

La lettre du bureau de la Division de Chimie Organique

SOMMAIRE

- Le mot de la présidente 1
- Retour sur la journée de printemps 2024 2
- Prix de la DCO 2024 3
- Elections 2024 : un nouveau bureau pour la DCO 6
- Visyochem : un premier congrès en ligne en collaboration avec la société de chimie italienne 7
- Congrès soutenus par la DCO 8
- Groupe Thématique Chimie des Origines 8
- Prix de membres de la Communauté 9
- Les highlights de la DCO 10

LE MOT DE LA PRÉSIDENTE

Chères et chers sociétaires,

Cette gazette est la dernière rédigée par le bureau de la DCO qui a été très heureux d'animer notre belle communauté pendant ces trois dernières années ! Nous avons pris beaucoup de plaisir à vous proposer de nombreuses manifestations scientifiques, à vous aider à organiser les vôtres, à mettre en lumière vos réalisations et à prendre soin de nos liens avec les chercheurs européens, en particulier. Nous vous sommes très reconnaissants d'avoir toujours répondu présents et de nous avoir fait savoir le plaisir que vous avez eu à partager avec nous, autour de la chimie organique.

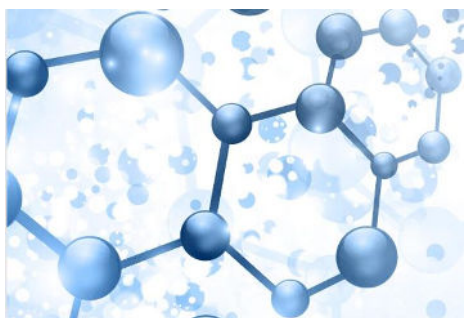
Cette gazette est l'occasion de vous faire un retour sur notre dernière journée de printemps qui a, comme les précédentes, connu un très beau succès et de remercier tous les orateurs et leurs magnifiques présentations ainsi que tous les participants qui font vivre ces journées. Nous y avons également le plaisir de vous présenter les 9 lauréats, primés au printemps dernier que vous pourrez écouter aux prochaines journées de la DCO. Tout début juin, la DCO a co-organisé un premier congrès en ligne, avec la division de chimie organique de la Société de Chimie Italienne, qui était particulièrement dédié à l'écoute de doctorants, postdoctorants et jeunes chercheurs. Cette édition a connu un franc succès qui incite à être renouvelé. Un nouveau groupe thématique « chimie des origines » a rejoint notre division : soyez curieux des ouvertures qu'il peut nous proposer !

Enfin, nous avons grand plaisir à vous présenter le nouveau bureau de la DCO que vous avez élu ; je les remercie très sincèrement pour leur motivation à reprendre le flambeau, qui sera tenu bien haut, j'en suis certaine !

Mes derniers mots iront vers l'ensemble des membres du bureau sortant, que je remercie pour leur engagement sans faille, toutes leurs actions, leurs convictions pour la chimie organique... et leur bonne humeur !

Très cordialement

Emmanuelle Schulz, Présidente de la DCO



T01 05-713-F:0.00 €  
9 11 1033 1304 85

## R ETOUR SUR LA JOURNÉE DE PRINTEMPS 2024

La **Journée de Printemps de la DCO** s'est déroulée le mercredi **3 avril 2024** sur le campus des Cordeliers de Sorbonne Université.

Au cours de cette journée, nous avons eu le plaisir d'écouter les conférences de **Tanja Gulder**, de **Francesca Paradisi** et d'Abderrahmane Amgoune, de nombreux récipiendaires des prix de la DCO (Guillaume Dagousset, Antoine Goujon, Jean Michalland), des récipiendaires des prix EurJOC-DCO (Camille Oger, Tanguy Saget) et de jeunes chercheurs (Clément Ghiazza, Antoine Simmoneau).

Nous avons eu la possibilité de nous retrouver en présentiel selon un mode hybride. Ainsi, en plus des participants, nombre d'entre vous ont pu suivre la journée grâce au streaming.

Cette journée a été un franc succès, que cela soit en présentiel et en distanciel.

<https://dco-printemps2024.sciencesconf.org/>

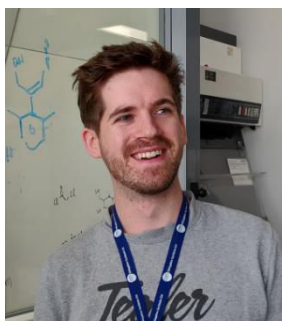


## **P**RIX DE LA DCO 2024

Le bureau de la Division de Chimie Organique s'est réuni le 4 avril 2024 afin d'attribuer ses prix pour l'année 2024. La DCO félicite les **9 heureux lauréats** dont les biographies sont présentées ci-dessous. A titre exceptionnel, trois prix de thèse ont été attribués.

Les récipiendaires des prix de la division 2024 seront invités à présenter leurs travaux à l'occasion des prochaines manifestations organisées par le bureau, à l'automne 2024 puis au printemps 2025.

**Prix Dina SURDIN Lucas Mele**, né en 1997, a été diplômé de l'École Normale Supérieure Paris-Saclay et de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris (Chimie ParisTech-PSL) en 2020.



Il a obtenu son Master Recherche en Chimie Organique à l'Université Paris-Saclay. Il a ensuite effectué une thèse de doctorat, financé par un contrat doctoral spécifique normalien, au sein de l'Institut Charles Gerhardt Montpellier sous la direction du Pr. David Virieux, du Dr. Tangui Maurice et du Dr. Tahar Ayad. Ses travaux de thèse portent sur la synthèse et l'utilisation des hétérocycles phosphorés dans deux domaines distincts : en chimie médicinale, à travers le développement de nouveaux agonistes phosphorés « neutres » pour le traitement des maladies neurodégénératives ; et en organocatalyse rédox PIII/PV, en explorant de nouveaux catalyseurs possédant un atome de phosphore

en tête de pont.

Après avoir soutenu sa thèse en octobre 2023, Lucas a engagé un stage postdoctoral dans l'équipe du Dr. Josep Cornella au Max-Planck-Institut für Kohlenforschung (Mülheim an der Ruhr, Allemagne). Il s'intéresse à la formation de liaisons C–N catalysée au bismuth.

**Prix Henri KAGAN Cassandre Bories** est diplômée de l'École Nationale Supérieure des Ingénieurs en Arts



Chimiques et Technologiques (ENSIACET) de Toulouse en 2019. Elle obtient la même année le master de chimie moléculaire de Paris Centre auprès de Chimie ParisTech et Sorbonne Université. Elle poursuit par une thèse de doctorat sous la direction du Dr. Marc Petit et Dr. Marion Barbazanges à l'Institut Parisien de Chimie Moléculaire (IPCM) de Sorbonne Université.

Sa thèse porte sur l'emploi d'hydrures de cobalt basse-valence bien définis comme catalyseurs pour la réduction de liaisons azotées. Ses travaux ont permis de mettre au point des méthodes robustes et hautement sélectives pour l'hydrosilylation d'imines ainsi que la déaromatation de quinolines et pyridines.

Ses travaux ont également mené à la découverte d'une nouvelle réactivité en cascade de bis-borylation de quinolines. Depuis 2023, elle a rejoint le groupe du Pr. Igor Larrosa (University of Manchester, UK) pour l'activation de liaisons C–H catalysée par des Ruthénacycles où elle a récemment obtenu une bourse Marie-Skłodowska Curie Actions (MSCA).

**Prix Henri KAGAN Erwan Brunard**, né en 1995, a rejoint l'université Paris-Saclay après avoir obtenu sa Licence de chimie à l'université de Cergy-Pontoise. Il a ensuite obtenu son diplôme de Master 2 en Chimie Organique en 2020.



Après un stage de 6 mois en 2020 au sein de l'équipe du Dr. Philippe Dauban à l'Institut de Chimie des Substances Naturelles, il a obtenu une bourse de l'école doctorale 2MIB pour poursuivre une thèse au sein de la même équipe. Sa thèse, soutenue en décembre 2023, s'intitule « Conception de nouveaux nitrènes de rhodium pour l'amination catalytique régio- et énantiosélective de liaisons C(sp<sup>3</sup>)-H non activées ». Ses travaux ont permis de mettre au point la première amination régiosélective de position tertiaire en présence de position benzylique activée, en combinant un sulfamate phénolique et un catalyseur de rhodium. Ensuite, une

amination intermoléculaire sélective des liaisons C(sp<sup>3</sup>)-H homobenzylique non activées, présentant un large champ d'application (>30 exemples) et offrant ainsi un accès direct aux β-aryléthylamines, a été développée. Enfin, une dernière partie portant sur une version énantiosélective de cette dernière réaction a également été étudiée, grâce à l'utilisation d'un complexe chiral de rhodium et de sulfamates fortement encombrés.

