la mise au point de méthodes originales pour



l'accès à des assemblages oxo ou nitrure d'uranium (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *43*, 7584 ; **2008**, *47*, 3040-3042). Grégory a ensuite effectué son post-doctorat à l'université de Californie de Berkeley avec le professeur Richard Andersen et a travaillé avec des complexes de basse valence de lanthanides et de métaux de transition se spécialisant dans l'analyse spectroscopique et théorique détaillée de complexes métalliques ayant une structure électronique singulière (*Organometallics* **2013**, *32*, 5305-5312 ; **2014**, *33*, 6819-6829 ; *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 8626-8641).

En décembre 2011, Grégory est recruté au CNRS (CRCN) au Laboratoire de Chimie Moléculaire de l'Ecole polytechnique et travaille sur la synthèse de composés organométalliques et leur caractérisation profonde (spectroscopie et théorie) avec plusieurs objectifs : (i) synthétiser des molécules très originales pour faire avancer les connaissances en chimie organométallique synthétique (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 4266-4271 ; *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 14443-14449), (ii) mieux comprendre la nature singulière de la liaison métal-ligand et la corrélation électronique dans les complexes d'éléments f (*Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 6860-6874), (iii) utiliser ces propriétés singulières pour magnifier la réactivité chimique de métaux de transition (*J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 10633-10636), (iv) activer et fonctionnaliser des petites molécules importantes telles que O₂, N₂O, N₂, CO₂ ou CH₄ (*Dalton Trans.* **2018**, *47*, 9226-9229), (v), développer des (photo)-catalyseurs originaux pour des procédés de chimie verte (vi), construire des édifices multi-métalliques pour la détection de gaz de combats et de polluants, et (vii) développer des aimants moléculaires pour les technologies quantiques (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 6042-6046).

Ces projets se développent grâce à d'importantes collaborations locales, nationales et internationales (Grégory Danoun, Ecole polytechnique ; Carine Clavaguéra, Paris-Saclay ; Boris Le Guennic et Olivier Cador, Rennes ; Olivier Maury, Lyon ; Laurent Maron, Toulouse ; Corinna Hess, TUM, Allemagne ; John Arnold and Richard Andersen, UC Berkeley, USA ; Henry La Pierre, Georgia Tech, USA) financées par des projets ANR, ERC et AID. Grégory a soutenu son HDR en 2016 et a reçu la même année la médaille de bronze du CNRS. En septembre 2017, il a été nommé professeur chargé de cours à temps incomplet (40 %) à l'Ecole polytechnique. Depuis septembre 2018, il est membre élu du comité du département de chimie de l'Ecole polytechnique et co-responsable du parcours chimie et interfaces de la troisième année d'Ecole et du master I de l'Institut Polytechnique de Paris. Il est co-auteur de 50 articles, 4 chapitres de livres et a présenté 45 communications orales dont 23 à l'international.

Le prix chercheur confirmé 2021 de la Division Chimie de Coordination a été attribué à Peter Faller, Professeur à l'Université de Strasbourg, à l'Institut de Chimie.

Né à Saint Gallen (CH) en 1967, Peter Faller a passé son enfance et sa scolarité à Arbon au bord du lac de Constance. Ses études secondaires le mèneront à intégrer le « Lehrerseminar » à Kreuzlingen où il obtiendra le diplôme d'instituteur. Peu après, il reprend ses études à l'Université de Zürich dans le domaine de la Biochimie où il obtiendra un diplôme (équivalent master) en Biochimie portant sur

l'étude structurale de la « métallothionein-3 », une métalloprotéine qui possède des clusters de thiolate de zinc (II) et de cuivre (I) sous la direction du Prof. Milan Vasak. Thématique de recherche qu'il continuera en thèse de doctorat au sein de la même équipe en s'intéressant aux problématiques de repliement de la métallothionein-3, la formation de ses clusters métalliques et enfin sa relation entre sa structure et son activité biologique. Ces travaux de recherches lui permettront d'obtenir le titre de Docteur en philosophie de Biochimie de l'Université de Zürich en 1998. Par la suite, il débutera des travaux post-doctoraux au Commissariat à l'énergie atomique de Saclay (F) dans l'équipe du Dr. A. William Rutherford où il travaillera sur la thématique du photosystème II, plus précisément sur des aspects de transferts d'électrons couplés aux transferts de protons et à la formation de radicaux caroténoïdes. Il poursuivra de l'autre côté du Rhin ses travaux postdoctoraux sur le photosystème II en étudiant entre autres des mécanismes de toxicité de Cd(II) dans l'équipe du Dr. A. Krieger-Liszkay à Freiburg (D).



