



Société Chimique de France

Division Chimie de Coordination

Newsletter 05-2023

Sommaire

Le mot du bureau de la DCC.....	2
Prix thèse DCC 2022.....	3
Nos prochaines Journées de Chimie de Coordination 2024	5
Remise des Grands Prix, Prix Binationaux et Distinctions SCF 2021	5
Appels à candidature prix DCC confirmé et junior	6
Congrès SCF 2023 à Nantes	6
Aides congrès.....	7
Congrès, colloques, écoles d'intérêt pour les chimistes de coordination en 2023.....	8
Les Brèves et « Highlights » de l'activité scientifique de nos membres.....	9

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 du bureau de la DCC

Chères adhérentes et chers adhérents,

Ce premier numéro 2023 de la newsletter est l'occasion de revenir sur les actions de ces derniers mois, notamment sur l'attribution du prix de thèse DCC 2022 et sur la cérémonie de remise des prix 2021 de la SCF qui s'est tenue en janvier à Sète. Parmi les lauréats des grands prix et prix internationaux, 4 étaient soutenus par la DCC. Ces prix n'avaient pas pu être remis précédemment du fait de la situation sanitaire. La remise des prix 2022 aura lieu lors du congrès national SCF à Nantes.

Pour rappel, cette année, les Journées de Chimie de Coordination sont intégrées au congrès national de la SCF à Nantes. Afin de soutenir la participation de doctorants et de jeunes chercheurs à cet événement, la DCC a accordé 15 bourses (en incluant les 6 financées par le siège de la SCF) pour une valeur totale de 2930 €.

Nous avons aussi le plaisir d'annoncer que les Journées de Chimie de Coordination 2024 se tiendront à Strasbourg du 23 au 26 janvier 2024. Ces journées seront l'occasion d'organiser un congrès Franco-Italien autour de la chimie de coordination.

Nous avons lancé l'appel à candidatures pour les prix jeunes chercheurs et confirmés de notre division. La clôture de l'appel est le 9 Juin 2023. Vous trouverez les détails dans cette Newsletter.

Vous trouverez également à la fin de ce numéro quelques « highlights » illustrant l'activité scientifique de notre division.

En souhaitant une bonne lecture à toutes et à tous, bien cordialement

Le bureau de la DCC

Prix thèse DCC 2022



Le prix de thèse DCC 2022 a été attribué à **Mathilde Rigoulet** pour ses travaux intitulés « *Ligands Bidentes en chimie de l'or: de la stabilisation d'espèces réactives à la catalyse* » et réalisés au Laboratoire Hétérochimie Fondamentale et Appliquée (LHFA) de l'université Toulouse III, Paul Sabatier sous la direction du Dr Didier Bourissou et du Dr Karinne Miqueu.

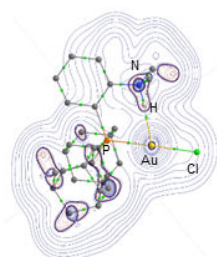
Résumé de la thèse

Historiquement, la chimie de l'or est très récente et ses premières utilisations en catalyse datent des années 1970.[1] Les quantités de catalyseurs nécessaires pour atteindre de bons rendements étant élevées, l'or a été considéré comme « catalytiquement mort » en 1995.[2] Ce point de vue a totalement changé en 1998, quand Teles a découvert les propriétés carbophiles de l'or.[3] Celles-ci ont depuis été largement exploitées pour développer de nouvelles réactions catalysées par l'or, notamment pour la synthèse de molécules hautement fonctionnalisées.[4] Pour étendre la chimie de l'or au-delà de la p-activation, la conception de ligands appropriés, notamment des ligands bidentes, a été nécessaire. Le second site de coordination modifie les propriétés de l'or et contrôle sa réactivité. Grâce à l'utilisation de tels ligands, des réactions élémentaires avec l'or ont été mises en évidence, ouvrant la voie vers de nouveaux cycles catalytiques $\text{Au}^{\text{I}}/\text{Au}^{\text{III}}$. De plus, des intermédiaires clés ont pu être isolés et caractérisés permettant d'appréhender les mécanismes mis en jeu.[5]

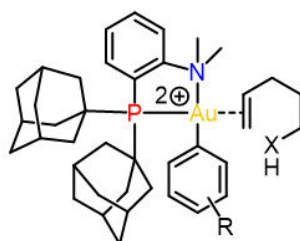
L'objectif de ce travail de thèse était d'étendre la réactivité de l'or et d'augmenter la variété des complexes accessibles, en utilisant des ligands « sur mesure » qui influencent très fortement les propriétés de l'or en termes de liaison et de réactivité. La synthèse et la caractérisation de complexes originaux ainsi que le développement de nouvelles réactivités se sont accompagnés d'études théoriques pour la description des propriétés électroniques et la compréhension des mécanismes mis en jeu.

Ligands bidentes en chimie de l'or

Ligands hémilabiles (P,N)

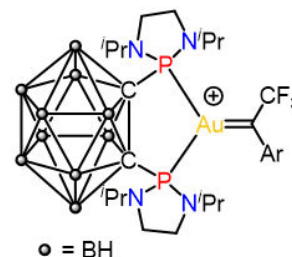


Liaison hydrogène inédite



Catalyse redox à 2 e⁻

Ligands chélates (P,P)



Mode de liaison original, catalyse

Grâce à l'utilisation d'un ligand hémilabile (P,N), un complexe d'Au(I) présentant une liaison hydrogène Au...H-N a été synthétisé et caractérisé. Ce type de liaison étant totalement inédit avec l'or, la nature de celle-ci a été étudiée en détail par diverses méthodes computationnelles.[6]

La possibilité de combiner l'addition oxydante d'iodures d'aryle et la p-activation d'alcènes à l'or (deux types de réactivité majeure des complexes d'or) a été démontrée. Le complexe d'or (P,N) permet de réaliser de manière efficace l'hétéroarylation des alcènes. La réaction est robuste, générale et régiosélective. Le mécanisme a été étudié en détail expérimentalement et par DFT. Les calculs ont mis en évidence le lien étroit entre le mode de coordination de l'alcène à l'or (η^2 ou η^1) et la régiosélectivité.[7] Enfin, en utilisant un ligand chélate (P,P), des complexes carbéniques α -CF₃ d'Au(I) ont pu être synthétisés, caractérisés et leurs réactivités étudiées. La nature de la liaison Au=C a été analysée de manière approfondie expérimentalement et théoriquement, permettant de rationaliser la stabilisation de telles espèces.[8]

