



Société Chimique de France

Division Chimie de Coordination

Newsletter 07-2024

Sommaire

Le mot du bureau de la DCC.....	2
Prix chercheur confirmé 2024 : Corine Mathonière.....	3
Prix jeune chercheur 2024 : Antoine Simonneau.....	4
Prix de thèse 2023 : Eva Pugliese.....	4
JCC et journées franco-italiennes 2024.....	5
Retours de jeunes chercheurs soutenus par la DCC pour participer aux JCC 2024 / Journées Franco-Italiennes.....	6
Retour sur le GECOM-CONCOORD 2024 à Ax-Les-Thermes.....	8
Journées de Chimie de Coordination 2025.....	9
Congrès, colloques, écoles d'intérêt pour les chimistes de coordination en 2024-2025.....	9
Les Brèves et « Highlights » de l'activité scientifique de nos membres.....	10

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,

Voici la dernière newsletter de notre bureau actuel, le renouvellement de bureau étant en cours suite aux récentes élections. Les membres du prochain bureau sont : Clément Camp, Cristina Cebrián Ávila, Florence Volatron, Marcello Gennari, Matteo Mauro, Jalila Simaan et Dmitry Valyaev.

Vous trouverez dans cette newsletter un récapitulatif des faits marquants de notre Division pour le premier semestre 2024. Dans cette lettre, nous sommes heureux de mettre en avant nos récipiendaires pour les Prix DCC: le prix DCC Senior 2024 (Corine Mathonière), le prix DCC Junior 2024 (Antoine Simonneau) et le prix de thèse DCC 2023 (Eva Pugliese). Les prix seront remis lors des Journées de Chimie de Coordination 2025 qui se tiendront à Paris-Saclay les 27 et 28 janvier 2025.

Cette newsletter est également le moment de faire un bilan des JCC 2024 organisées conjointement avec la Division de Chimie Inorganique (DCI) et du Groupe Inter-division de Chimie Organométallique de la Società Chimica Italiana (SCI) qui se sont tenues à Strasbourg en janvier 2024. Merci aux étudiants et jeunes chercheurs subventionnés par notre division qui ont partagé avec nous leur retour d'expérience. Vous trouverez quelques extraits de leurs comptes rendus. Vous trouverez également quelques informations sur le GECOM-CONCOORD qui s'est tenu à Ax-Les-Thermes en mai 2024.

Enfin, nous avons placé à la fin de ce numéro quelques « highlights » illustrant l'activité scientifique de notre division.

Nous avons été sincèrement heureux d'œuvrer au service de notre division et souhaitons le meilleur au prochain bureau.

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

Le bureau de la DCC

Prix chercheur confirmé 2024 : Corine Mathonière



Corine Mathonière, professeure de Chimie à l'Université de Bordeaux, a suivi un magistère en chimie à l'université de Paris VI (Pierre et Marie Curie), puis a effectué un doctorat (1990-1993) à l'université de Paris XI (Orsay) sous la co-direction des professeurs Olivier Kahn et Jean-Jacques Girerd. Ses travaux de thèse portaient sur la complémentarité des propriétés optiques et magnétiques de composés moléculaires. Elle effectue ensuite un séjour postdoctoral dans le groupe du professeur Peter Day à Londres (1993-1994) où elle étudie de nouveaux aimants moléculaires (Inorg. Chem. 1996, 35, 4932). Elle rejoint en 1994 l'Université de Bordeaux en tant que maître de conférences. Ses recherches menées à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB, Pessac) dans le groupe du professeur Olivier Kahn sont alors dédiées à la synthèse et l'étude des propriétés de composés moléculaires magnétiques et photo-commutables. Ses travaux sur les systèmes photomagnétiques à base d'octacyanométalates (Angew. Chem. Int. Ed. 2004 43 5648, J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 270, Angew. Chem. Int. Ed. 2020 59 3117) ont un impact important dans les domaines de la chimie de coordination et du magnétisme moléculaire. Au fil des années, elle développe un réseau de collaborations nationales et internationales qui ont permis d'obtenir et de caractériser les premiers analogues moléculaires des réseaux Bleus de Prusse photomagnétiques (J. Am. Chem. Soc. 2008 130, 252 ; J. Am. Chem. Soc. 2014, 136, 15461), et de mettre en évidence pour la première fois un phénomène de tristabilité dans une molécule-aimant photo-induite (J. Am. Chem. Soc. 2013 135 15880). En 2010, elle est promue Professeure à l'Université de Bordeaux et est nommée membre Junior de l'Institut Universitaire de France pour la période 2010-2015. En 2021, Corine Mathonière rejoint l'équipe Matériaux Moléculaires & Magnétisme (M₃) dirigée par Rodolphe Clérac au Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP, Pessac). Elle s'intéresse aujourd'hui à de nouveaux polymères de coordination bidimensionnels et tridimensionnels à base d'ions de transition et de ligands radicalaires dont certains présentent des propriétés magnétiques semblables aux matériaux magnétiques inorganiques à base d'ions terres rares (Science 2020, 370, 587). Les défis actuels de ses travaux sont de concevoir des aimants et des matériaux moléculaires magnétiques performants tout en étant plus respectueux de l'environnement, de par leurs compositions et leurs procédés de fabrication.