C'est en janvier 2003 qu'il arrive en France dans la ville de Toulouse au Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC) du CNRS sous la direction du Prof. Jean-Jacques Bonnet, qui lui confie alors la création d'une équipe qui travaillera à l'interface de la chimie de coordination et de la biologie au sein du LCC. En automne de la même année, il est nommé Professeur de chimie à l'Université Paul Sabatier en section 32 du CNU. Les travaux qu'il dirige dans son équipe portent sur une nouvelle thématique qui vise à élucider le rôle des ions métalliques dans l'agrégation et la toxicité du peptide amyloïde-beta en lien avec la maladie neurodégénérative d'Alzheimer. Son équipe réalise alors des avancées significatives dans ce domaine en proposant des modèles structuraux de complexes métalliques de Cu(I/II), Zn(II) ou de Fe(II) avec le peptide amyloïde-beta ainsi que la catalyse d'activation du dioxygène par des complexes de cuivre/amyloïde-beta. Par la suite, son équipe étudiera le transfert des ions métalliques entre le peptide amyloïde-beta et des protéines.

Après douze années de recherches au LCC et d'enseignements à l'Université Paul Sabatier de Toulouse, Peter Faller se rapproche de nouveau du Rhin. Il est ainsi nommé en 2015 professeur à l'Université de Strasbourg dans l'Institut de Chimie UMR 7177 dirigé par le Dr. Jean Weiss. Cette arrivée alsacienne le conduit à prendre un nouveau départ scientifique en créant l'équipe de recherche « Biométaux et Chimie Biologique ». Ce nouvel élan a eu un fort impact sur l'orientation de ses recherches avec l'apparition de plusieurs nouvelles thématiques centrées sur le développement de sondes luminescentes à cuivre(II) pour une détection en milieu biologique, l'étude mécanistique des chélateurs complexés à du cuivre, zinc ou fer dans leur activité anticancéreuse, et enfin le développement de complexes de métallopeptides antimicrobiens.

Outre ses activités d'enseignant-chercheur à la faculté de Chimie de Strasbourg, il devient en 2018 directeur adjoint de son UMR 7177. Il est enfin chair du comité international qui encadre la conférence biennale ISABC « International Symposium for Applied Bioinorganic Chemistry », participe ou a participé aux équipes éditoriales des journaux J. Biol. Inorg. Chem, Inorganics, J. Inorg. Biochem et Metallomics. Enfin, Peter Faller vient d'être nommé membre senior de l'Institut Universitaire de France.

Grands Prix et Prix Binationaux SCF 2021

Nous sommes particulièrement heureux que plusieurs candidatures aux grands prix et prix binationaux SCF présentées par la DCC et ses adhérents aient été retenues.

Nous tenons ainsi à féliciter **Anne-Marie Caminade**, Directrice de recherche de classe exceptionnelle au CNRS et au Laboratoire de Chimie de Coordination à Toulouse, lauréate du **Prix Joseph-Achille Le Bel** notamment pour sa contribution remarquable à l'étude des dendrimères et de leurs propriétés multiples, dans des domaines aussi variés que la catalyse métallique, la science des matériaux et la biologie ou la nanomédecine. La candidature d'Anne-Marie Caminade a été portée par la DCC et la DCO et a également reçu le soutien de la région Occitanie Pyrénées.

Nous nous réjouissons de l'attribution du **prix franco-américain** à **Vincent L. Pecoraro**, Professeur à l'Université du Michigan, connu pour ses contributions majeures en chimie bio-inorganique, pionnier dans le domaine de la conception de mimes de métalloenzymes et précurseur dans l'étude des complexes supramoléculaires dits metallacrowns présentant des propriétés magnétiques et/ou de luminescence uniques, notamment développés pour l'imagerie médicale.

Initiée par la DCC, la candidature du Professeur **Alberto Credi** de l'Université de Bologne au **Prix franco-italien** avait été présentée conjointement par la DCC et la DCO, avec le soutien de la DCP, nous sommes ravis qu'elle ait convaincu le jury. Chercheur brillant et enthousiaste, Alberto Credi est internationalement reconnu pour ses contributions marquantes au développement de dispositifs d'opérations logiques, de moteurs et de machines moléculaires artificiels photo-activables. Si l'attribution du prix franco-italien à Alberto Credi est justifiée par les liens étroits et renouvelés qu'il entretient avec la communauté des chimistes français, elle reconnaît aussi l'expertise remarquable en chimie et en photochimie portée par l'Université de Bologne.

Cette année, le **Prix Pierre Süe** revient à **Hélène Olivier-Bourbigou** responsable du département de recherche fondamentale en catalyse moléculaire au sein de l'Institut Français du Pétrole et des Energies Nouvelles, le **Prix franco-britannique** à **Natalie Stingelin**, Professeur au Georgia Institute of Technology et à l'Imperial College de Londres, spécialiste des matériaux organiques fonctionnels et le **prix franco-polonais** au professeur **Pawel Zajdel** de l'Université Jagellonne à Cracovie, expert en chimie médicinale.