Références

- [1] G. C. Bond, *Gold Bull.* **1972**, *5*, 11–13.
- [2] H. Schmidbaur, *Naturwiss Rundsch* **1995**, *48*, 443–451.
- [3] J. H. Teles, S. Brode, M. Chabanas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1415–1418.
- [4] a) N. D. Shapiro, F. D. Toste, *Synlett* **2010**, 675–691. b) A. S. K. Hashmi, *Gold Bull.* **2004**, *37*, 51–65. c) A. S. K. Hashmi, L. Schwarz, J.-H. Choi, T. M. Frost, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2285–2288.
- [5] a) M. Joost, A. Amgoune, D. Bourissou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 15022–15045. b) R. T. Mertens, S. G. Awuah, in *Catal. Met. Complexes Nanomater. Fundam. Appl.*, American Chemical Society, **2019**, pp. 19–55.
- [6] M. Rigoulet, S. Massou, E. D. S. Carrizo, S. Mallet-Ladeira, A. Amgoune, K. Miqueu, D. Bourissou, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2019**, *116*, 46–51.
- [7] a) M. Rigoulet, O. Thillaye du Boullay, A. Amgoune, D. Bourissou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 16625–16630. b) M. Rigoulet, K. Miqueu, D. Bourissou, *Chem. Eur. J.* **2022**, *28*, e202202110
- [8] M. Rigoulet, D. Vesseur, K. Miqueu, D. Bourissou, *Ang. Chem. Int. Ed.*, **2022**, *61*, e202204781

Nos prochaines Journées de Chimie de Coordination 2024

Les Journées de Chimie de Coordination

2024 seront organisées à Strasbourg du 24 au 26 janvier 2024 par Matteo Mauro et l'équipe qu'il a constituée autour de lui. Pour la première fois, il s'agira de journées organisées avec nos homologues italiens de la Division de Chimie Inorganique (DCI) et du Groupe Inter-division de Chimie Organométallique de la Società Chimica Italiana (SCI).



French - Italian
**COORDINATION
CHEMISTRY** *days*

24/25/26 JANUARY 2024 | STRASBOURG

L'événement comprendra 12 conférences invitées, environ 35 communications orales, 10 présentations flash et 2 sessions de posters. Les conférenciers invités sont les suivants : Vincent Artero (CEA, Université Grenoble Alpes), Paola Belanzoni (Università di Perugia), Mauro Botta (Università del Piemonte Orientale), Daniele Cortecchia (Università degli Studi di Bologna), Laurence Grimaud (ENS, Paris), Angela Lombardi (Università degli Studi di Napoli Federico II), Blanca Martin-Vaca (LCC, Toulouse), Marinella Mazzanti (EPFL), Mariachiara Pastore (Université de Lorraine & CNRS), Fabio Ragaini (Università degli Studi di Milano) ainsi que les lauréats du Prix Jeune Chercheur et du Prix Chercheur confirmé de la DCC-SCF 2023.

Ouverture du site internet dans le courant de l'été

Remise des Grands Prix, Prix Binationaux et Distinctions SCF 2021

La cérémonie de remise des grands prix et des prix binationaux 2021 de la SCF a eu lieu le 23 janvier 2023 à Sète. Les récipiendaires des prix avaient été invités à donner une conférence. Stéphane Bellemin-Lapponnaz a eu le plaisir d'introduire le **Pr. Vincent Pecoraro** de l'Université du Michigan (Prix Franco-Américain) dont la nomination avait été proposée par la DCC.



Stéphane Bellemin-Lapponnaz, président de la DCC, introduisant le Pr. Vincent Pecoraro (Grand Prix Franco-Américain) lors de la cérémonie à Sète le 23 Janvier 2023.

La DCC avait également soutenu la nomination du **Dr. Anne Marie Caminade**, Directrice de Recherches CNRS au LCC à Toulouse (Grand Prix Le Bel) celle du **Dr. Hélène Bourbigou-Olivier**, chercheuse à l'IFPEN Lyon (Prix Pierre Süe) et celle du **Pr. Alberto Credi** de l'Université de Bologne (Prix Franco-Italien). Les lauréats des autres prix étaient : le **Pr. Nathalie Stingelin**, de l'Imperial College (Prix Franco-Britannique) et le **Pr. Pawel Zajdel** de l'Université Jagiellonian (Prix Franco-Polonais).

Appels à candidature prix DCC confirmé et junior

Chaque année la DCC décerne :

- Un prix de thèse (appel à candidatures à l'automne 2023)
- Un prix **jeune chercheur** (moins de 40 ans au 1er janvier de l'année de l'appel) ;
- Un prix **chercheur confirmé** (sans limite d'âge).

L'appel d'offre pour les prix *jeune chercheur et chercheur confirmé* de notre Division est ouvert. Vous pouvez faire vos propositions **avant le 9 juin 2023**. Le/la lauréat(e) doit être membre de la SCF-DCC (division principale ou secondaire) au moment de l'examen des dossiers. Il/elle présentera une conférence invitée dans le cadre des Journées de la Division de Chimie de Coordination qui auront lieu en janvier 2024 à Strasbourg. Tout cadre de l'enseignement supérieur, du CNRS ou de l'industrie, membre de la SCF, est habilité à présenter un(e) candidat(e). Les dossiers de candidature accompagnés d'une lettre de nomination devront être déposés en ligne sur le site de la DCC.

Lien pour soumettre les dossiers : <https://new.societechimiquedefrance.fr/divisions/chimie-de-coordination/appels-a-candidatures-et-contributions/>

Chaque dossier doit être constitué de :

- un curriculum vitae ;
- une liste actualisée des publications et brevets, conférences et séminaires invités ;
- un résumé du parcours scientifique ;
- d'éventuelles lettres de soutien (non obligatoire).

Congrès SCF 2023 à Nantes

Le congrès SCF 2023 (<http://scf2023.fr>) se tiendra prochainement à Nantes (26-28 Juin 2023). Nous vous rappelons que les JCC seront intégrées à ce congrès. Lors des sessions dédiées à la DCC, nous remettrons les prix jeune chercheur et chercheur confirmé 2022 : respectivement Simon Tricard et Carole Duboc. Les récipiendaires donneront une conférence lors de ces journées. Mathilde Rigoulet, prix de thèse 2022, est également invitée à présenter ses travaux de thèse.

Enfin, le journal Eur. J. Inorg. Chem (EurJIC) soutiendra nos journées par deux Prix de poster.

Aides congrès

La DCC avait choisi cette année de soutenir en priorité les jeunes souhaitant se rendre au congrès SCF 2023 à Nantes. Un appel à candidature a été lancé et nous avons reçu 20 demandes de subventions. Sur les 20 demandes reçues, la DCC finance la participation de 15 jeunes au congrès SCF. Trois participants sont pris par la section régionale Alsace et deux par la section régionale Occitanie Pyrénées.