Il poursuit actuellement ses recherches en tant que post-doctorant dans l'équipe du Pr. Joanna Wencel-Delord à l'Université Julius-Maximilians de Würzburg.

**Prix Marc JULIA** Diplômée de l'École Polytechnique et d'un Master of Science de l'ETH Zürich en chimie,



**Lucile Anthore-Dalion** a obtenu son doctorat en 2016 sous la direction du Pr Samir Zard à l'École Polytechnique. Elle a notamment développé des nouvelles méthodes d'alkylation de cétones en utilisant la chimie radicalaire des xanthates. Pour son travail de doctorat, elle a reçu une bourse "L'Oréal-UNESCO pour les femmes et la science" en 2016 et a été récompensée par le prix Dina Surdin en 2017. Elle a ensuite obtenu une bourse de la fondation Humboldt et travaillé dans le groupe du Pr Paul Knochel à l'université Ludwig-Maximilian de München (Allemagne) pour y développer de nouveaux échanges halogènes-lanthanides. En 2018, elle a rejoint le LCMCE/NIMBE du CEA Saclay en tant que post-doctorante. Depuis octobre 2019, elle est chargée de recherche au CNRS dans le même laboratoire. Ses recherches actuelles portent sur l'activation et

la réduction des liaisons N-O, l'activation des esters et la chimie radicalaire. Elle a notamment obtenu une ANR JCJC en 2021 pour développer des carboaminations par transfert à l'aide d'hydroxylamines O-acylées.

**Prix Jean-Pierre SAUVAGE** **Simon Pascal** est diplômé de l'Université de Rennes et a obtenu son doctorat



en chimie en 2014 à l'École Normale Supérieure de Lyon. Sous la direction du Dr. Chantal Andraud et du Dr. Olivier Maury, il a développé des chromophores organiques actifs dans le proche-infrarouge pour l'optique non-linéaire appliquée à la défense, l'imagerie et l'optoélectronique. Au cours d'un post-doctorat de deux ans à l'université de Genève, il a approfondi ses recherches sur les colorants chargés au sein de l'équipe du Pr. Jérôme Lacour. Il a ainsi élaboré la synthèse de colorants hélicènes cationiques fonctionnalisés et examiné leurs propriétés (chir)optiques, afin de les utiliser comme sondes pour la bio-imagerie.

Depuis sa nomination en tant que Chargé de Recherche du CNRS fin 2016 au Centre Interdisciplinaire de Nanoscience de Marseille (CINaM), il a concentré ses efforts, aux côtés du Dr. Olivier Siri et d'une équipe de collègues et doctorants-es talentueux-ses, sur la synthèse de colorants dérivés de quinones, de macrocycles et d'oligomères de coordination, présentant des propriétés optiques s'étendant du domaine visible au proche-infrarouge. Ses travaux sur des molécules

chargées et zwitterioniques « exotiques » ont ouvert la voie à une nouvelle génération de colorants polyméthines couplées, explorés dans le cadre d'une ANR JCJC.

Depuis 2023, il a rejoint le laboratoire nantais « Chimie Et Interdisciplinarité, Synthèse, Analyse, Modélisation » (CEISAM). Dans le cadre du programme « Connect Talent » soutenu par la région Pays de la Loire, il se consacre à la conception de photosensibilisateurs du proche-infrarouge appliqués à la production d'énergie solaire.

**Prix Jean NORMANT Morgan Cormier** a commencé sa formation en synthèse organique à l'Université de



Lorraine. Il obtient ensuite un doctorat de chimie organique de l'Université de Rouen au sein du laboratoire COBRA, sous la direction des docteurs Michaël De Paolis et Jacques Maddaluno. Durant sa thèse il s'intéresse à l'étude synthétique d'un produit naturel, la tridachiapyrone B, et entreprend des études méthodologiques en chimie organométallique polaire. Il rejoint ensuite le groupe du Prof. Ilan Marek au Technion Institute of Technology (Haïfa, Israël) pour un premier stage postdoctoral avant une seconde expérience à l'ISM de Bordeaux dans le groupe du Prof. Eric Fouquet et Dr. Philippe Hermange. En 2018, il est recruté Maître de Conférences à l'Université de Haute-Alsace (UHA), où il enseigne à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Mulhouse (ENSCMu) et effectue sa recherche au Laboratoire d'Innovation Moléculaire et Application (LIMA). Il intègre l'équipe de Chimie Radicalaire Hétérocycles et Interfaces (CRHI) dirigée par le professeur Jean-Philippe Goddard et défend son Habilitation à Diriger des Recherches (HDR) en 2024 à l'UHA. Ses thématiques de recherche sont centrées autour du développement de nouveaux systèmes photocatalytiques appliqués à la synthèse organique incluant la photocatalyse homogène, hétérogène, proche infrarouge et la photoclick.

**Prix Jean-Marie LEHN Sami Lakhdar** received his PhD in 2006 from the Universities of Versailles and



Monastir with Prof. F. Terrier and Prof. T. Boubaker. In 2007, he joined the group of Prof. H. Mayr at the Ludwig Maximilians University (LMU; Germany) as an Alexander von Humboldt Postdoctoral Fellow. Between 2013 and 2019, he was a CNRS Associate Researcher (LCMT, Caen) and in 2020 he became group leader at LHFA (Toulouse). In 2023, he was promoted to a CNRS Research Director. Sami's research focuses on organic reactivity and the development of visible-light-mediated carbon-heteroatom bond formation reactions. He was awarded the 2019 Jean-Pierre Sauvage Award from the Organic Chemistry Division of the French Chemical Society, the Thieme Chemistry Journal Award in 2013, and the Römer Award from the Dr. Klaus Römer Foundation in 2011.

**Prix Yves Chauvin Michael Parmentier** is Associate Director Science & Technology at Novartis, Basel. He



joined the company in 2012 as Process chemist in Chemical & Analytical development. He is mainly involved in early phase projects including transfer to plant (up to 100Kg) for the manufacture of Active Pharmaceutical Ingredients (API) and implementation of new technologies. Michael graduated from the University of Nancy (France) and then started in 2004 his PhD-studies at the University of Montreal (Canada) in the laboratory of Prof. Hélène Lebel. In 2009, he joined the group of Prof. Andreas Pfaltz at the University of Basel as post-doctoral fellow working on C-H activation reactions applied to Hydrogen Isotope Exchange reaction in close collaboration with Hoffman-La-Roche laboratories.

Beside his scientific activities, he is managing exchanges with academia including collaborations and supporting lectures on process chemistry. He authored more than 30 publications and 5 published patents.

**Prix DCO Frédéric Taran** est né en 1968 à Maubourguet (Hautes Pyrénées). Il a étudié la chimie à l'Université Paul Sabatier de Toulouse puis à Saclay où il a obtenu le titre de Docteur en 1996 après un travail de thèse sur les anticorps catalytiques réalisé sous la direction de Charles Mioskowski. Après un stage post-doctoral de 2 ans dans le groupe du Prof. Sir Derek Barton (Texas A&M University) sur la synthèse de mimes d'oxygénases, il est recruté en 1998 comme chercheur au CEA Saclay et devient chef du laboratoire de marquage au carbone 14 en 2002. Il obtient son Habilitation à Diriger des Recherches en 2006 et est promu chef du Service de Chimie Bioorganique et de Marquage (60 personnes) de la direction de la recherche fondamentale du CEA (CEA-Saclay/Université Paris-Saclay) en 2015. Il a reçu plusieurs prix et distinctions, dont le prix Pierre-Fabre 2019 de la Société de Chimie Thérapeutique et le prix Seqens 2023 de l'Académie des Sciences.



Frédéric Taran s'intéresse particulièrement au marquage isotopique pour l'étude des candidats médicaments et à la chimie bioorthogonale et ses applications dans le domaine de la santé. Il travaille particulièrement sur la chimie des composés mésoioniques et a notamment développé de nouvelles réactions de ligation et de coupure efficaces dans les milieux biologiques, y compris dans les organismes vivants. Il coordonne plusieurs projets de recherche au niveau national et international en chémobiologie dont l'objectif est de d'utiliser les outils de chimie bioorthogonale pour des applications diagnostiques et thérapeutiques.