Remise des Grands Prix, Prix Binationaux 2019 et 2020 et Distinctions SCF 2020

La remise des Grands Prix et Prix Binationaux 2019, initialement prévue à Clermont Ferrand en mai 2020, a finalement été reportée aux 5 et 6 octobre derniers et étendue à la remise des prix et distinctions 2020 qui n'avaient pu être remis au congrès national de la SCF. Nous félicitons les adhérents DCC qui ont ainsi été mis à l'honneur et que nous vous avons présentés dans les Newsletter précédentes, Azzedine Bousseksou, lauréat du Prix Pierre Süe 2020, Jean-Claude Chambron, Murielle Chavarot-Kerlidou, Rinaldo Poli, Kevin Bernot et Aude Demessence, membres distingués 2020.

A cette occasion, la Médaille du Centenaire, décernée aux personnes ou institutions ayant rendu d'imminents services à la Société Chimique de France, a été remise à Gilberte Chambaud, présidente de la SCF de 2015 à 2018.

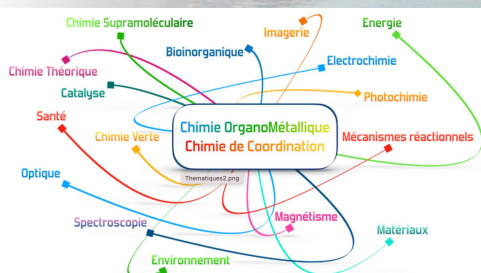
Retours congrès

GECOM-CONCOORD Nos collègues Brestois n'ont rien lâché et après des reports successifs de l'édition 2020 du GECOM-CONCOORD en mai 2021 puis en Juin 2021, sous un format réduit qui aurait dû s'adosser au congrès SCF-2021, c'est finalement en distanciel que le GECOMMini-web a réuni 70 participants sur deux demi-journées les 1^{er} et 2 juillet autour de deux conférences invitées et 24 communications orales. Compte tenu des circonstances nous saluons la ténacité des organisateurs et les félicitons pour avoir réuni la communauté en cette période privée de rencontres scientifiques.



Notez les dates de la prochaine édition du GECOM-CONCOORD organisée du 2 au 6 mai 2022 à Sévrier, près du lac d'Annecy par les collègues Grenoblois.

<https://gecomconcord22.sciencesconf.org>



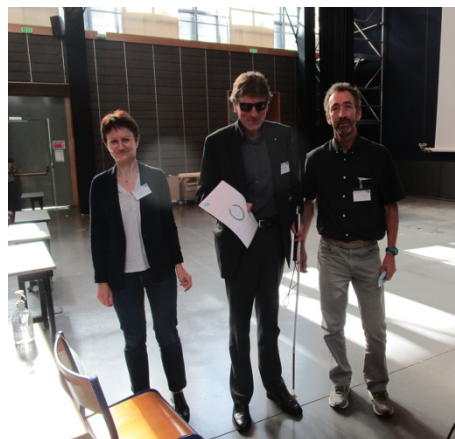
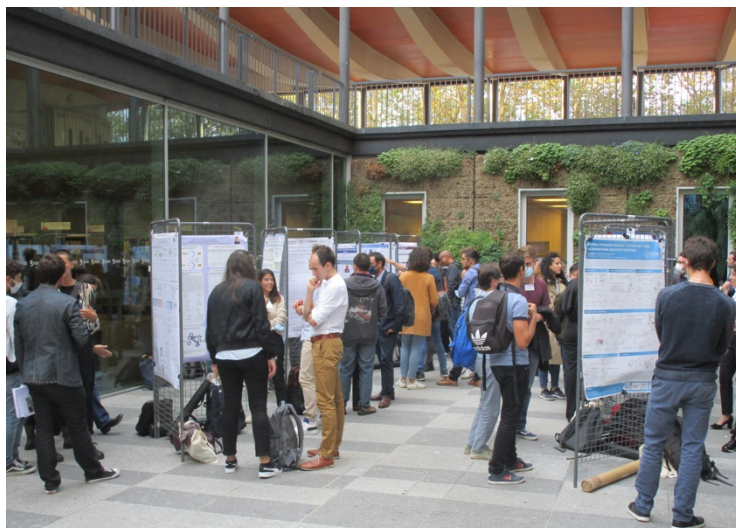
Marylin Beller
Paola Ceroni
Peter Faller
Sébastien Goeb
Corinne Mathonière
Nicolas Mézailles
Karine Miqueu
Marc Robert
Oliver Wenger

Journées de Chimie de Coordination 2021 et 2022

Les Journées de Chimie de coordination 2021 devaient se tenir dans le cadre de SCF-2021. A l'annulation de SCF-2021 le bureau de la DCC a repris la main et décidé de les organiser, en présentiel à l'automne. Elles se sont ainsi tenues les 23 et 24 septembre dernier sur le campus Pierre et Marie Curie de Sorbonne Université. Ces deux journées ont permis à la communauté française de chimie de coordination de se retrouver. Elles ont également été l'occasion de remettre les prix de la Division de Chimie de Coordination 2020 à Kevin Bernot professeur à l'INSA Rennes et à Jean-René Hamon Directeur de recherche au CNRS, tous deux de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes.