Les jeunes suivants ont été sélectionnés et leurs inscriptions prises en charge par la DCC pour le congrès SCF 2023.

Nom	Prénom	Laboratoire	Ville	Titre présentation
Remadna	Edwyn	IPCM	Paris	Compounds [(CC)Au(NHC-R)X] a new family: Syntheses and biological studies (SAR)
Schlachter	Adrien	ISCR/CSR INSA	Rennes	SYNTHESIS OF 4 NEW BIMETALLIC CU(I) COMPLEXES ASSEMBLED BY DIPHOSPHINE LIGANDS AND THEIR SOLID-STATE PHOTOPHYSICAL BEHAVIOUR
Blais	Chloé	ISCR/CSR INSA	Rennes	EXPLORATION OF OPTICAL PROPERTIES OF LANTHANIDE-BASED COORDINATION POLYMERS BY LUMINESCENCE AND LUMINANCE MEASUREMENTS
Gaudillat	Quentin	UTINAM	Besançon	DITHIOETHER-BASED SILVER COORDINATION POLYMERS: ARCHITECTURES AND ANTIBACTERIAL ACTIVITY
Comby	Axelle	SyMMES	Grenoble	MOLECULAR PROBES TO IDENTIFY PROTEIN-LANTHANIDES INTERACTIONS
Crisanti	Francesco	LEM	Paris	ELECTRIFICATION OF A MILSTEIN-TYPE CATALYST FOR ALCOHOL REFORMATION
Krzesinski	Pawel	LCC	Toulouse	N-HETEROCYCLIC CARBENE LIGANDS BEARING PARALLELLY STACKED AROMATICS FOR EFFICIENT RUTHENIUM OLEFIN METATHESIS CATALYSTS
Solano	Federica	Moltech	Angers	STUDY OF COORDINATION NETWORKS BASED ON ELECTROACTIVE BVDT-TTF LIGAND
Plyuta	Nataliya	MOLTECH	Angers	SYNTHESIS, DFT CALCULATIONS AND COORDINATION CHEMISTRY OF FUNCTIONALIZED 2,1,3-BENZOTHIADIAZOLE LIGANDS
Houard	Félix	ISCR-INSA	Rennes	A SOFT MATTER APPROACH TOWARD THE DEPOSITION OF SUPRAMOLECULAR NANOTUBES OF SINGLE-CHAIN MAGNETS
Murali	Meenu	LCC	Toulouse	CARBOXYLATE EXCHANGE MECHANISM IN ZIRCONIUM COORDINATION ADAPTABLE NETWORKS
Queyriaux	Nicolas	LCC	Toulouse	ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR OF MOLECULARLY PREACTIVATED NITROUS OXIDE (N ₂ O)
Rulmont	Clément	LCC	Toulouse	SELECTIVE COPPER (I) CHELATOR'S IN ALZHEIMER'S DISEASE CONTEXT
Boeagli	Marie-Christine	LCC	Toulouse	TOWARDS A SUSTAINABLE TRANSFORMATION OF N ₂ : SIMULTANEOUS ACTIVATION OF N ₂ AND H ₂ BY A METAL CENTER
Lledos	Sébastien	LPCNO	Toulouse	HIERARCHICAL NANOSTRUCTURED HYBRID MATERIALS MADE FROM SELF-ASSEMBLY OF METAL NANOPARTICLES WITH ORGANIC MOLECULES AND POLYMERS

Par ailleurs, la DCC soutiendra également un jeune participant à un autre évènement : il s'agit de Johan Cheret (Moltech) qui participera à l'école thématique « *3rd International School on Porous Materials* » qui se tiendra à Como (Italie) du 19-23 juin 2023. Sa présentation orale est intitulée : « *SYNTHESIS OF SULFUR RICH ELECTROACTIVE LIGANDS FOR SELF-ASSEMBLED MATERIALS* »

Congrès, colloques, écoles d'intérêt pour les chimistes de coordination en 2023

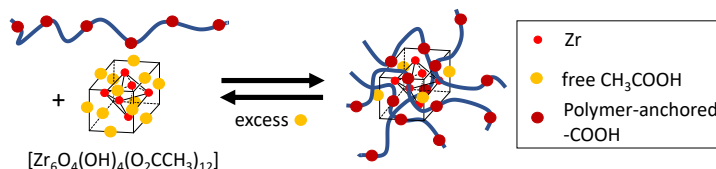
Une liste actualisée de congrès peut être consultée sur le site web de la DCC. Quelques événements pour 2023 :

- **ISABC 2023 — International Symposium on Applied Bioinorganic Chemistry**, 11-14 Juin 2023, Ioannina (Grèce) (<https://isabc2023.com>)
- **ICBIC 2023: 20th International Conference on Biological Inorganic Chemistry**, 16-21 Juillet 2023, Adelaide (Australie) (<https://icbic2023.org>)
- **21st International Symposium on Organometallic Chemistry Directed Toward Organic Synthesis (OMCOS XXI)**, 24-28 juillet 2023, Vancouver (Canada) (<https://omcos21.ca/>)
- **25th International Symposium on the Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds (ISPPCC 2023)** 25-29 juillet 2023, Ulm (Allemagne) (<https://www.uni-ulm.de/isppcc/home/>)
- **12th Barrande-Vltava French-Czech Chemistry Meeting**, Palacký University Olomouc, 27-29 Août 2023 (<https://www.prf.upol.cz/afc/barrande-vltava/>)
- **6th EuChemS Inorganic Chemistry Conference**, 3-7 Septembre, Vienne (Autriche); (<https://www.eicc6.at/welcome>)
- **XXV Conference on organometallic chemistry – EuCOMC XXV**, 4-8 septembre 2023, Madrid (Espagne) (<https://congresosalcala.fgua.es/eucomc2023/>)
- **XIV International School of Organometallic Chemistry**, 7-11 Septembre 2023, Camerino, (Italie). (<https://isoc.unicam.it/registration-form>)
- **Workshop on bidirectional catalysis, from molecular machines to enzymes**, 11-12 Septembre 2023, Marseille (France) (<https://redox-shields.org/2023-workshop>)

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

Coordination chemistry meets vitrimers

"Vitrimers" are 3D materials characterized by plasticity, reshaping and recyclability, hence bridging the gap between thermoplastics and thermosets. The