## **E**LECTIONS 2024 : UN NOUVEAU BUREAU POUR LA DCO

Les élections 2024 ont eu lieu au mois de juin. Un nouveau bureau de la DCO a été élu par ses adhérents, pour reprendre le flambeau et animer la vie de notre belle discipline pour les trois années à venir.

Nous félicitons chaleureusement les élus !

AMGOUNE Abderrahmane, ICBMS, Lyon  
ARSENIYADIS Stellios, QMUL, Londres  
BENEDETTI Erica, LCBPT, Paris  
BLOND Gaëlle, LIT, Strasbourg  
COEFFARD Vincent, CEISAM, Nantes  
DONNARD Morgan, LIMA, Strasbourg  
FERRY Angélique, Département de Chimie, Cergy  
LAKHDAR Sami, LHFA, Toulouse  
LAMATY Frédéric, IBMM, Montpellier  
NORSIKIAN Stéphanie, ICSN, Gif sur Yvette  
OLLIVIER Cyril, IPCM, Paris  
PIGUEL Sandrine, BioCIS, Orsay  
QUINTARD Adrien, DCM, Grenoble  
VIDAL Sébastien, ICSN, Gif sur Yvette  
VOITURIEZ Arnaud, ICSN, Gif sur Yvette

La passation entre les deux bureaux aura lieu le 4 juillet prochain. Le nouveau bureau se présentera à vous avec plus de détails, ainsi que la vision synoptique de leur action pour ces années qui viennent !

## **V**ISYOCHEM : UN PREMIER CONGRES EN LIGNE EN COLLABORATION AVEC LA SOCIETE DE CHIMIE ITALIENNE



**ViSYOCHEM** est un congrès dédié aux jeunes chimistes organiciens statutaires et non-statutaires afin de créer et renforcer les liens entre l'Italie et la France. Il couvre différents domaines centrés sur la chimie organique : sciences du vivant, méthodologies de synthèse, chimie de l'environnement et nanotechnologies. Ce premier congrès bilatéral entre la division de chimie organique de la société de chimie italienne et la division de chimie organique de la SCF s'est tenu en virtuel du mardi 4 juin au 7 vendredi juin.

A cette occasion, **55 communications orales**, réparties en 7 sessions de 2h, ont été données, dont 23 par les jeunes chimistes français. A ce titre, la DCO a pris en charge l'inscription au congrès pour l'ensemble des 23 orateurs affiliés à la SCF-DCO.

### Liste des orateurs

**Schelle Baptiste** (NRS / University Paris-Saclay)  
**Ameni Hadj Mohamed** (Ecole Polytechnique)  
**Faure Fanny** (Université de Montpellier)  
**Jacotot Maïwenn** (INSA Lyon - ICBMS UMR 5246)  
**Crespin Victor** (University Paris-Saclay)  
**Hicguet Matthieu** (University of Rennes)  
**Fernandes Anthony J.** (University of Bern)  
**El Rhaz Ahmed** (University Paris-Saclay)  
**Bouëtard Dylan** (University of Rennes)  
**Ramdani Mohammed** (University Paris-Saclay)  
**Brion Aurélien** (University Paris-Saclay)  
**Nicoli Federico** (University of Strasbourg)  
**Beucher Hélène** (INSA Rouen Normandie/COBRA Laboratory)  
**Hu Liangjian** (University Paris-Saclay)  
**Daghmoum Meriem** (ICSN, CNRS, Université Paris Saclay)  
**Defuentes Thomas** (Institut des Molécules et des Matériaux du Mans UMR 6283 CNRS - Le Mans Université)  
**Schwoerer Celia** (University of Strasbourg)  
**Pradal Alexandre** (Sorbonne Université)  
**Obeid Abdul Halim** (University of Paris Saclay)  
**Prévost Sebastien** (Ecole Polytechnique/ENSTA Paris/CNRS)  
**Massard Théo** (CNRS)  
**Parisot William** (Chimie Paris Tech)  
**Terzi Andrea** (Université Claude Bernard Lyon)

La DCO remercie les jeunes membres d'avoir participé activement à cette première édition qui a été un succès ! Nous espérons que d'autres éditions suivront....

## CONGRÈS SOUTENUS PAR LA DCO

- **Symposium GFPP** (Groupe Français des Peptides et des Protéines), 14-15 octobre 2024, Paris  
<https://www.gfpp.fr/en/cpp2024-en-cpp2024/>

- **GECO 64**, 25-30 août 2024, Cap d'Agde  
<https://geco64.sciencesconf.org/>

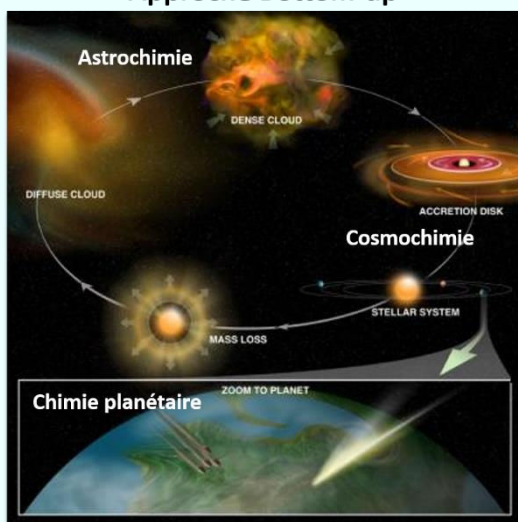
- 4<sup>ème</sup> **Colloque Français de Chimie du Fluor** (CFCF 2024), 14-17 mai 2024, Yvré l'Évêque  
<https://cfcf2024.sciencesconf.org/>

## GROUPE THEMATIQUE « CHIMIE DES ORIGINES »

La création d'un nouveau groupe thématique nommé « chimie des origines » vient d'être officialisée au sein de la SCF. Il sera dédié à l'étude des origines de la matière organique et de son évolution lors des différentes phases de formation et d'évolution d'une étoile jusqu'aux questionnements liés à l'émergence de systèmes vivants sur la Terre. Ce GT sera rattaché à la DCO.

La question des origines de la vie et de l'évolution de la matière, depuis la formation du Système Solaire et des différents objets astrophysiques jusqu'aux systèmes biologiques primitifs, fascine la communauté scientifique et le grand public. A l'interface entre la physique et la biologie, la chimie est la discipline scientifique qui relie les environnements planétaires et les conditions physicochimiques qui y règnent aux processus qui ont permis sur Terre l'émergence des premiers systèmes vivants.

### Approche Bottom-up



- ✓ Physico-chimie
- ✓ Chimie analytique
- ✓ Chimie organique
- ✓ Chimie inorganique
- ✓ Chimie sous radiations
- ✓ Chimie théorique
- ✓ Chimie du vivant (approche top-down)



Dans ce cadre, le groupe thématique « chimie des origines » regroupera plusieurs branches de la chimie, allant de l'astrochimie à la chémobiologie, en passant par la chimie organique, inorganique et analytique. Alors que l'astrochimie s'intéresse aux conditions de formation des espèces moléculaires dans les environnements astrophysiques (en particulier au sein du système solaire), les découvertes qui y sont associées pourraient être reliées à la compréhension des processus physiques et chimiques qui ont conduit à la transition chimie-biologie sur Terre. En revanche, la compréhension de ce continuum ne sera possible sans la mise en place d'une synergie entre les chimies suscitées.



Ainsi, suivant une approche bottom-up, certains processus moléculaires à l'origine de la matière, mais également sous-tendant son auto-organisation en systèmes réactifs dynamiques, pourraient être élucidés via la mise en relation d'expertises alliant :

- (1) la physicochimie, avec le développement de modèles astrochimiques,
- (2) la chimie organique et inorganique, avec l'étude de la réactivité moléculaire en conditions d'environnements extraterrestres ou prébiotiques, incluant son interaction avec le minéral,
- (3) la chimie analytique avec le développement de méthodologies innovantes permettant l'exploration des composés et leurs interactions, sans à priori,
- (4) la chimie théorique afin de modéliser les potentiels chemins réactionnels.

A l'opposé, et suivant une approche top-down, la compréhension des processus chimiques puis biochimiques ayant conduit aux premiers systèmes biologiques sur Terre, ne pourra se faire sans une observation et une reproduction de systèmes biologiques contemporains. Ici, le versant chémobiotique de la chimie y trouve toute sa place.

Au-delà de l'organisation de rencontres annuelles dédiées à cette thématique, le GT « chimie des origines » a pour vocation de permettre l'échange d'idées et d'informations au sein des différentes communautés qui le constituent, tout en gardant la chimie comme discipline centrale de cette thématique. Toutes les personnes souhaitant participer à ces rencontres annuelles, soit activement, soit simplement pour s'informer sur le sujet, seront les bienvenues.