Remise du prix Jeune Chercheur à Kevin Bernot



*Remise du prix Chercheur Confirmé
à Jean-René Hamon*



*Remise des prix des meilleures
communications orales et par affiche : de
gauche à droite Mariia Hruzd (orale)
Yohan Gisbert (affiche), Maxime Tricoire
(orale), Amanda Lyn Robinson (affiche)*

JCC2022 Yohan Champouret et ses collègues nordistes, avec l'appui de l'Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UMR 8181), organiseront l'édition 2022 des Journées de Chimie de Coordination (JCC) le 03-04 février 2022 sur le campus de l'université de Lille. Les JCC2022 proposeront un programme scientifique comprenant six conférences plénières, dont celles des lauréats du prix sénior et junior de la division 2021, 20 communications orales (10 mn + 5 mn de discussion) et une session poster qui se tiendra lors d'un buffet dînatoire.

Congrès à venir

Li EuChemS webinar, 12 janvier 2022, <https://www.euchems.eu/events/lithium-element-webinar/>

JCC, 3-4 février 2022, Lille

Concoord-Gecom, 2-6 mai 2022, Annecy

EUROBIC, 17-22 Juillet 2022, Grenoble

XXII International Symposium on Homogeneous Catalysis (ISHC), 24-29 juillet 2022, Lisbonne
<https://xxii-ishc.events.chemistry.pt/>

International Conference on Coordination Chemistry, 44th - ICCC, 28 août- 2 septembre, Rimini (Italie)
<https://www.iccc2022.com/>

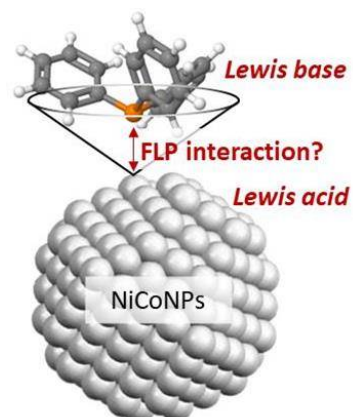
8 EuChemS Chemistry Congress, 28 août-1^{er} septembre,2022, Lisbonne
<https://euchems2022.eu/>

8th European Conference on Molecular Magnetism, ECMM 2022, Rennes

Les Brèves et « Highlights » de l'activité scientifique de nos membres

Phosphines Modulating the Catalytic Silane Activation on Nickel–Cobalt Nanoparticles, Tentatively Attributed to Frustrated Lewis Pairs in a Colloidal Solution

We propose the concept of a NanoFLP in a colloidal solution where one partner is a phosphine Lewis base and the other is the Lewis acid surface of a NiCo nanoparticle. We attempt to apply this concept to the hydrosilylative reduction of benzaldehyde. We identify a correlation between the Tolman cone angle and the silane conversion. Structural analyses evidenced that the nanoparticles are not altered during the reaction, which led us to propose the formation of a NanoFLP as a transient species in solution.

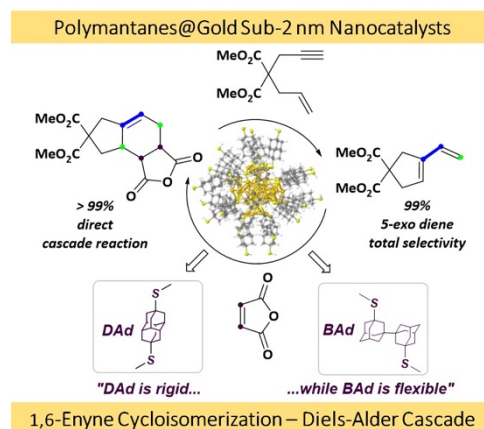


Auteurs et référence: . Palazzolo, S. Carencó, *Chem. Mater.* **2021**, doi:acs.chemmater.1c03105

Contact: sophie.carenco@sorbonne-universite.fr

Nanocatalysts for High Selectivity Enyne Cyclization: Oxidative Surface Reorganization of Gold Sub-2 nm Nanoparticle Networks

Ultra-small gold nanoparticles (NPs) stabilized in networks by polymantane ligands (diamondoids) were successfully used as catalysts for highly selective heterogeneous gold-catalyzed dimethyl allyl(propargyl)malonate cyclization to 5-membered conjugated diene. Such reaction usually suffers from selectivity issues with homogeneous catalysts. This control over selectivity further opened the way to one-pot cascade reaction, as illustrated by the 1,6-enyne cycloisomerization–Diels-Alder reaction of dimethyl allyl propargyl malonate with maleic anhydride.

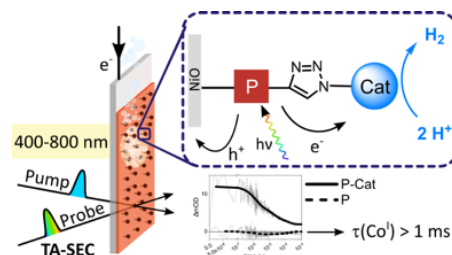


Auteurs et référence: H. Nasrallah, Y. Min, E. Lerayer, T.-A. Nguyen, D. Poinot, J. Roger, S. Brandès, O. Heintz, P. Roblin, F. Jolibois, R. Poteau, Y. Coppel, M. L. Kahn, I. C. Gerber, M. R. Axet, P. Serp, J.-C. Hierso. *JACS Au* (2021), 1, 187–200.