Corine Mathonière est également très impliquée dans la vie de l'Université de Bordeaux. Elle a été directrice-adjointe du LABEX AMADEUS (2011-2021), et est actuellement directrice de l'École Doctorale des Sciences Chimiques de l'Université de Bordeaux. En mai 2024, Corine Mathonière a été nommée membre Senior de l'Institut Universitaire de France pour la période 2024-2029.

Prix jeune chercheur 2024 : Antoine Simonneau



Après des études à Chimie ParisTech et à Sorbonne Université, Antoine a effectué un Doctorat sous la direction des Prs. M. Malacria et L. Fensterbank (2008–2012). Les travaux en catalyse à l'or qu'il a menés dans leur laboratoire lui ont valu un prix de thèse Springer. Il a poursuivi sa formation par un stage post-doctoral à l'Université Technique de Berlin sous la direction du Pr. M. Oestreich (2012–2015), notamment grâce à une bourse de la Fondation Alexander von Humboldt. Fin 2015, il a intégré l'équipe du Pr. M. Etienne au LCC comme chargé de recherche pour développer une thématique sur la transformation du diazote. En 2017, Antoine a obtenu un financement "Starting Grant" du Conseil Européen de la Recherche (ERC). Depuis 2018, il codirige l'équipe « Activation de Petites Molécules » avec Sébastien Bontemps. En 2022, l'Institut de Chimie de Toulouse lui délivre le prix "Jeune Chercheur". Ses recherches actuelles se focalisent sur l'emploi d'espèces organométalliques réactives pour la transformation des petites molécules et des liaisons fortes via des processus coopératifs.

Prix de thèse 2023 : Eva Pugliese



Le prix de thèse DCC 2023 a été attribué à Eva Pugliese pour ses travaux intitulés « Photocatalyse moléculaire pour l'activation de petites molécules » sous la direction du Prof. Ally Aukauloo et la co-direction du Dr. Zakaria Halime, travaux de recherche menés à l'Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux de l'Université Paris-Saclay (ICMMO).

Le grand défi de son travail de doctorat était d'apporter une compréhension approfondie du cycle photocatalytique de réduction du CO_2 en CO en utilisant une porphyrine de fer comme catalyseur, un photosensibilisateur et un donneur d'électrons sacrificiel. Il est important de mentionner que différents exemples figuraient déjà dans la littérature, mais sans aucune preuve spectroscopique de la présence d'intermédiaires réactionnels. Mme Pugliese a synthétisé et étudié l'activité photocatalytique d'une porphyrine de fer flanquée de groupes de type urée pouvant fournir des liaisons hydrogène en deuxième sphère de coordination du métal. Eva a réalisé des études spectro-électrochimiques et photophysiques pour démontrer que l'espèce Fe(I) est l'état stable et que l'étape limitante est la coordination du CO_2 sur le Fe(I) , résultats qui marquent un changement de paradigme dans l'activation du CO_2 [1]. Capitalisant sur les propriétés extraordinaires de la porphyrine de fer précédemment étudiée, elle s'est attelée ensuite à la conception d'une photocathode pour réduire le CO_2 en solution aqueuse.

En parallèle, elle a abordé l'oxydation d'alcènes par le dioxygène grâce à un catalyseur à base de fer qui est activé par absorption de la lumière via un photosensibilisateur. Elle a étudié les mécanismes complexes de la photocatalyse moléculaire et a identifié les espèces photogénérées de type fer-hydroperoxo et fer-peroxo qui ont été caractérisées par spectroscopie UV-vis et RPE, écartant tout doute sur un mécanisme radicalaire caché [2].