Son bureau est constitué de Grégoire Danger (président), Pauline Poinot (vice-présidente), Ninette Abou Mrad (secrétaire) et Yann Trolez (trésorier et représentant du GT au sein de la DCO).



Membres du bureau du groupe de chimie des origines. De gauche à droite : Grégoire Danger (Aix-Marseille Université), Pauline Poinot (Université de Poitiers), Ninette Abou Mrad (Université Paris-Saclay) et Yann Trolez (Université de Rennes)

## PRIX DE MEMBRES DE LA COMMUNAUTE

. Nous félicitons chaleureusement **Ilan Marek** (Technion – Israel Institute of Technology), récipiendaire du Prix de la Recherche de la Division Chimie Organique de l'EuChemS

<https://www.euchems.eu/divisions/organic-chemistry-2/award-winners-euchems-division-of-organic-chemistry-award-for-research/>

. Toutes nos félicitations à **Aurélien de la Torre**, qui reçoit le **Young Investigator Award 2024** de l'EuChemS ! <https://www.euchems.eu/divisions/organic-chemistry-2/awardees-euchems-division-of-organic-chemistry-young-investigator-award/>

. La remise des grands prix de la SCF et des Prix Internationaux se déroulera début octobre 2024. A cette occasion, **Janine Cossy** recevra la Médaille Lavoisier. Les informations précises seront transmises prochainement.

## LES HIGHLIGHTS DE LA CHIMIE DE LA DCO

Le bureau de la Division de Chimie Organique met en valeur chaque semestre les articles les plus significatifs dont les auteurs correspondants sont membres de notre division et travaillent dans un laboratoire français.

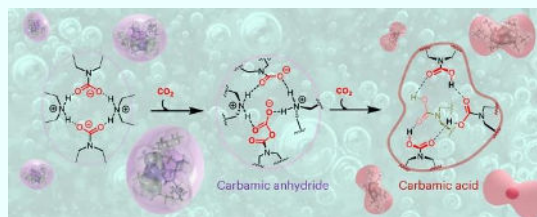
Vous trouverez dans les pages suivantes un choix d'articles publiés sur la période janvier 2023-juin 2023 dans les journaux suivants :

- *Nature Chem.*
- *Nature Commun.*
- *Chem*
- *J. Am. Chem. Soc.*
- *Chem. Sci.*
- *Angew. Chem. Int. Ed.*

**Nous avons conscience que ce choix d'articles est arbitraire.** N'hésitez pas à nous faire part de vos remarques et, éventuellement, à nous soumettre des propositions de travaux à « mettre en lumière ». De même, si l'un de vos articles venait à manquer, n'y voyez aucune malice mais n'hésitez pas à nous le signaler pour qu'il soit introduit dans la gazette ultérieure.

### Tetrameric self-assembly of water-lean solvents enables carbamate anhydride-based CO<sub>2</sub> capture chemistry

Julien Leclaire,\* David J. Heldebrant,\* Katarzyna Grubel, Jean Septavaux, Marc Hennebelle, Eric Walter, Ying Chen, Jose Leobardo Bañuelos, Difan Zhang, Manh-Thuong Nguyen, Debmalya Ray, Sarah I. Allec, Deepika Malhotra, Wontae Joo and Jaelynn King *Nature Chem.* **2024**, ASAP.



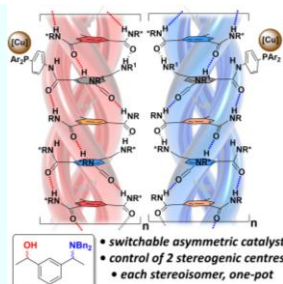
<https://dx.doi.org/10.1038/s41557-024-01495-z>

Carbon capture, utilization and storage is a key yet cost-intensive technology for the fight against climate change. Single-component water-lean solvents have emerged as promising materials for post-combustion CO<sub>2</sub> capture, but little is known regarding their mechanism of action. Here we present a combined experimental and modelling study of single-component water-lean solvents, and we find that CO<sub>2</sub> capture is accompanied by the self-assembly of reverse-micelle-like tetrameric clusters in solution. This spontaneous aggregation leads to stepwise cooperative capture phenomena with highly contrasting mechanistic and thermodynamic features. The emergence of well-defined supramolecular architectures displaying a hydrogen-bonded internal core, reminiscent of enzymatic active sites, enables the formation of CO<sub>2</sub>-containing molecular species such as carbamic acid, carbamic anhydride and alkoxy carbamic anhydrides. This system extends the scope of adducts and mechanisms observed during carbon capture. It opens the way to materials with a higher CO<sub>2</sub> storage capacity and provides a means for carbamates to potentially act as initiators for future oligomerization or polymerization of CO<sub>2</sub>.

## Switchable supramolecular helices for asymmetric stereodivergent catalysis

Ran Chen, Ahmad Hammoud, Paméla Aoun, Mayte A. Martínez-Aguirre, Nicolas Vanthuyne, Régina Maruchenko, Patrick Brocorens, Laurent Bouteiller and Matthieu Raynal\* *Nature Commun.* **2024**, ASAP.

<https://dx.doi.org/10.1038/s41467-024-48412-z>

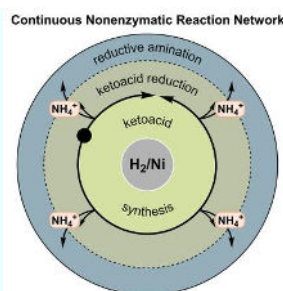


Despite recent developments on the design of dynamic catalysts, none of them have been exploited for the in-situ control of multiple stereogenic centers in a single molecular scaffold. We report herein that it is possible to obtain in majority any amongst the four possible stereoisomers of an amino alcohol by means of a switchable asymmetric catalyst built on supramolecular helices. Hydrogen-bonded assemblies between a benzene-1,3,5-tricarboxamide (BTA) achiral phosphine ligand coordinated to copper and a chiral BTA comonomer are engaged in a copper-hydride catalyzed hydrosilylation and hydroamination cascade process. The nature of the product stereoisomer is related to the handedness of the helices and can thus be directed in a predictable way by changing the nature of the major enantiomer of the BTA comonomer present in the assemblies. The strategy allows all stereoisomers to be obtained one-pot with similar selectivities by conducting the cascade reaction in a concomitant manner, i.e. without inverting the handedness of the helices, or sequentially, i.e. by switching the handedness of the supramolecular helices between the hydrosilylation and hydroamination steps. Supramolecular helical catalysts appear as a unique and versatile platform to control the configuration of molecules or polymers embedding several stereogenic centers.

## A prebiotic Krebs cycle analog generates amino acids with H<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub> over nickel

Harpreet Kaur ; Sophia A. Rauscher; Emilie Werner; Youngdong Song; Jing Yi; Wahnyalo Kazöne; William F. Martin; Harun Tüysüz; Joseph Moran\* *Chem* **2024**, *10*, 1528.

<https://dx.doi.org/10.1016/j.chempr.2024.02.001>

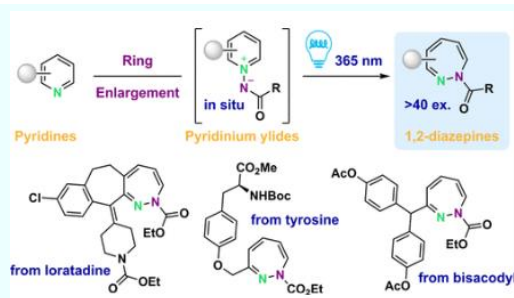


Carbon capture, utilization and storage is a key yet cost-intensive technology for the fight against climate change. Single-component water-lean solvents have emerged as promising materials for post-combustion CO<sub>2</sub> capture, but little is known regarding their mechanism of action. Here we present a combined experimental and modelling study of single-component water-lean solvents, and we find that CO<sub>2</sub> capture is accompanied by the self-assembly of reverse-micelle-like tetrameric clusters in solution. This spontaneous aggregation leads to stepwise cooperative capture phenomena with highly contrasting mechanistic and thermodynamic features. The emergence of well-defined supramolecular architectures displaying a hydrogen-bonded internal core, reminiscent of enzymatic active sites, enables the formation of CO<sub>2</sub>-containing molecular species such as carbamic acid, carbamic anhydride and alkoxy carbamic anhydrides. This system extends the scope of adducts and mechanisms observed during carbon capture. It opens the way to materials with a higher CO<sub>2</sub> storage capacity and provides a means for carbamates to potentially act as initiators for future oligomerization or polymerization of CO<sub>2</sub>.