Contact: Jean-Cyrille Hierso : hiersojc@u-bourgogne.fr

Towards a rational optimization of hydrogen-evolving dye-sensitized photocathodes

Dye-sensitized photocathodes integrating a robust cobalt tetraazamacrocyclic complex showed improved stability for H₂ production compared to similar photocathodes based on a cobaloxime catalyst. Spectroscopic measurements confirmed that the Co(I) state, with a lifetime of up to 1 ms, is catalytically competent but unveiled the lack of efficiency of the thermally-activated electron transfer from the reduced dye to the catalyst.



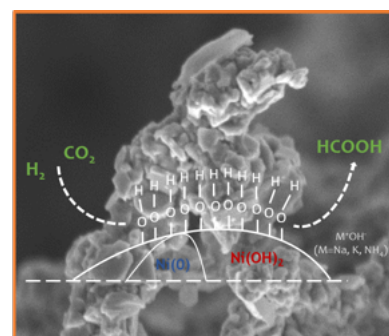
Auteurs et référence:

- 1) S. Bold, J. Massin, E. Giannoudis, M. Koepf, V. Artero, B. Dietzek, M. Chavarot-Kerlidou, **ACS Catal.** **2021**, 11, 3662-3678.
- 2) E. Giannoudis, S. Bold, C. Müller, A. Schwab, J. Bruhnke, N. Queyriaux, C. Gablin, D. Leonard, C. Saint-Pierre, D. Gasparutto, D. Aldakov, S. Kupfer, V. Artero, B. Dietzek, M. Chavarot-Kerlidou **ACS Appl. Mater. Interfaces** **2021**, in press.

Contact: murielle.chavarot-kerlidou@cea.fr

Nanomatériau composite de nickel pour la réduction du CO₂

Un nanomatériau composite Ni@Ni(OH)₂ stable à l'air, a permis l'hydrogénation sélective du CO₂ en acide formique dans l'eau. Avec une génération de formate au taux optimal de 6,0 mmol de gcat⁻¹ h⁻¹ à seulement 100 °C, sa performance est deux fois supérieure à celle du nickel de Raney. Induisant un effet coopératif sur l'activation de CO₂ et H₂, l'interface Ni-Ni(OH)₂ a un rôle crucial sur la catalyse. Ces résultats illustrent le potentiel encore sous-estimé des catalyseurs au Ni pour l'hydrogénation du CO₂, ouvrant des perspectives vers des catalyseurs bon marché.



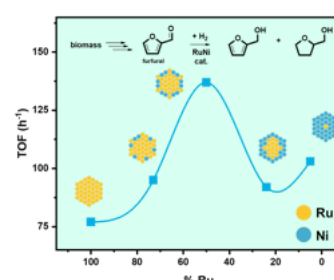
Auteurs et référence:

X.-P. Fu, L. Peres, Jérôme Esvan, C. Amiens, K. Philippot* and N. Yan*, An air-stable, reusable Ni@Ni(OH)₂ nanocatalyst for CO₂/bicarbonate hydrogenation to formate, **Nanoscale**, **2021**, 13, 8931 ([https:// DOI: 10.1039/d1nr01054a](https://doi.org/10.1039/d1nr01054a)).

Contact: karine.philippot@lcc-toulouse.fr

Valorisation de la biomasse par hydrogénation sélective

Des nanoparticules cœur-coquille de RuNi conduisent à une sélectivité différente en hydrogénation du furfural selon le rapport Ru/Ni et la composition de surface. Les catalyseurs avec du Ni en surface sont très sélectifs pour la réduction de la liaison C=O, tandis que ceux avec du Ru en surface hydrogènent le cycle hétéroaromatique. Des calculs DFT sur



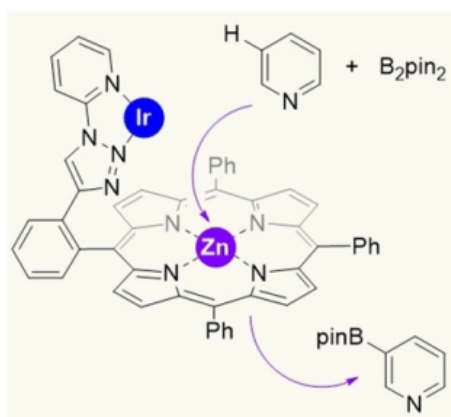
des modèles de Ru hydrogénées montrent des différences sur les énergies d'adsorption en accord avec les résultats de catalyse.