[1] E. Pugliese, P. Gotico, I. Wehrung, B. Boitrel, A. Quaranta, M.-H. Ha-Thi, T. Pino, M. Sircoglou, W. Leibl, Z. Halime, A. Aukauloo, Dissection of Light-Induced Charge Accumulation at a Highly Active Iron Porphyrin: Insights in the Photocatalytic CO₂ Reduction, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2022, 61, e202117530.

[2] E. Pugliese, N. T. Vo, A. Boussac, F. Banse, Y. Mekmouche, J. Simaan, T. Tron, P. Gotico, M. Sircoglou, Z. Halime, W. Leibl, A. Aukauloo, Photocatalytic generation of a non-heme Fe(III)-hydroperoxo species with O₂ in water for the oxygen atom transfer reaction, *Chem. Sci.* 2022, 13, 12332-12339.

JCC et journées franco-italiennes 2024

Les JCC couplées aux 1^{ères} journées Franco-Italiennes de Chimie de Coordination se sont tenues à Strasbourg du **24-26 janvier 2024**. Ces journées étaient organisées conjointement par la DCC (comité local mené par Matteo Mauro) et les « Divisione di Chimica Inorganica » (DCI-SCI) et « Gruppo Interdivisionale di Chimica Organometallica » (GICO-SCI) en Italie. Elles ont réuni 150 participants des deux pays. Étant donné le succès de cette première édition Franco-Italienne, une deuxième édition a déjà été programmée pour **septembre 2026 en Italie** (lieu à définir).

12 conférenciers « keynote » étaient invités dont 6 français : Vincent Artero (CEA Grenoble), Clément Camp (CPE Lyon), Gilles Gasser (PSL, Paris), Laurence Grimaud (ENS Paris), Blanca Martin-Vaca (Université Paul Sabatier, Toulouse) et Mariachiara Pastore (Univ. Lorraine). Ces journées ont été l'occasion de remettre les **prix DCC 2023 Senior** (Gilles Gasser) et Junior (Clément Camp).



Remise du prix DCC Senior 2023 à Gilles Gasser



Remise du prix DCC Junior 2023 à Clément Camp

Enfin, la DCC a décerné 2 prix de « communication orale » à Silvia Ruggieri (Verona) et Ronan Viel (Strasbourg) ainsi que 3 « prix poster » Léon Escomel (Toulouse), Alessandra Esposito (Naples) et Gabrielle Mpacko Priso (Paris-Saclay). Bravo à eux !



Clément Camp, Gilles Gasser et Stéphane Bellemin-Laponaz



Prix communication orale et poster

Retours de jeunes chercheurs soutenus par la DCC pour participer aux JCC 2024 / Journées Franco-Italiennes

Ken Rapady (ICMUB, Dijon). Ce congrès fut une très bonne expérience pour moi. Pouvoir rencontrer et échanger avec des personnes de domaine d'expertise chimique différent a été très enrichissant. Les présentations orales étaient très intéressantes et assez diverses, ce qui permettait de découvrir de nombreux domaines d'application. Échanger avec des scientifiques non francophones permet également d'améliorer nos compétences en anglais mais aussi d'avoir des idées innovantes, concernant d'éventuels problèmes dans la recherche. L'organisation du congrès a vraiment été super, la restauration également. Si je devais émettre un petit point négatif, ce serait un manque de place lors des sessions posters et l'emplacement de certains d'entre eux, impliquant des difficultés pour circuler et des difficultés à voir certains posters.

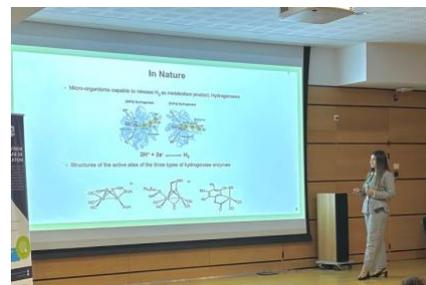
Léon Escomel (LCC Toulouse). I had the pleasure of taking part in the JCC / French Italian days in Strasbourg in January 2024. First of all, I would like to thank the SCF for granting me a scholarship to take part in this event. During these days, I had the opportunity to have fruitful exchanges with talented researchers and PhD students from France and Italy. I enjoyed the keynote lectures, oral communications, and poster sessions, which covered a wide spectrum of coordination chemistry (molecular organometallic chemistry, materials science, catalysis, bioinorganic chemistry, MOFs, etc.). I also enjoyed the lunches, during which we mixed (not necessarily by staying with the people I know, but by discovering and eating with new people), which created opportunities to relax and exchange around our cultural backgrounds.