## Dearomatization of Pyridines: Photochemical Skeletal Enlargement for the Synthesis of 1,2-Diazepines

Elise Boudry, Flavien Bourdreux, Jérôme Marrot, Xavier Moreau\*, and Clément Ghiazza\* *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 2845.

<https://dx.doi.org/10.1021/jacs.3c14467>

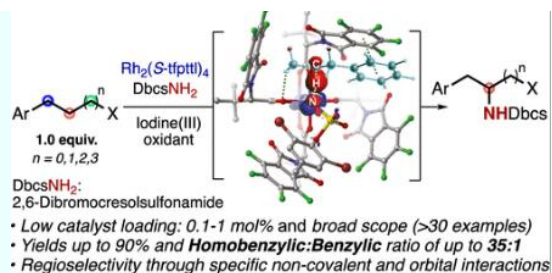


In this report, we developed a unified and standardized one-pot sequence that converts pyridine derivatives into 1,2-diazepines by inserting a nitrogen atom. This skeletal transformation capitalizes on the in situ generation of 1-aminopyridinium ylides, which rearrange under UV light irradiation. A thorough evaluation of the key parameters (wavelength, reaction conditions, activating agent) allowed us to elaborate on a simple, mild, and user-friendly protocol. The model reaction was extrapolated to more than 40 examples, including drug derivatives, affording unique 7-membered structures. Mechanistic evidence supports the transient presence of a diazanocaradiene species. Finally, pertinent transformations of the products, including ring contraction reactions to form pyrazoles, were conducted and paved the way to a broad application of the developed protocol.

### Catalyst-Controlled Intermolecular Homobenzylic C(sp<sup>3</sup>)-H Amination for the Synthesis of $\beta$ -Arylethylamines

Erwan Brunard, Vincent Boquet, Tanguy Saget, E. Daiann Sosa Carrizo\*, Marie Sircoglou\*, and Philippe Dauban\* *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 5843.

<https://dx.doi.org/10.1021/jacs.3c10964>

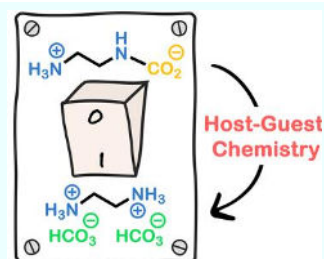


The combination of a tailored sulfamate with a C<sub>4</sub>-symmetrical rhodium(II) tetracarboxylate allows to uncover a selective intermolecular amination of unactivated homobenzylic C(sp<sup>3</sup>)-H bonds. The reaction has a broad scope (>30 examples) and proceeds with a high level of regioselectivity with homobenzylic/benzylic ratio of up to 35:1, thereby providing a direct access to  $\beta$ -arylethylamines that are of utmost interest in medicinal chemistry. Computational investigations evidenced a concerted mechanism, involving an asynchronous transition state. Based on a combined activation strain model and energy decomposition analysis, the regioselectivity of the reaction was found to rely mainly on the degree of orbital interaction between the [Rh<sub>2</sub>]-nitrene and the C-H bond. The latter is facilitated at the homobenzylic position due to the establishment of specific noncovalent interactions within the catalytic pocket.

### Switching between Nonisoenergetic Dynamic Covalent Reactions Using Host-Guest Chemistry

Titouan Chetot, Francesca Marocco Stuardi, Adrien Forot, Maxime Ducreux, Anne Baudouin, Emmanuel Chefdeville, Florent Perret, Laurent Vial\*, and Julien Leclaire\* *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 13580.

<https://dx.doi.org/10.1021/jacs.4c03400>

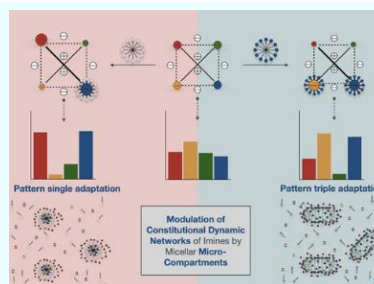


Understanding the behavior of complex chemical reaction networks and how environmental conditions can modulate their organization as well as the associated outcomes may take advantage of the design of related artificial systems. Microenvironments with defined boundaries are of particular interest for their unique properties and prebiotic significance. Dynamic covalent libraries (DCvLs) and their underlying constitutional dynamic networks (CDNs) have been shown to be appropriate for studying adaptation to several processes, including compartmentalization. However, microcompartments (e.g., micelles) provide specific environments for the selective protection from interfering reactions such as hydrolysis and an enhanced chemical promiscuity due to the interface, governing different processes of network modulation. Different interactions between the micelles and the library constituents lead to dynamic sensing, resulting in different expressions of the network through pattern generation. The constituents integrated into the micelles are protected from hydrolysis and hence preferentially expressed in the network composition at the cost of constitutionally linked members. In the present work, micellar integration was observed for two processes: internal uptake based on hydrophobic forces and interfacial localization relying on attractive electrostatic interactions. The latter drives a complex triple adaptation of the network with feedback on the shape of the self-assembled entity. Our results demonstrate how microcompartments can enforce the expression of constituents of CDNs by reducing the hydrolysis of uptaken members, unravelling processes that govern the response of reactions networks. Such studies open the way toward using DCvLs and CDNs to understand the emergence of complexity within reaction networks by their interactions with microenvironments.

### Triple Adaptation of Constitutional Dynamic Networks of Imines in Response to Micellar Agents: Internal Uptake–Interfacial Localization–Shape Transition

Tanguy Rieu, Artem Osypenko\*, and Jean-Marie Lehn\* *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 9096.

<https://dx.doi.org/10.1021/jacs.3c14200>

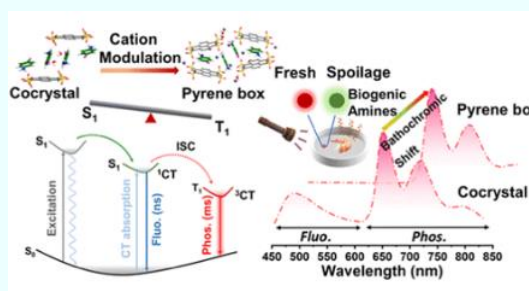


Understanding the behavior of complex chemical reaction networks and how environmental conditions can modulate their organization as well as the associated take advantage of the design of related artificial systems. Microenvironments with defined boundaries are of particular interest for their unique properties and significance. Dynamic covalent libraries (DCvLs) and their underlying constitutional dynamic networks (CDNs) have been shown to be appropriate for studying several processes, including compartmentalization. However, microcompartments (e.g., micelles) provide specific environments for the selective protection of reactions such as hydrolysis and an enhanced chemical promiscuity due to the interface, governing different processes of network modulation. Different interactions between the micelles and the library constituents lead to dynamic sensing, resulting in different expressions of the network through pattern generation. The constituents within the micelles are protected from hydrolysis and hence preferentially expressed in the network composition at the cost of constitutionally linked members. In this work, micellar integration was observed for two processes: internal uptake based on hydrophobic forces and interfacial localization relying on attractive electrostatic interactions. The latter drives a complex triple adaptation of the network with feedback on the shape of the self-assembled entity. Our results demonstrate how microcompartments can modulate the expression of constituents of CDNs by reducing the hydrolysis of uptaken members, unravelling processes that govern the response of reaction networks. This work represents the way toward using DCvLs and CDNs to understand the emergence of complexity within reaction networks by their interactions with microenvironments.

### Modulation of Deep-Red to Near-Infrared Room-Temperature Charge-Transfer Phosphorescence of Crystalline “Pyrene Box” Cages by Coupled Ion/Guest Structural Self-Assembly

Weixu Feng\*, Dong Chen, Yan Zhao, Bin Mu, Hongxia Yan\*, and Mihail Barboiu\* *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 2484.