Auteurs et référence: M. Cardona, P. Lecante, C. Dinoi, I. del Rosal, R. Poteau, K. Philippot, M. Rosa Axet, Bimetallic RuNi nanoparticles as catalysts for upgrading biomass: metal dilution and solvent effects on selectivity shifts; *Green Chemistry*, **2021**, sous presse, (GC-ART-06-2021-002154.R1).

Contact: rosa.axet@lcc-toulouse.fr

Enzyme-like Supramolecular Iridium Catalysis Enabling C–H Bond Borylation of Pyridines with meta-Selectivity

Catalysis is a promising strategy to discover selective transition metal catalysts for atom-economy C–H bond functionalization. The most powerful catalysts are found via trial-and-error screening due to the low association constants between the substrate and the catalyst in which small stereo-electronic modifications within them can lead to very different reactivities. To circumvent these limitations and to increase the level of reactivity prediction in these important reactions, we report herein a supramolecular catalyst harnessing Zn⋯N interactions that binds to pyridine-like substrates as tight as it can be found in some enzymes. The distance and spatial geometry between the active site and the substrate binding site is ideal to target unprecedented meta-selective iridium-catalyzed C–H bond borylations with enzymatic Michaelis–Menten kinetics, besides unique substrate selectivity and dormant reactivity patterns.

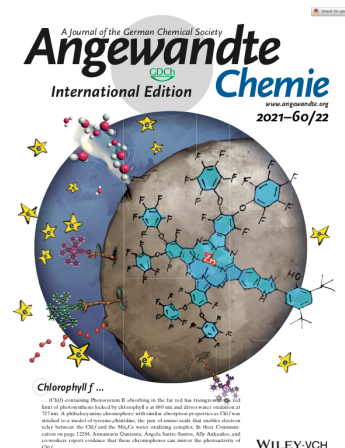


References & authors: J. Trouvé, P. Zardi, S. Al-Shehimi, T. Roisnel, R. Gramage-Doria, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 18006-18013.

Contact: rafael.gramage-doria@univ-rennes1.fr

Phthalocyanine as Bioinspired Model for Chlorophyll *f* Containing Photosystem II Pushing Photosynthesis in the Far-Red

Textbook explanation that P₆₈₀ pigments are the red limit to drive oxygenic photosynthesis must be reconsidered by the recent discovery that chlorophyll *f* (Chl*f*) containing Photosystem II (PSII) absorbing at 727 nm can drive water oxidation. We have developed substituted phthalocyanines (Pc) containing a fused imidazole-hydroxyphenyl group absorbing in the 700-800 nm spectral window and as bioinspired model of the Chl*f*/Tyrosine₂/Histidine₁₉₀ cofactors of PSII. Transient absorption studies in presence of an electron acceptor and irradiating in the far-red region evidenced an intramolecular electron transfer process. This study sets the basis for the utilization of a broader



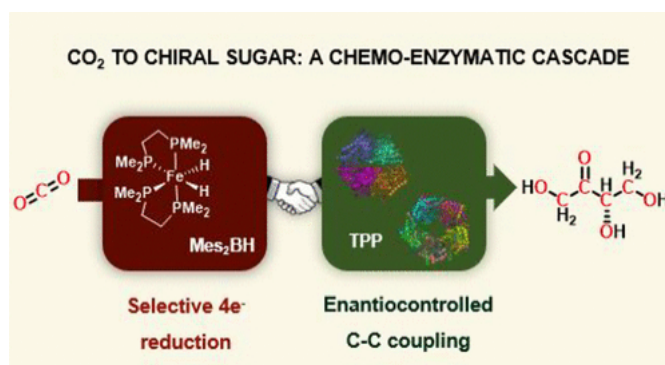
spectral window for multielectronic catalytic processes with one of the most robust and efficient dyes.

Authors and reference: J. Follana-Berná, R. Farran, W. Leibl, A. Quaranta, Á. Sastre-Santos, Ally Aukauloo, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2021, 60, 12284–12288, Hot paper.

Contact : ally.aukauloo@universite-paris-saclay.fr

Enantioselective Reductive Oligomerization of Carbon Dioxide into l-Erythrulose *via* a Chemoenzymatic Catalysis

Using an original hybrid chemoenzymatic catalytic process, the authors have reported the reductive oligomerization of CO₂ into C₃ (dihydroxyacetone, DHA) and C₄ (l-erythrulose) carbohydrates, with perfect enantioselectivity of the latter chiral product. This was achieved with the key intermediacy of formaldehyde. CO₂ is firstly reduced selectively by 4e⁻ by an iron-catalyzed hydroboration reaction leading to the isolation and complete characterization of a new bis(boryl)acetal (BBA) compound derived from dimesitylborane. In an aqueous buffer solution at 30 °C, this BBA readily releases formaldehyde, which is then involved in selective enzymatic transformations, giving rise either (i) to DHA using a formolase (FLS) catalysis or (ii) to l-erythrulose with a cascade reaction combining FLS and d-fructose-6-phosphate aldolase (FSA) A129S variant. The nature of the synthesized products is noteworthy since carbohydrates, especially rare ones, are of high interest for the chemical and pharmaceutical industries. These results prove that the cell-free *de novo* synthesis of carbohydrates from CO₂ as a sustainable carbon source is a possible alternative pathway in addition to the intensively studied biomass extraction and *de novo* syntheses from fossil resources.