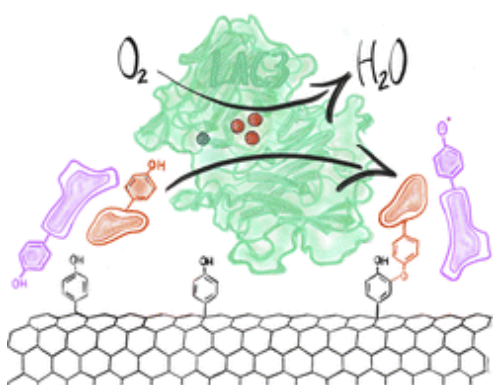


flow properties are activated by associative exchange reactions, as in vitreous silica. Since their development in 2010, many degenerate exchange reactions have been used, all involving organic functions as crosslinks (e.g. transesterification, transamidation, disulfide/thiol exchange, etc.). We have, for the first time, introduced the degenerative exchange of coordinative bonds around inorganic crosslinks. Thus, mixing a Zr^{IV} oxo-hydroxo acetate cluster, $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{O}_2\text{CMe})_{12}]$, with linear polymer chains containing an excess of free carboxylic acid functions yields, by carboxylate exchange and acetic acid removal, $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]$ -crosslinked materials *via* linking to up to 50% of the polymer-linked carboxylic functions. These Zr-based vitrimers can be reshaped more easily than the all-organic analogues, while being hard and mechanically strong at room temperature. Heating to 50-100°C (as a function of the Zr content) in a hot press at a 10-ton pressure for 1 h produces reshaped materials without any alteration of the mechanical and physico-chemical properties.

Reference: *Coordination adaptable networks: zirconium(IV) carboxylates*. M. Murali, D. Berne, C. Joly-Duhamel, S. Caillol, E. Leclerc, E. Manoury, V. Ladmiral, R. Poli, *Chem. Eur. J.* **2022**, 28, e202202058. DOI: [10.1002/chem.202202058](https://doi.org/10.1002/chem.202202058).

Contact : Rinaldo Poli (rinaldo.poli@lcc-toulouse.fr), LCC Toulouse

Laccase-catalyzed functionalization of phenol-modified carbon nanotubes: from grafting of metallopolyphenols to enzyme self-immobilization

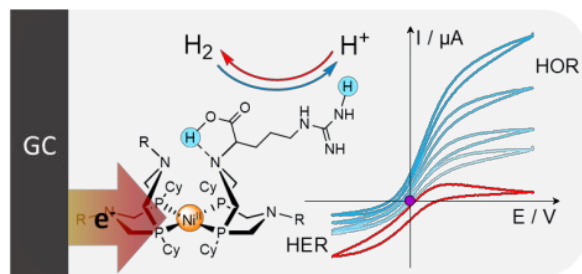


We report the unprecedented use of laccase to functionalize phenol-modified carbon nanotubes (CNTs). Enzymatically-generated metallopolyphenols or the laccase itself can be mildly and efficiently immobilized using the ability of laccase to generate phenoxyl radicals. Electrochemistry, XPS and EPR spectroscopy were used to assess the enzyme-catalyzed CNT functionalization. The efficient immobilization of laccase is confirmed by the high direct bioelectrocatalytic reduction of oxygen with a maximum current density of 1.95 mA cm^{-2} .

Reference: *Laccase-catalyzed functionalization of phenol-modified carbon nanotubes: from grafting of metallopolyphenols to enzyme self-immobilization*, U. Contaldo, S. Gentil, E. Courvoisier-Dezord, P. Rousselot-Pailley, F. Thomas, T. Tron*, A. Le Goff, *J. Mat. Chem. A*, **2023** (DOI: 10.1039/D3TA00849E)

Contacts: thierry.tron@univ-amu.fr and alan.le-goff@univ-grenoble-alpes.fr

Décrypter la catalyse réversible pour la production et l'utilisation de l'hydrogène



Les complexes bisdiphosphine de nickel dits « catalyseurs de DuBois » forment une famille unique de catalyseurs moléculaires réversibles pour la production et l'oxydation de l'hydrogène. Ces complexes portent des fonctions amine en seconde sphère de coordination qui agissent comme relais protoniques essentiels à la catalyse,

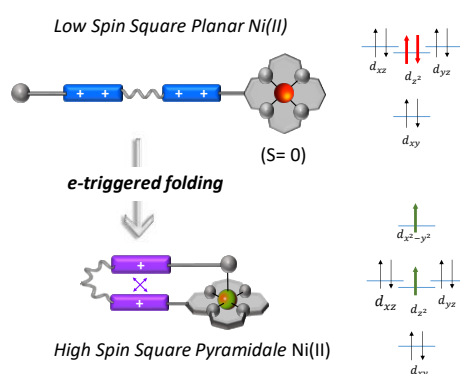
directement inspirés des enzymes hydrogénase [FeFe]. Grâce à des travaux initiés en collaboration avec Jean-Michel Savéant, nous proposons aujourd'hui un modèle mécanistique et son traitement cinétique qui décrivent les données de catalyse électrochimiques mesurées à différentes valeurs de pH, concentrations de catalyseur et pressions partielles d'hydrogène. Ce modèle permet pour la première fois de comprendre de manière quantitative comment les relais protoniques procurent bidirectionnalité et réversibilité à la catalyse dans cette famille de catalyseurs bio-inspirés.

Référence: *Deciphering Reversible Homogeneous Catalysis of the Electrochemical H_2 Evolution and Oxidation: Role of Proton Relays and Local Concentration Effects*, B. Reuillard, C. Costentin, V. Artero, *Angew.Chem. Int. Ed.*, **2023**, DOI : 10.1002/anie.202302779

Contacts: Vincent Artero (vincent.artero@cea.fr) et Cyrille Constantin (cyrille.costentin@univ-grenoble-alpes.fr)

Un interrupteur magnétique moléculaire électro-stimulable

Nous décrivons dans cet article la synthèse et les propriétés d'une pince moléculaire électro-stimulable capable de subir des mouvements d'ouverture et de fermeture de grandes amplitudes en réponse à une stimulation électrique. Ce repliement mécanique réversible a été exploité pour provoquer un changement de la configuration électronique d'un centre métallique Ni(II) de l'état bas spin ($S=0$) vers l'état haut-spin ($S=1$). La force motrice de cette transition réversible est la modification de la sphère de coordination du métal de plan carré vers pyramidale à base carré. Le mouvement de repliement et la commutation d'état de spin associée sont démontrés sur la base de données spectroscopiques, (spectro)-électrochimiques et magnétiques étayées par des calculs quantiques.