<https://dx.doi.org/10.1021/jacs.3c10206>



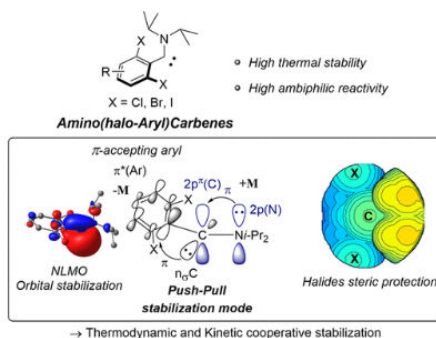
Organic cocrystals obtained from multicomponent self-assembly have garnered considerable attention due to their distinct phosphorescence properties and broad applications. Yet, there have been limited reports on cocrystal systems that showcase efficient deep-red to near-infrared (NIR) charge-transfer (CT) phosphorescence. Furthermore, effective strategies to modulate the emission pathways of both fluorescence and phosphorescence remain underexplored. In this work, we dedicated our work to four distinct self-assembled cocrystals called “pyrene box” cages using 1,3,6,8-pyrenetetrasulfonate anions (PTS4<sup>-</sup>), 4-iodoaniline (1), guanidinium (G<sup>+</sup>), diaminoguanidinium (A2G<sup>+</sup>), and hydrated K<sup>+</sup> counteranions. The binding of such cations to PTS4<sup>-</sup> platforms adaptively modulates their supramolecular stacking self-assembly with guest molecules 1, allowing to steer the fluorescence and phosphorescence pathways. Notably, the confinement of guest molecule 1 within “pyrene box” PTSK{1} and PTSG{1} cages leads to an efficient deep-red to NIR CT phosphorescence emission. The addition of fuming gases like triethylamine and HCl allows reversible pH modulations of guest binding, which in turn induce a reversible transition of the “pyrene box” cage between fluorescence and phosphorescence states. This capability was further illustrated through a proof-of-concept demonstration in shrimp freshness detection. Our findings not only lay a foundation for future supramolecular designs leveraging weak intermolecular host–guest interactions to engineer excited states in interacting chromophores but also broaden the prospective applications of room-temperature phosphorescence materials in food safety detection.

## Expedient Synthesis of Thermally Stable Acyclic Amino(haloaryl)carbenes: Experimental and Theoretical Evidence of “Push–Pull” Stabilized Carbenes

Damien Magis, Jorge Juan Cabrera-Trujillo, Joan Vignolle, Jean-Marc Sotiropoulos, Daniel Taton, Karinne Miqueu\*, and Yannick Landais\* *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 16802.

<https://dx.doi.org/10.1021/jacs.4c04872>

A library of novel structurally related singlet carbenes, namely, acyclic amino(haloaryl)carbenes, was designed by a high-yielding two-step procedure, and their chemical stability explored both experimentally and theoretically. Thanks to a careful selection of both the amino and the aryl substitution pattern, these carbenes exhibit a wide range of stability and reactivity, spanning from rapid self-dimerization for carbenes featuring ortho-F substituents to very high chemical stability as bare carbenes, up to 60 °C for several hours for compounds carrying ortho-Br substituents. Their structure was determined through NMR and X-ray diffraction studies, and their reactivity evaluated in benchmark reactions, highlighting the amphiphilic character of this novel class of singlet carbenes. In contrast with previously reported aryl substituents incorporating o-CF<sub>3</sub> and t-Bu groups, which were considered “spectator”, the high chemical stability of some of these carbenes relates to the stabilization of the σ-orbital of the carbene center by the π-accepting haloaryl substituent through delocalization. Kinetic protection of the carbene center is also provided by the ortho-halogen atoms, as demonstrated computationally. This push–pull stabilization effect makes acyclic amino(haloaryl) carbenes among the most amphiphilic stable carbenes reported to date, holding promise for a variety of applications.

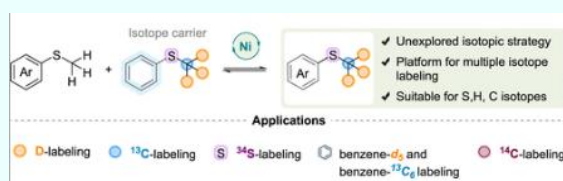


## Platform for Multiple Isotope Labeling via Carbon–Sulfur Bond Exchange

Bouchaib Mouhsine, Maylis Norlöf, Juba Ghouilem, Antoine Sallustrau, Frédéric Taran, and Davide Audisio\* *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 8343.

<https://dx.doi.org/10.1021/jacs.3c14106>

In this work, we explore a nickel-catalyzed reversible carbon–sulfur (C–S) bond activation strategy to achieve selective sulfur isotope exchange. Isotopes are at the foundation of applications in life science, such as nuclear imaging, and are essential tools for the determination of pharmacokinetic and dynamic profiles of new pharmaceuticals. However, the insertion of an isotope into an organic molecule remains challenging, and current technologies are element-specific. Despite the ubiquitous presence of sulfur in many biologically active molecules, sulfur isotope labeling is an underexplored field, and sulfur isotope exchange has been overlooked. This approach enables us to move beyond standardized element-specific procedures and was applied to multiple isotopes, including deuterium, carbon-13, sulfur-34, and radioactive carbon-14. These results provide a unique platform for multiple isotope labeling and are compatible with a wide range of substrates, including pharmaceuticals. In addition, this technology proved its potential as an isotopic encryption device for organic molecules.

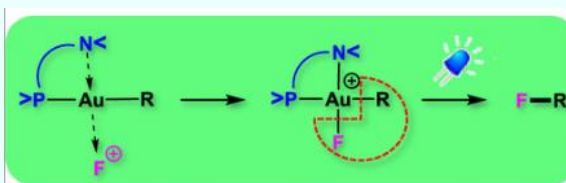


## Ligand-Enabled Oxidative Fluorination of Gold(I) and Light-Induced Aryl–F Coupling at Gold(III)

David Vesseur, Shuo Li, Sonia Mallet-Ladeira, Karinne Miqueu, and Didier Bourissou\* *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 11352.

<https://dx.doi.org/10.1021/jacs.4c00913>

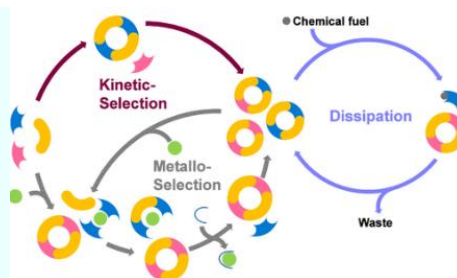
MeDalphos Au(I) complexes featuring aryl, alkynyl, and alkyl groups readily react with electrophilic fluorinating reagents such as N-fluorobenzenesulfonimide and Selectfluor. The ensuing [(MeDalphos)Au(R)F]<sup>+</sup> complexes have been isolated and characterized by multinuclear NMR spectroscopy as well as X-ray diffraction. They adopt a square-planar contra-thermodynamic structure, with F trans to N. DFT/IBO calculations show that the N lone pair of MeDalphos assists and directs the transfer of F<sup>+</sup> to gold. The [(MeDalphos)Au(Ar)F]<sup>+</sup> (Ar = Mes, 2,6-F<sub>2</sub>Ph) complexes smoothly engage in C–C cross-coupling with PhCCSiMe<sub>3</sub> and Me<sub>3</sub>SiCN, providing direct evidence for the oxidative fluorination/transmetalation/reductive elimination sequence proposed for F<sup>+</sup>-promoted gold-catalyzed transformations. Moreover, direct reductive elimination to forge a C–F bond at Au(III) was explored and substantiated. Thermal means proved unsuccessful, leading mostly to decomposition, but irradiation with UV–visible light enabled efficient promotion of aryl–F coupling (up to 90% yield). The light-induced reductive elimination proceeds under mild conditions; it works even with the electron-deprived 2,6-difluorophenyl group, and it is not limited to the contra-thermodynamic form of the aryl Au(III) fluoride complexes.



### Triply Adaptive Libraries of Dynamic Covalent Macrocycles: Switching between Sorted and Unsorted States

Zhaozheng Yang, Ferran Esteve, Cyril Antheaume, and Jean-Marie Lehn\* *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 15438.

<https://dx.doi.org/10.1021/jacs.4c03698>

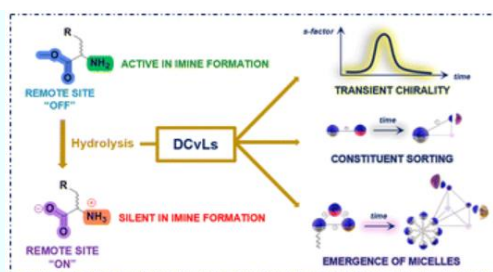


Dynamic noncovalent and covalent chemistries have enabled the constitutional modulation of chemical entities within chemical dynamic systems. The switching between order and disorder, i.e., self-sorted and unsorted states of constitutional dynamic libraries, remains challenging. Herein, we study the adaptive behaviors of a dynamic library of imine macrocycles generated from dialdehydes and diamines, seeking ways to exert control over sorting and unsorting processes. The distribution of constituents in the present library of dynamic macrocycles is modulated in response to internal and external effectors (e.g., time, metal cations, and chemical fuels), resulting in the transient amplification of self-sorted constituents in out-of-equilibrium states. The present study showcases higher complexity in systems subject to multiple adaptation through the dynamic interconversion between singularity/order and diversity/disorder.