Margerie Loze (ICMUB, Dijon). Je voulais dans un premier temps remercier la DCC pour le support financier accordé pour participer à ce congrès. C'était un très bon congrès où j'ai pu discuter et échanger autour de mon poster avec les chercheurs présents, français comme italiens, et qui m'ont beaucoup apporté. Les conférences étaient très intéressantes et de qualités, l'organisation était fluide et le traiteur engagé pour les pauses et les repas de midi ont fait du bon boulot, c'était très bon. Le seul problème que j'aurais à faire remonter est la

disposition des posters. Pour ma part mon poster était en plein dans le passage du buffet : de ce fait, nous avons assez peu de place et l'accès aux posters était compliqué du fait des personnes agglutinées au buffet. Malgré ce problème, j'ai tout de même passé un très bon séjour et congrès à Strasbourg.

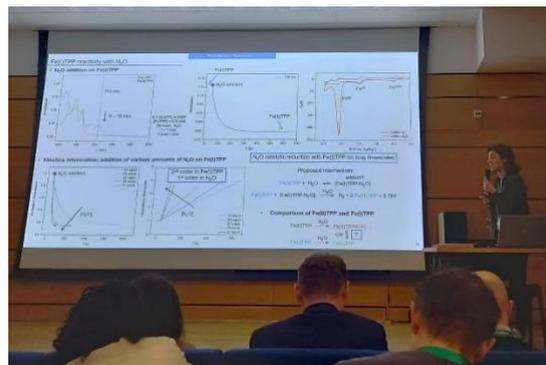
Jana Mehrez (iSm2, Marseille). The "JCC" marked my debut at an international conference and the first oral presentation related to my thesis work. I am deeply grateful for this opportunity, as the conference proved to be incredibly enriching and informative across various fields of chemistry. Engaging with such a diverse array of researchers was a remarkable experience, allowing for stimulating discussions and invaluable insights. This event not only broadened my knowledge but also significantly contributed to my professional growth. Thank you for providing me with this unforgettable experience.



Léonie Berthonnaud (LEM, Paris). I would like to thank the Coordination Chemistry Division of the Société Chimique de France for granting me to participate in the Franco-Italian Coordination Chemistry Days in Strasbourg. This conference was very enriching due to the diversity and quality of the topics presented. I had the opportunity to present my results on O₂ reductive activation during the poster session, which led to fruitful discussions and new ideas for continuing or interpreting my research. These days gave me insights for a potential future postdoc. I also had very enriching discussions regarding the continuation of my career in academic research. It was a great moment to strengthen my network and make new connections. Besides the conference, it was awesome to discover the beautiful city of Strasbourg with its charming city center and the beautiful cathedral.

Antoine Jacob-Villedieu (BIP/iSm2, Marseille) J'ai participé du 24 au 26 janvier 2024 à la 1^{ère} édition des journées franco-italiennes de chimie de coordination à Strasbourg. Les sujets des présentations étaient très variés mais aussi équilibrés avec des intervenants de très bonne qualité. Le mélange des deux communautés scientifiques française et italienne a permis de nombreux échanges constructifs et passionnants. J'ai eu l'occasion de présenter un poster sur mes travaux de thèse intitulés "Nickel complexes for hydrogen production and oxidation without overvoltage" et ainsi de pouvoir échanger avec des spécialistes du domaine me permettant donc d'explorer de nouvelles voies pour ma thèse. Le seul petit bémol serait le manque de place pour les sessions posters, en effet il y en avait plus de 60 ! Toutefois ce nombre important de posters a permis de souligner la volonté de l'organisation de donner un maximum d'opportunités aux étudiants pour présenter les résultats de leur recherche. Enfin je tiens à remercier la Division de Chimie de Coordination de m'avoir accordé une bourse pour payer les frais d'inscription.

Camille Chartier (DCM, Grenoble). Grâce à la bourse que m'a accordée la DCC, j'ai pu participer aux « French - Italian Coordination Chemistry Days » à Strasbourg, fin janvier 2024. Etudiante en dernière année à l'ENS de Lyon, j'ai eu l'opportunité de réaliser ma première communication orale et de partager mon travail de recherche mené dans l'équipe du Prof. C. Costentin à l'Université Grenoble-Alpes, intitulé « Beyond CO₂ Activation: Shedding Light on N₂O Electroreduction Catalyzed by a Low Valent Iron Porphyrin ». Cette conférence, riche et diversifiée, m'a permis de rencontrer des experts du domaine, d'élargir ma culture scientifique, de découvrir les dernières avancées en chimie de coordination et de prendre du recul sur mon travail de recherche. Je souhaite remercier la DCC pour avoir rendue cette expérience unique possible.