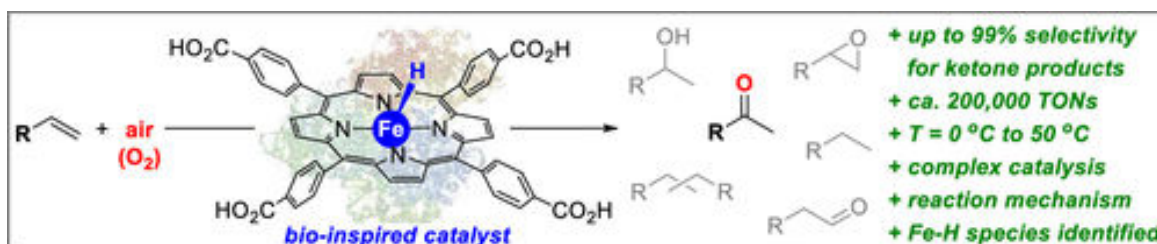


Référence : *Ni-Centered Coordination-Induced Spin-State Switching Triggered by Electrical Stimulation*. S. Al Shehimi, O. Baydoun, S. Denis-Quanquin, J-C. Mulatier, L. Khrouz, D. Frath, E. Dumont, M. Murugesu, F. Chevallier, C. Bucher; *J Am Chem Soc* **2022**, 144, 39, 17955–17965 ([10.1021/jacs.2c07196](https://doi.org/10.1021/jacs.2c07196))

Contact: Christophe Bucher, christophe.bucher@ens-lyon.fr

Un catalyseur bioinspiré au fer permet l'oxydation d'oléfines en cétones à pression et température ambiantes

L'oxydation d'oléfines en cétones se fait dans l'industrie grâce à des catalyseurs de palladium dans des conditions de pression d'oxygène très élevée et à hautes températures. Ainsi, le remplacement du palladium par des métaux plus abondants et moins coûteux c'est une voie à poursuivre dans le cadre de la chimie verte. Dans ces travaux, un catalyseur au fer inspiré de la famille des enzymes oxydase a été développé pour obtenir sélectivement les cétones en partant d'oléfines à température et pression ambiante. Par rapport aux exemples précédents, le système actuel est très actif : 190,000 cycles catalytiques. Des études mécanistiques, y compris la formation d'un hydrure de fer, ont permis d'identifier plusieurs produits non-souhaités et comment les éviter.



Référence: *Catalyst Complexity in a Highly Active and Selective Wacker-Type Markovnikov Oxidation of Olefins with a Bioinspired Iron Complex*, J. Trouvé, K. Youssef, S. Kasemthaveechok, R. Gramage-Doria, *ACS Catal.* **2023**, 13, 7, 4421–4432 (DOI : 10.1021/acscatal.3c00593)

Contact : Rafael Gramage-Doria ; rafael.gramage-doria@univ-rennes1.fr

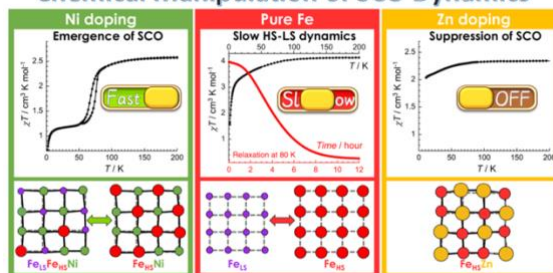
Modulation de la dynamique de la conversion de spin par dilution des ions métalliques à l'état solide

In 2019, our groups described a unique Fe(II) complex, $[\text{Fe}^{(2\text{MeL})}(\text{NCBH}_3)_2]$ (2MeL = N,N'-dimethyl-N,N'-bis(2-pyridylmethyl)-1,2-ethanediamine) possessing a low-spin (LS) ground state that is not easily accessible due to the extremely slow dynamics of the high-spin (HS) to LS phase transition (*Angew. Chemie Int. Ed.* **2019**, 58, 18888). In this work, we report the chemical manipulation of this spin crossover (SCO) process through controlled metal ion dilutions. The emergence or suppression of the thermally-induced SCO behavior was observed depending on the radius of the metal ion used for the dilution (Ni or Zn). Reversible photo-switching has been confirmed in all mixed-metal complexes whether the LS state is thermally accessible. Remarkably, the dilution with Zn(II) metal ions stabilize HS Fe(II) complexes with a complete suppression of the thermally induced SCO process without destroying the reversible photo-switchability of the material.

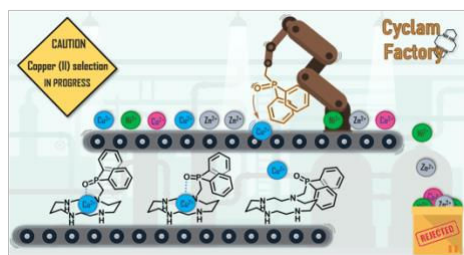
Reference: *Chemical Manipulation of the Spin-Crossover Dynamics through Judicious Metal-Ion Dilution*, Xiang Li, Dong Zhang, Yuqing Qian, Wenxuan Liu, Corine Mathonière,* Rodolphe Clérac,* Xin Bao,* *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, 145, 9564-9570 (10.1021/jacs.2c13697)

Contacts: corine.mathoniere@u-bordeaux.fr , rodolphe.clerac@u-bordeaux.fr

Chemical Manipulation of SCO Dynamics



Un nouveau chélateur azamacrocyclique spécifique du cuivre(II)



Le cyclam (1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane) et ses dérivés sont reconnus pour leurs exceptionnelles propriétés de coordination de nombreux cations métalliques, et du cuivre(II) en particulier. Grâce à l'introduction de bras fonctionnels coordinants, tels que des groupements acétate, phosphonate ou picolinate, des constantes d'affinité pour le cuivre et une inertie cinétique très élevées peuvent être atteintes, en faisant

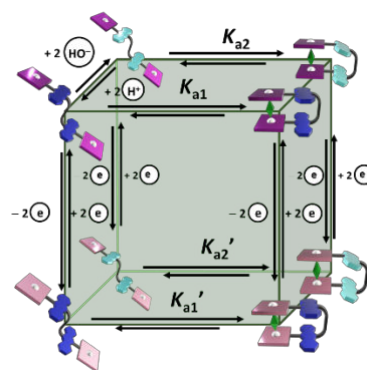
d'excellents chélateurs dans le domaine médical (imagerie TEP au ^{64}Cu , thérapie par chélation...). Cependant, ces ligands ont généralement des affinités notables également pour les autres cations divalents (Co, Zn, Ni). Ainsi, notre équipe (Groupe Macrocycles Azotés & Coordination, UMR 6521 CEMCA, Brest) a préparé un nouveau chélateur à base de cyclam, porteur d'un groupement coordinant oxyde de phosphine, qui présente la particularité unique, dans cette famille de ligands, d'être spécifique des ions cuivre(II).