### Single electron reduction of NHC-CO<sub>2</sub>-borane compounds

Ferran Esteve, \* Tanguy Rieu and Jean-Marie Lehn\* *Chem. Sci.* **2024**, *15*, 7092.

<https://doi.org/10.1039/D4SC01288G>

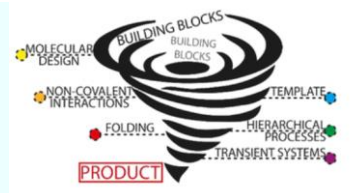


The mechanisms through which environmental conditions affect the expression of interconnected species is a key step to comprehending the principles underlying complex chemical processes. In Nature, chemical modifications triggered by the environment have a major impact on the structure and function of biomolecules and regulate different reaction pathways. Yet, minimalistic artificial systems implementing related adaptation behaviours remain barely explored. The hydrolysis of amino acid methyl esters to their corresponding amino acids leads to a drastic change in pKa (ca. 7 and 9, respectively) that protonates the free amino group at physiological conditions. Dynamic covalent libraries (DCvLs) based on amino acid methyl esters and aldehydes respond to such hydrolysis and lead to constitutional adaptation. Each of the libraries studied experiences a DCvL conversion allowing for constituent selection due to the silencing of the zwitterionic amino acids towards imine formation. The selective action of different enzymes on the DCvLs results in states with simplified constitutional distributions and transient chirality. When additional components (i.e., scavengers) that are not affected by hydrolysis are introduced into the dynamic libraries, the amino acid methyl ester hydrolysis induces the up-regulation of the constituents made of these scavenging components. In these systems, the constituent distribution is resolved from a scrambled mixture of imines to a state characterized by the predominance of a single aldimine. Remarkably, although the final libraries display higher "simplicity", the different transient states present an increased complexity that allows for the emergence of organized structures [micelle formation] and distributions [up-regulation of two antagonistic constituents]. This reactive site inhibition by a remote chemical modification resembles the scenario found in some enzymes for the regulation of their activity through proximal post-translational modifications.

### Dynamic covalent synthesis

Fabien B. L. Cugnon,\* Artur R. Stefankiewicz \* and Sébastien Ulrich\* *Chem. Sci.* **2024**, *15*, 879.

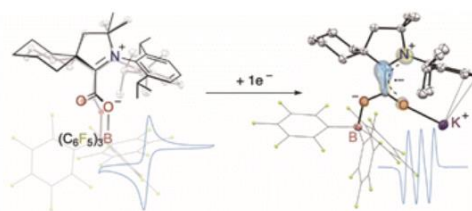
<https://doi.org/10.1039/D3SC05343A>



Dynamic covalent synthesis aims to precisely control the assembly of simple building blocks linked by reversible covalent bonds to generate a single, structurally complex, product. In recent years, considerable progress in the programmability of dynamic covalent systems has enabled easy access to a broad range of assemblies, including macrocycles, shape-persistent cages, unconventional foldamers and mechanically-interlocked species (catenanes, knots, etc.). The reversibility of the covalent linkages can be either switched off to yield stable, isolable products or activated by specific physico-chemical stimuli, allowing the assemblies to adapt and respond to environmental changes in a controlled manner. This activatable dynamic property makes dynamic covalent assemblies particularly attractive for the design of complex matter, smart chemical systems, out-of-equilibrium systems, and molecular devices.

### Single electron reduction of NHC-CO<sub>2</sub>-borane compounds

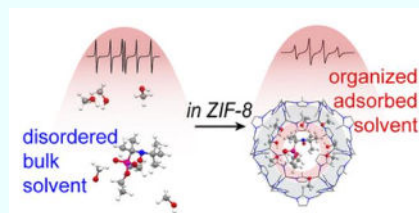
Agustín Morales, Caroline Gonçalves, Alix Sournia-Saquet, Laure Vendier, Agustí Lledós, \* Olivier Baslé \* and Sébastien Bontemps\* *Chem. Sci.* **2024**, *15*, 3165.  
<https://doi.org/10.1039/D3SC06325A>



The carbon dioxide radical anion [CO<sub>2</sub><sup>•-</sup>] is a highly reactive species of fundamental and synthetic interest. However, the direct one-electron reduction of CO<sub>2</sub> to generate [CO<sub>2</sub><sup>•-</sup>] occurs at very negative reduction potentials, which is often a limiting factor for applications. Here, we show that NHC-CO<sub>2</sub>-BR<sub>3</sub> species – generated from the Frustrated Lewis Pair (FLP)-type activation of CO<sub>2</sub> by N-heterocyclic carbenes (NHCs) and boranes (BR<sub>3</sub>) – undergo single electron reduction at a less negative potential than free CO<sub>2</sub>. A net gain of more than one volt was notably measured with a CAAC-CO<sub>2</sub>-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> adduct, which was chemically reduced to afford [CAAC-CO<sub>2</sub>-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sup>•-</sup>. This room temperature stable radical anion was characterized by EPR spectroscopy and by single-crystal X-ray diffraction analysis. Of particular interest, DFT calculations showed that, thanks to the electron withdrawing properties of the Lewis acid, significant unpaired spin density is localised on the carbon atom of the CO<sub>2</sub> moiety. Finally, these species were shown to exhibit analogous reactivity to the carbon dioxide radical anion [CO<sub>2</sub><sup>•-</sup>] toward DMPO. This work demonstrates the advantage provided by FLP systems in the generation and stabilization of [CO<sub>2</sub><sup>•-</sup>]-like species.

### Nanoscale solvent organization in metal-organic framework ZIF-8 probed by EPR of flexible β-phosphorylated nitroxides

Artem S. Poryvaev, Aleksandr A. Efremov, Dmitry V. Alimov, Kristina A. Smirnova, Daniil M. Polyukhov, Renad Z. Sagdeev, Samuel Jacoutot, Sylvain R. A. Marque \* and Matvey V. Fedin\* *Chem. Sci.* **2024**, *15*, 5268.  
<https://doi.org/10.1039/d3sc05724k>



Metal-organic frameworks (MOFs) draw increasing attention as nanoenvironments for chemical reactions, especially in the field of catalysis. Knowing the specifics of MOF cavities is decisive in many of these cases; yet, obtaining them in situ remains very challenging. We report the first direct assessment of the apparent polarity and solvent organization inside MOF cavities using a dedicated structurally flexible spin probe. A stable β-phosphorylated nitroxide radical was incorporated into the cavities of a prospective MOF ZIF-8 in trace amounts. The spectroscopic properties of this probe depend on local polarity, structuredness, stiffness and cohesive pressure and can be precisely monitored by Electron Paramagnetic Resonance (EPR) spectroscopy. Using this approach, we have demonstrated experimentally that the cavities of bare ZIF-8 are sensed by guest molecules as highly non-polar inside. When various alcohols fill the cavities, remarkable self-organization of solvent molecules is observed leading to a higher apparent polarity in MOFs compared to the corresponding bulk alcohols. Accounting for such nanoorganization phenomena can be crucial for optimization of chemical reactions in MOFs, and the proposed methodology provides unique routes to study MOF cavities inside in situ, thus aiding in their various applications.

### Ultrabright two-photon excitable red-emissive fluorogenic probes for fast and wash-free bioorthogonal labelling in live cells

Arthur Gaucherand, Expédite Yen-Pon, Diego García-López, Jean-Valère Naubron, Sara Chentouf, Michel Giorgi, Stéphane Humbel, Marion Jean, Jean Rodriguez and Damien Bonne\* *Chem. Sci.* **2024**, *15*, 7300.  
<https://doi.org/10.1039/d4sc00745j>

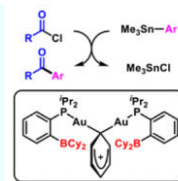


Enantioselective construction of small molecules displaying a configurationally stable helical shape built on a fused-tetracyclic core is a daunting synthetic challenge even more pronounced when five-membered rings are incorporated in the structure. The resulting higher configurational lability strongly hampers their access, and therefore the development of new efficient methodologies is timely and highly desirable. In this context, we describe a padlocking approach via the enantioselective organocatalytic domino furannulation of appropriately designed achiral fused-tricyclic precursors resulting in the synthesis of configurationally locked helically chiral tetracyclic scaffolds featuring one or two five-membered rings with the simultaneous control of central and helical chiralities.