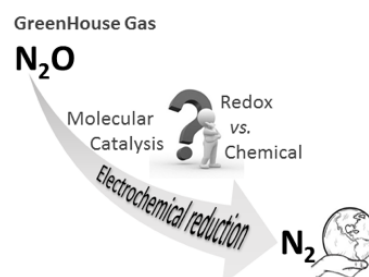


References & authors: S. Desmons, K. Grayson-Steel, N. Nuñez-Dallos, L. Vendier, J. Hurtado, P. Clapés, R. Fauré, C. Dumon, S. Bontemps, *J. Am. Chem. Soc.* 2021, 143, 16274-16283. ([doi](#))

Contact: sebastien.bontemps@lcc-toulouse.fr

Molecular Catalysis of the Electrochemical Reduction of N₂O to N₂: Redox vs. Chemical Catalysis

Nitrous oxide (N₂O) is a greenhouse gas responsible for 4% of the additional greenhouse effect observed since the start of the industrial era. It is also involved in the cycles of ozone destruction. We report that N₂O electrochemical deoxygenation is catalyzed by both rhenium and bipyridyl carbonyl complexes and a series of organic catalysts. We show that catalysis with the transition metal complexes is of chemical nature being more efficient than the simple outersphere electron transfer process from organic catalysts. This points to an innersphere mechanism possibly with binding of N₂O to the metal center and



This points to an innersphere mechanism possibly with binding of N₂O to the metal center and

emphasizes the differences between chemical and redox catalysis. A mechanistic study reveals the beneficial role of a proton donor to enhance the catalytic rate and to reduce the energy required to generate the potential limiting intermediate.

Auteurs et référence:

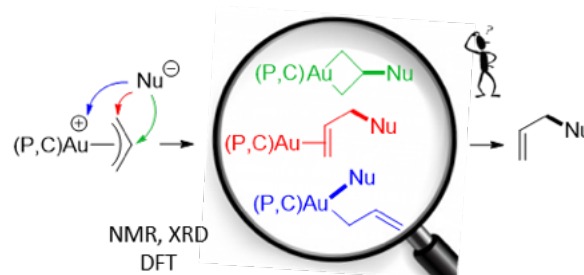
1) Deeba R., Molton F., Chardon-Noblat S., Costentin C. Effective Homogeneous Catalysis of Electrochemical Reduction of Nitrous Oxide to Dinitrogen at Rhenium Carbonyl Complexes. *ACS Catal.* **2021**, *11*, 6099.

2) Deeba R., Chardon-Noblat S., Costentin C. Homogeneous Molecular Catalysis of the Electrochemical Reduction of N₂O to N₂: Redox vs. Chemical Catalysis. *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 12726.

Contact: cyrille.costentin@univ-grenoble-alpes.fr; sylvie.chardon@univ-grenoble-alpes.fr

Allylation from Au(III) π -allyl Complexes: Multiple paths to a Unique Outcome

π -Allyl complexes play a prominent role in organometallic chemistry and have attracted considerable attention, in particular the π -allyl Pd(II) complexes which are key intermediates in the Tsuji–Trost allylic substitution reaction. Despite the huge interest in π -complexes of gold, π -allyl Au(III) complexes were only authenticated very recently. Herein, we report the reactivity of (P,C)-cyclometalated Au(III) π -allyl complexes toward β -diketo enolates. Behind an apparently trivial outcome, i.e. the formation of the corresponding allylation products, meticulous NMR studies combined with DFT calculations revealed a complex and rich mechanistic picture. Nucleophilic attack can occur at the central and terminal positions of the π -allyl as well as the metal itself.



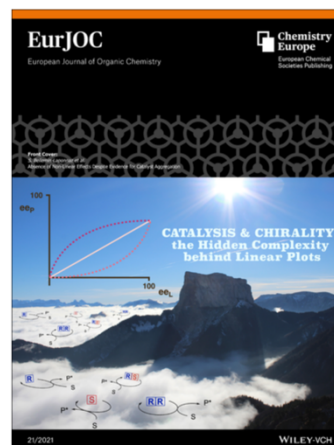
Auteurs et référence:

Jessica Rodriguez, Marte Sofie Martinsen Holmsen, Yago García-Rodeja, E. Daiann Sosa Carrizo, Pierre Lavedan, Sonia Mallet-Ladeira, Karinne Miqueu, and Didier Bourissou. Nucleophilic Addition to π -Allyl Gold(III) Complexes: Evidence for Direct and Undirect Paths. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 11568–11581.