Reference: *A Phosphine Oxide-Functionalized Cyclam as a Specific Copper(II) Chelator*. M. Le Roy, S. Héry, N. Saffon-Merceron, C. Platas-Iglesias, T. Troadec*, R. Tripier*, *Inorg. Chem.* **2023**, under press (10.1021/acs.inorgchem.3c00329)

Contact: thibault.troadec@univ-brest.fr

A Bis(acridinium-Zn(II) porphyrin) Multi-Responsive Tweezer

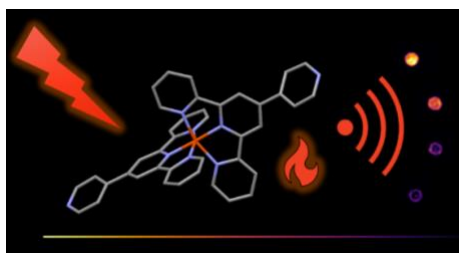
A multi-responsive receptor consisting of two (acridinium-Zn(II) porphyrin) conjugates has been designed. The binding constant between this receptor and a ditopic guest has been modulated (i) upon addition of nucleophiles converting acridinium moieties into the non-aromatic acridane derivatives and (ii) upon oxidation of the porphyrin units. A total of eight states has been probed for this receptor resulting from the cascade of the recognition and responsive events. Moreover, the acridinium/acridane conversion leads to a significant change of the photophysical properties, switching from electron to energy transfer processes.



Reference: *"Multi-Responsive Eight-State Bis(acridinium-Zn(II) porphyrin) Receptor."* Amy Edo-Osagie, Dylan Serillon, Federica Ruani, Xavier Barril, Christophe Gourlaouen, Nicola Armaroli, Barbara Ventura, Henri-Pierre Jacquot de Rouville, Valérie Heitz. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, 145, 10691–10699 (DOI : 10.1021/jacs.3c01089).

Contact : Henri-Pierre Jacquot de Rouville, Valérie Heitz, Laboratoire de Synthèse des Assemblages Moléculaires Multifonctionnels, Institut de Chimie de Strasbourg, CNRS/UMR 7177, [hjacobquot@unistra.fr](mailto:hjacquot@unistra.fr), v.heitz@unistra.fr.

Iron complexes under the spotlight, a hot topic: iron-based photoacoustic and photothermal agents



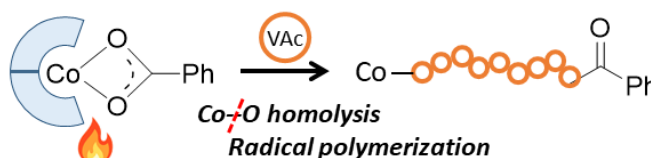
In this invited work as part of the special collection “EurJIC Talents”, we reported on a straightforward synthetic approach toward iron(II) complexes bearing terpyridine or N-heterocyclic carbenes, and their rational design for finetuning of their optical properties and water solubility. Exploiting the non-radiative decay of their metal-to-ligand charge transfer state for light to heat conversion, the complexes proved active in both photoacoustic imaging and photothermal conversion. Enhancing the electron withdrawing properties of the ligand caused a significant bathochromic shift of their optical properties, hence granting light activation with near infrared light. This family of iron(II)-based complexes stands as a promising alternative in the development of tailored theranostic agents for light activated therapy and optical imaging.

Reference: *Water-soluble Fe(II) complexes for theranostic application: Synthesis, photoacoustic imaging and photothermal conversion*, M. Delcroix, A. Reddy Marri, S. Parant, P.C. Gros, M. Bouché, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2023**, e202300138 (doi:10.1002/ejic.202300138)

Contact: Mathilde Bouché, Laboratoire Lorrain de Chimie de Coordination, Nancy, mathilde.bouche@univ-lorraine.fr

A bench-stable cobalt(III)-benzoate as radical polymerization initiator

“Commodity plastics” are easily produced at the industrial scale and the most used technique is radical polymerization. However, the synthesis of precision polymers for high-tech applications requires methods that



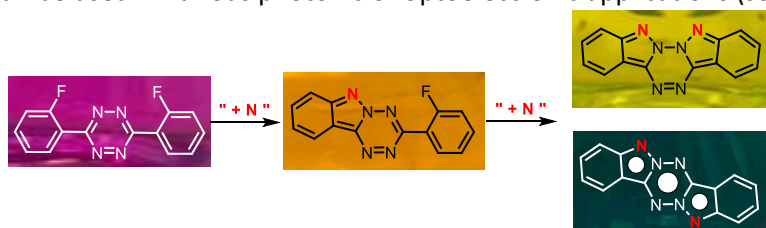
control their size, shape, composition and functionality, and their increasing demand led to a growing need of more versatile and easy-to-handle initiators. In that respect, organometallic-mediated radical polymerization (OMRP) has already achieved several breakthroughs. Mixing commercially available $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{acac})_2]$ and benzoyl peroxide, in a 2:1 ratio, afforded the corresponding air-stable $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{acac})_2(\text{O}_2\text{CPh})]$ complex. The latter is the first reported mononuclear Co^{III} derivative with a chelated monocarboxylate ligand and an entirely O-based coordination sphere. The compound degrades slowly in solution by homolytic $\text{Co}^{\text{III}}-\text{O}_2\text{CPh}$ bond cleavage upon warming above 40 °C to produce benzoate radicals and can serve as unimolecular thermal initiator for the controlled radical polymerization of vinyl acetate (VAc).

Reference: *A mononuclear cobalt(III) carboxylate complex with a fully O-based coordination sphere: $\text{Co}^{\text{III}}-\text{O}$ bond homolysis and controlled radical polymerisation from $[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{O}_2\text{CPh})]$* . M. Michelas, J.-C. Daran, A. Sournia-Saquet, C. Fliedel, R. Poli, *Dalton Trans.* **2023**, 52, 6791-6798. DOI: [10.1039/D3DT00910F](https://doi.org/10.1039/D3DT00910F).