### Chemo-selective Stille-type coupling of acyl-chlorides upon phosphine-borane Au(I) catalysis

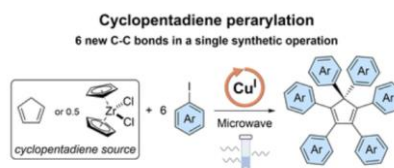
Nereida Hidalgo, Arnaud Le Gac, Sonia Mallet-Ladeira, Ghenwa Bouhadir\* and Didier Bourissou\* *Chem. Sci.* **2024**, *15*, 5187.  
<https://doi.org/10.1039/d3sc06193k>



Phosphine-boranes do not promote oxidative addition of acyl chlorides to gold, but the phosphine-borane gold triflimide complex [iPr<sub>2</sub>P(o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)BCy<sub>2</sub>]AuNTf<sub>2</sub> was found to catalyze the coupling of acyl chlorides and aryl stannanes. The reaction involves aryl/chloride-bridged dinuclear gold(I) complexes as key intermediates, as substantiated by spectroscopic and crystallographic analyses. Similar to Pd(0)/Pd(II)-catalyzed Stille coupling with phosphine-borane ligands, the gold-catalyzed variant shows complete chemoselectivity for acyl chlorides over aryl iodides and bromides, enabling straightforward access to halogenated aryl ketones.

### Copper-catalysed perarylation of cyclopentadiene: synthesis of hexaarylcyclopentadienes

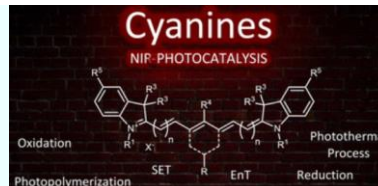
Yohan Gisbert, Pablo Simón Marqués, Caterina Baccini, Seifallah Abid, Nathalie Saffon-Merceron, Gwénaél Rapenne and Claire Kammerer\* *Chem. Sci.* **2024**, *15*, 9127.  
<https://doi.org/10.1039/d4sc02458c>



While hexaphenylsilylcyclopentadiene (hexaphenylsilole) is viewed as an archetypal Aggregation-Induced Emission (AIE) luminogen, its isostructural hydrocarbon surrogate hexaphenylcyclopentadiene has strikingly never been investigated in this context, most probably due to a lack of synthetic availability. Herein, we report a straightforward synthesis of hexaphenylcyclopentadiene, via the direct perarylation of cyclopentadiene upon copper(I) catalysis under microwave activation, with the formation of six new C–C bonds in a single synthetic operation. Using zirconocene dichloride as a convenient source of cyclopentadiene and a variety of aryl iodides as coupling partners, this copper-catalysed cross-coupling reaction gave rise to a series of unprecedented hexaarylcyclopentadienes. The latter are direct precursors of extended  $\pi$ -conjugated polycyclic compounds, and their cyclodehydrogenation under Scholl reaction conditions yielded heliogenic 17,17-diarylcyclopenta[1,1']diphenanthrenes. These structurally complex polyannelated fluorene derivatives can now be prepared in only two synthetic steps from cyclopentadiene.

### Near-infrared photocatalysis with cyanines: synthesis, applications and perspectives

Nicolas Sellet, Johanna Frey, Morgan Cormier\* and Jean-Philippe Goddard\* *Chem. Sci.* **2024**, *15*, 8639.  
<https://doi.org/10.1039/d4sc00814f>

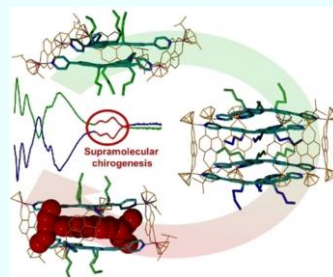


Cyanines are organic dyes bearing two aza-heterocycles linked by a polymethine chain. Excited states, fluorescence, redox activity, and energy transfer are interesting properties of cyanines which have been used by chemists. Moreover, they are easily accessible and highly tunable. For all these reasons, cyanines are often selected for applications like fluorescent probes, phototherapy and photovoltaics. However, considering cyanines as photocatalysts is a new field of investigation and has been sparsely reported in the literature. This field of research has been launched on the basis of near-infrared light photocatalysis. With a deeper NIR light penetration, the irradiation is compatible with biological tissues. Due to the longer wavelengths that are involved, the safety of the operator can be guaranteed. In this perspective review, the photophysical/redox properties of cyanines are reported as well as their preparations and applications in modern synthetic approaches. Finally, recent examples of cyanine-based NIR-photocatalysis are discussed including photopolymerization and organic synthesis.

### Chiral Truxene-Based Self-Assembled Cages: Triple Interlocking and Supramolecular Chirogenesis

Simon Séjourné, Antoine Labrunie, Clément Dalinot, David Canevet, Romain Guechaichia, Jennifer Bou Zeid, Amina Benchohra, Thomas Cauchy, Arnaud Brosseau, Magali Allain, Cécile Chamignon, Jasmine Viger-Gravel, Guido Pintacuda, Vincent Carré, Frédéric Aubriet, Nicolas Vanthuyne, Marc Sallé,\* Sébastien Goeb\* *Angew. Chem. Int. ed.* **2024**, *6*, e202400961.

<https://doi.org/10.1002/anie.202400961>

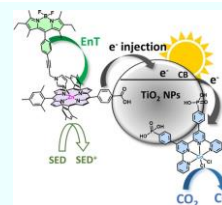


A chiral self-assembled cage constructed from the truxene framework dimerizes in solution thanks to favourable geometric and electronic parameters. The interlocked dimer can be dissociated upon forming a 1 : 1 host-guest complex in the presence of a guest. The chiral cavity induces chirality in the achiral guest molecule, as characterized by circular dichroism measurements.

### Antenna Effect in Noble Metal-Free Dye-Sensitized Photocatalytic Systems Enhances CO<sub>2</sub>-to-CO Conversion

Vasilis Nikolaou,\* Chinju Govind, Evangelos Balanikas, Jaya Bharti, Stéphane Diring, Eric Vauthey,\* Marc Robert,\* Fabrice Odobel\* *Angew. Chem. Int. ed.* **2024**, *63*, e202318299.

<https://doi.org/10.1002/anie.202318299>

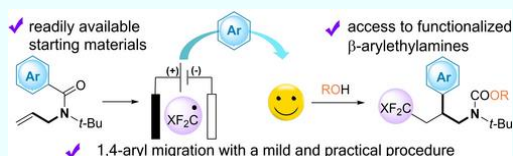


Efficient CO<sub>2</sub>-to-CO dye-sensitized photocatalytic systems are obtained by utilizing noble metal-free photosensitizer (zinc-porphyrin) and catalyst (cobalt-quaterpyridine) derivatives. Upon introducing an additional chromophore (Bodipy), an antenna effect enhanced the photoproduction leading to 42.1 mmol g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> of CO and 759 turnover numbers.

### Electrochemically-Driven 1,4-Aryl Migration via Radical Fluoromethylation of N-Allylbenzamides: a Straightforward Access to Functionalized β-Arylethylamines

Etienne Derat, Géraldine Masson,\* Aurélie Claraz\* *Angew. Chem. Int. ed.* **2024**, *63*, e202406017.

<https://doi.org/10.1002/anie.202406017>

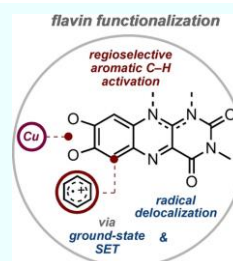


An electrochemical difluoro- and trifluoromethylation of N-allylbenzamides triggers the 1,4-migration of the aromatic ring through a radical Truce-Smiles rearrangement. This transformation offers a straightforward access to valuable β-arylethylamine derivatives in good yields and under mild reaction conditions from readily available starting materials.

### Site-Selective Radical Aromatic C–H Functionalization of Alloxazine and Flavin through Ground-State Single Electron Transfer

Agnideep Das, Oscar Charpentier, Cheriehan Hessin, Jules Schleinitz, David Pianca, Nolwenn Le Breton, Sylvie Choua, Laurence Grimaud, Christophe Gourlaouen, Marine Desage-El Murr\* *Angew. Chem. Int. ed.* **2024**, *63*, e202403417.

<https://doi.org/10.1002/anie.202403417>



Selective functionalization of flavin analogues is desirable for property tuning but requires de novo synthesis. A synthetic strategy involving the introduction of a remote redox site followed by copper complexation turns an alloxazine and a flavin into redox-active structures and activates their aromatic ring for site-selective aromatic C–H functionalization. This unprecedented mechanism opens new vistas in the chemistry of flavins and analogues.