Contact: Didier Bourissou (LHFA) dbouriss@chimie.ups-tlse.fr

Absence of Non-Linear Effects Despite Evidence for Catalyst Aggregation

One might think that the absence of a non-linear effect might necessarily mean that only monomeric complexes catalyze a studied enantioselective reaction. Herein, a counter-example is shown. A theoretical study, using the monomer-dimer competition model, which we have recently developed, highlights the possible parameter configurations leading to linear product *ee* vs. ligand *ee* plots – despite the presence of catalyst aggregation. What we can derive from this study is that probing for non-linear effects remains a useful tool to find evidence for catalyst aggregation, but it should be complemented with other analytical methods in order to avoid erroneous conclusions.



Authors and reference:

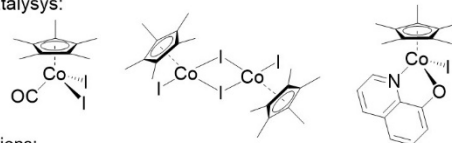
Geiger, Y.; Achard, T.; Maise-François, A.; Bellemin-Laponnaz, S. *Eur. J. Org. Chem.* (Special Issue) **2021**, 2916-2922.

Contact : Stéphane Bellemin-Laponnaz, bellemin@unistra.fr

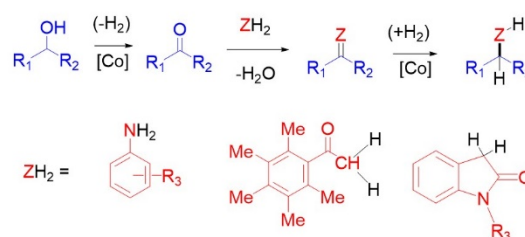
A New Paradigm in Transfer Hydrogenation/Borrowing Hydrogen Catalysis

The Cp*Co^{III} scaffold efficiently catalyzes a variety of substrate alkylations by a secondary alcohol, which follow the “borrowing hydrogen” strategy. By a combined computational and experimental approach, the alcohol dehydrogenation mechanism was proven to follow a new path. Contrary to previously established dogmas, the two alcohol H atoms (R¹R²CH-OH, giving the intermediate R¹R²C=O ketone) are neither abstracted as two H⁻ (to yield a dihydride MH₂), nor as one H⁺ and one H⁻ (capture by a base and metal, respectively, to yield a monohydride MH), but rather as two H⁺, both trapped by internal or external bases while two electrons are delivered to the catalyst (*i.e.* the Cp*Co^{III} system becomes a formally Cp*Co^I system). On the basis of this result, previously proposed alcohol dehydrogenations mechanisms for relatively high oxidation state catalysts (e.g. Rh^{III}, Ir^{III}) may need to be reconsidered.

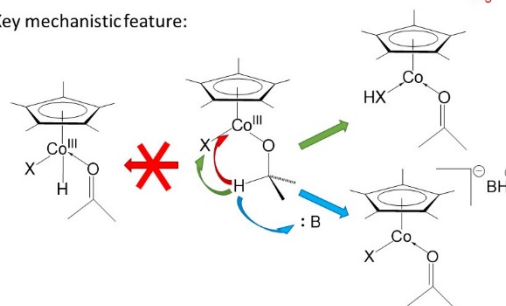
Precatalysis:



Reactions:



Key mechanistic feature:

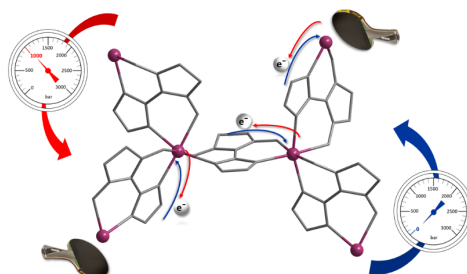


Reference & authors: P. Chakraborty, B. Sundararaju, E. Manoury, R. Poli, *ACS Catal.* **2021** in press (DOI: 10.1021/acscatal.1c02616)

Contact: rinaldo.poli@lcc-toulouse.fr

Le tautomérisme de valence des polymères de coordination 2D manganèse-nitronyl nitroxyde présente une hypersensibilité à la pression de la température de commutation

Les matériaux moléculaires magnétiques à base de métaux et de radicaux libres nitronyle nitroxydes sont très étudiés. Avec le manganèse(II) certains systèmes, qui sont des polymères de coordination 2D, présentent du tautomérisme de valence thermo-induit au voisinage de la température ambiante. Les auteurs ont montré que la température de commutation est aisément augmentée par l'application d'une faible pression externe et retrouvent sa valeur initiale après décompression. Ce résultat est intéressant pour comprendre les processus de transfert d'électrons intramoléculaires, mais aussi pour des applications comme capteurs.



Auteurs et référence:

C. Lecourt, Y. Izumi, K. Maryunina, K. Inoue, N. Bélanger-Desmarais, C. Reber, C. Desroches, D. Luneau **Chem. Commun.**, **2021**, 57, 2376-2379 <https://doi.org/10.1039/D0CC08144B>

C. Lecourt Thèse de doctorat en chimie, Université de Lyon, **2019** (<http://www.theses.fr/2019LYSE1173>).

Contact : dominique.luneau@univ-lyon1.fr