Contact: Christophe Fliedel (christophe.fliedel@lcc-toulouse.fr), LCC Toulouse

Tetrazo[1,2-*b*]indazoles: emerging class of aza-polyaromatics for organic semi-conductor

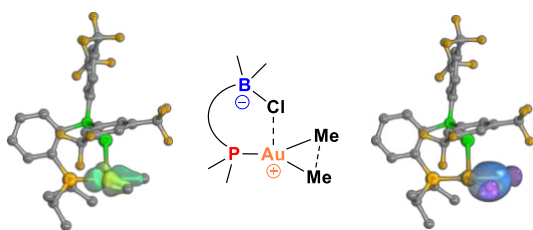
A new class of aza-polyaromatics, namely tetrazo[1,2-*b*]indazole is synthesized by azide cyclization from *s*-tetrazine. The mechanism of this unprecedented cyclization was studied computationally. Based on the new nitrogen core, further *N*-directed palladium-catalysed *ortho*-C–H bond functionalization was performed. The polycycle displays π -stacking in the solid-state and low reduction potential, absorption in the visible range up to the near infrared and intense fluorescence in the case of *cis* bis-tetrazo[1,2-*b*]indazole. Thanks to its straightforward synthetic access and easy tunability, the tetrazo[1,2-*b*]indazole scaffold thus appears as an emerging class of organic semi-conductor that can be used in various photonic or optoelectronic applications (solar cells, OFET).



Reference: "Tetrazo[1,2-*b*]indazoles: Straightforward Access to Nitrogen-Rich Polyaromatics from *s*-Tetrazines" A. Daher, A. Bousfiha, I. Tolbatov, C. D. Mboyi, H. Cattey, T. Roisnel, P. Fleurat-Lessard,* M. Hissler, J.-C. Hierro, P.-A. Bouit,* and J. Roger* *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, 62, e202300571. (10.1002/anie.202300571).

Contact: Julien ROGER, Institut de Chimie Moléculaire de l'Université de Bourgogne, Dijon, Julien.roger@u-bourgogne.fr

Challenging C-C coupling at gold triggered by ambiphilic ligands



The phosphine-borane $i\text{Pr}_2\text{P}(o\text{-C}_6\text{H}_4)\text{BFxyl}_2$ (F_{xyl} = 3,5-(F₃C)₂C₆H₃) reacts with $[\text{AuMe}_2(\mu\text{-Cl})]_2$ by coordination of the phosphine to gold and boron-assisted reductive elimination of ethane. DFT calculations identified a zwitterionic path as the lowest energy profile, with an overall activation barrier more than 10 kcal/mol lower than without

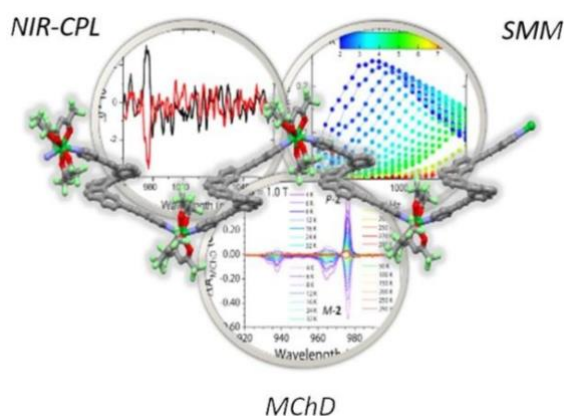
borane assistance. The Lewis acid moiety first abstracts the chloride to generate a zwitterionic Au(III) complex, which then readily undergoes C(sp³)-C(sp³) coupling. The chloride is finally transferred back from boron to gold. Sufficient Lewis acidity of boron is required for the ambiphilic ligand to trigger the C(sp³)-C(sp³) coupling, as shown by complementary studies with two other phosphine-boranes, and the addition of chlorides slows down the reductive elimination of ethane.

Reference: Lewis Acid-Assisted C(sp³)-C(sp³) Reductive Elimination at Gold, Theulier, C. A.; García-Rodeja, Y.; Miqueu, K.; Bouhadir, G.; Bourissou, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, 145, 10800–10808. Doi : [10.1021/jacs.3c01974](https://doi.org/10.1021/jacs.3c01974)

Contact : Didier Bourissou, didier.bourissou@univ-tlse3.fr

Polymère chiral à base d'hélicène et d'ytterbium – Aimant moléculaire, dichroïsme magnétochiral et luminescence polarisée circulairement

The combination of physical properties sensitive to molecular chirality in a single system allows the observation of fascinating phenomena such as magneto-chiral dichroism (MChD) and circularly polarized luminescence (CPL) having potential applications for optical data readout and display technology. Homochiral monodimensional coordination polymers of Yb^{III} were designed from a 2,15-bis-ethynyl-hexahelicenic scaffold decorated with two terminal 4-pyridyl units. Thanks to the coordination of the chiral organic chromophore to Yb(hfac)₃ units (hfac⁻ = 1,1,1,5,5,5-hexafluoroacetylaconate), efficient NIR-CPL activity is observed. Moreover, the specific crystal field around the Yb^{III} induces a strong magnetic anisotropy which leads to a slow magnetic relaxation (SMM) and a remarkable room temperature MChD. The MChD-structural correlation is supported by computational investigations.

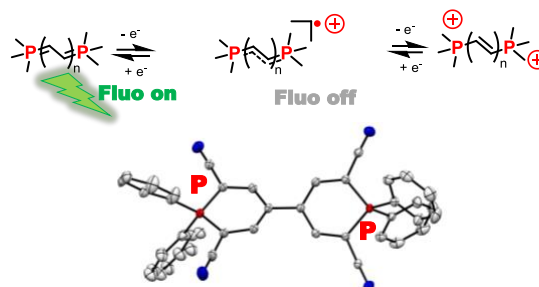


Reference: *Multifunctional Helicene-Based Ytterbium Coordination Polymer Displaying Circularly Polarized Luminescence, Slow Magnetic Relaxation and Room Temperature Magneto-Chiral Dichroism.* K. Dhbaibi, M. Grasser, H. Douib, V. Dorcet, O. Cador, N. Vanthuyne, F. Riobé, O. Maury, S. Guy, Amina Bensalah-Ledoux, B. Baguenard, Geert L. J. A. Rikken, C. Train, B. Le Guennic, M. Atzori, F. Pointillart, J. Crassous, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, 62, e202215558 (DOI: 10.1002/anie.202215558)

Contacts : Matteo Atzori (matteo.atzori@lncmi.cnrs.fr) - LNCMI, Grenoble ; Boris Le Guennic (boris.leguennic@univ-rennes.fr), Fabrice Pointillart (fabrice.pointillart@univ-rennes.fr), Jeanne Crassous (ISCR, jeanne.crassous@univ-rennes.fr) - ISCR, Rennes.

Fluorescence switching with phosphabenzene derivatives

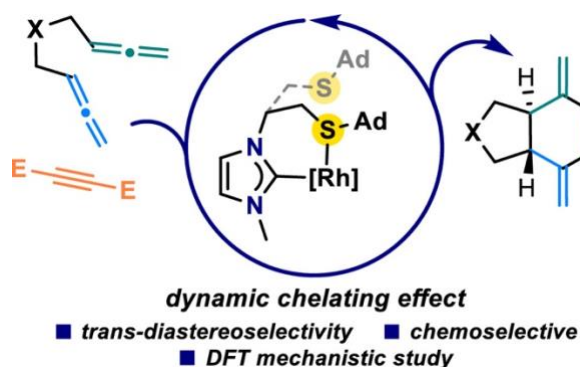
In this article we report the synthesis and full characterization of a family of stable λ^5 -biphosphinines (phosphinine is also called phosphabenzene). In contrast to the π -extended ones, the λ^5 -biphosphinines directly connected through a C-C bond in 4,4'-position display two easily accessible and reversible oxidations highlighting their multi-stage redox character. The *in situ* formed radical cations are studied by spectro-electrochemistry and electron paramagnetic resonance. Finally, electrochemical modulation of fluorescence ("fluorescence switching") was performed and revealed the potential of these intrinsically switchable electroactive fluorophores for further applications as switchable materials.



Reference: *Intrinsically switchable electroactive fluorophores based on λ^5 -biphosphinines*, Thitiporn Sangchai, Nicolas Ledos, Antoine Vacher, Marie Cordier, Boris Le Guennic, Muriel Hissler, Denis Jacquemin, Pierre-Antoine Bouit, *Chem. Eur. J.* **2023**, doi: 10.1002/chem.202301165

Contact : Pierre-Antoine Bouit, ISCR Rennes, pierre-antoine.bouit@univ-rennes.fr

Rh(I) Complexes with Hemilabile Thioether-Functionalized NHC Ligands as Catalysts for [2 + 2 + 2] Cycloaddition of 1,5-Bisallenenes and Alkynes



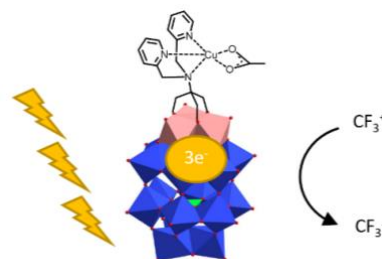
The [2 + 2 + 2] cycloaddition of 1,5-bisallenenes and alkynes under the catalysis of Rh(I) with hemilabile thioether-functionalized N-heterocyclic carbene ligands is described. This protocol effectively provides an entry to different trans-5,6-fused bicyclic systems with two exocyclic double bonds in the cyclohexene ring. The process is totally chemoselective and the complete mechanism of this transformation as well as the preference for the trans-fusion over the cis-fusion has been rationalized by density functional theory calculations.

Reference: "Rh(I) Complexes with Hemilabile Thioether-Functionalized NHC Ligands as Catalysts for [2 + 2 + 2] Cycloaddition of 1,5-Bisallenenes and Alkynes." Jordi Vila, Thierry Achard, Stéphane Bellemin-Laponnaz, Anna Pla-Quintana, Anna Roglans. *ACS Catal.* **2023**, 13, 5, 3201–3210 (DOI: 10.1021/acscatal.2c05790).

Contact : Stéphane Bellemin-Laponnaz, IPCMS, Université de Strasbourg CNRS/UMR 7504, bellemin@unistra.fr

Insights into photoaccumulation of electrons on a Polyoxometalate and their catalytic use

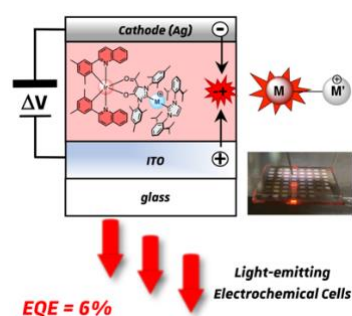
Most reactions in organic chemistry/small molecule activation involve multi-electronic processes, while photosensitizers usually produce mono-electronic charge separation processes. Yet, only a few molecular photoactive systems with a designed charge accumulation site have been described so far. The development of an all-integrated system able to absorb visible light energy, accumulate charges to finally use them in a catalytic process is thus of high interest. We have synthesized an organic-inorganic hybrid polyoxometalate functionalized by a short link with a tripodal N based ligand and its copper(II) complex. Upon visible light irradiation, the latter is able to store up to three reducing equivalents. The locus of the reduction is discussed based on physicochemical measurements and DFT calculations. In presence of Togni's reagent, this complex allows for the photocatalytic generation of CF_3 radicals, opening the road to valuable synthetic applications.



Référence : *Multi-electron visible light photoaccumulation on a dipyritylamine copper(II)-polyoxometalate conjugate applied to photocatalytic generation of CF_3 radical.* W. Wang, L.-M. Chamoreau, G. Izzet, A. Proust, M. Orio* and S. Blanchard*, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, DOI: 10.1021/jacs.3c01716

Contact: Maylis Orio (maylis.orio@univ-amu.fr), Institut des Sciences Moléculaires de Marseille, iSm2, équipe BiosCiences et Sébastien Blanchard (sebastien.blanchard@sorbonne-universite.fr), Institut Parisien de Chimie Moléculaire, Sorbonne Université

Bimetallic complexes: a strategy towards efficient red electrophosphorescence



One of the issues currently faced in the field of luminescent molecular materials is the severe drop of emission quantum yield occurring when moving toward red to near-infrared (NIR) region. The design of compounds that efficiently emit in this spectral region is particularly challenging due to the third-power dependency of the radiative rate constant with emission energy, and the efficient non-radiative vibronic coupling between the lower-lying triplet and ground state (*energy gap law*). We have recently described a bimetallic strategy to overcome these problems, yielding a series of highly emissive heterobimetallic $\text{Ir}^{\text{III}}\text{-M}^{\text{I}}$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Cu}^{\text{I}}$, Au^{I}) complexes that display vibrant red photoluminescence with improved efficiency due to the better singlet-triplet excited state mixing. Their use as electroactive materials in light-emitting electrochemical cells provided devices with external quantum efficiency up to 6%, which represents among the most efficient ones for red emitters.

Référence : *Highly emissive red heterobimetallic $\text{Ir}^{\text{III}}/\text{M}^{\text{I}}$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Cu}^{\text{I}}$ and Au^{I}) complexes for efficient light-emitting electrochemical cells*, A. Bonfiglio, P.-W. Hsiao, Y. Chen, C. Gourlaouen, Q. Marchand, V. César, S. Bellemin-Laponnaz, Y.-X. Wang, C.-W. Lu, C. Daniel, F. Polo, H.-C. Su, M. Mauro, *Chem. Mater.*, **2022**, *34*, 1756-1769 (10.1021/acs.chemmater.1c03972)

Contact: Matteo Mauro, Université de Strasbourg, mauro@unistra.fr