Retour sur le GECOM-CONCOORD 2024 à Ax-Les-Thermes



Le GECOM-CONCOORD 2024 s'est déroulé au centre de vacances Le Tarbesou à **Ax-les-Thermes (Ariège)** du 19 au 24 mai 2024. Organisée par un comité des laboratoires toulousains LCC, LHFA et LPCNO, cette édition a réuni dans une ambiance conviviale 80 participants. Le programme scientifique a abordé les différentes thématiques de la chimie organométallique et de coordination autour de 7 conférenciers invités (Gustav Berggren, Jesus Campos, Aude Demescence, Rafael Gramage-Doria, Marie Sircoglou et Florence Volatron), de 46 communications orales et d'une session posters. Malgré le mauvais temps qui s'est invité

quasiment toute la semaine, ce congrès a su combiner une atmosphère chaleureuse avec des discussions scientifiques et présentations de très grande qualité.

Rendez-vous l'année prochaine au **GECOM-CONCOORD 2025** organisé par les collègues de Dijon à Métabief (Jura) : <https://gecom2025.sciencesconf.org/>

Journées de Chimie de Coordination 2025

L'édition **2025 des JCC** aura lieu à l'**Université Paris-Saclay** les 27-28 janvier 2025 et sera organisée par un comité dirigé par **Ally Aukauloo** de l'Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay (ICMMO).

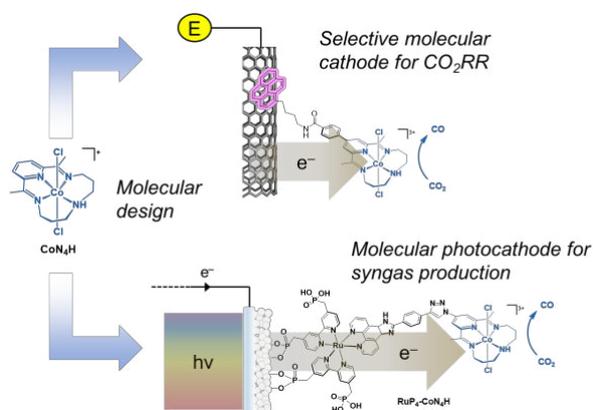
Congrès, colloques, écoles d'intérêt pour les chimistes de coordination en 2024-2025

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

- **18th ICC - INTERNATIONAL CONGRESS ON CATALYSIS**, 14-19 Juillet 2024, Lyon (France), <https://www.icc-lyon2024.fr/>
- **29th PHOTO-IUPAC**, 14-19 Juillet 2024, Valancia (Spain), <https://www.photoiupac2024.com/>
- **ICCC 2024**, 28 juillet – 03 août 2024, Colorado State University (USA), <https://iccc2024.colostate.edu/>
- **17th European Biological Inorganic Chemistry Conference (EuroBIC-17)**, 25-29 août 2024, Münster (Allemagne), <https://www.uni-muenster.de/Chemie.ac/en/eurobic17/>
- **Ecole thématique MetBio@Gre** (Techniques physico-chimiques pour l'étude des métaux en chimie bio-inorganique et biologie) 4 - 8 novembre 2024, Grenoble (France)
- **JCC 2025**. 27-28 janvier 2025, Orsay (France). *Plus d'informations à venir.*
- **GECOM CONCOORD 2025**. 19 - 23 mai 2025, Métabief (France), <https://gecom2025.sciencesconf.org/>
- **17th ISABC** (International Symposium on Applied Bioinorganic Chemistry), 15-18 Juin 2025, Uppsala (Suède). <https://www.isabc2025.com>

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

Un catalyseur sélectif et stable pour la production électro et photo-électrochimique de gaz de synthèse



Si le dioxyde de carbone (CO₂) est le principal gaz responsable du changement climatique, il n'en est pas moins la brique de base que nous pourrions utiliser pour fabriquer les carburants, produits chimiques et matériaux carbonés dont nous aurons besoin dans notre société de l'après-pétrole. Pour cela, il faut développer des procédés catalytiques permettant de convertir le CO₂ en molécules d'intérêt tout en utilisant des sources d'énergies renouvelables. Ces systèmes catalytiques

doivent être sélectifs à la fois en ne produisant qu'un seul produit de conversion du CO₂ mais aussi en évitant la production massive d'hydrogène en parallèle, via la décomposition de l'eau.

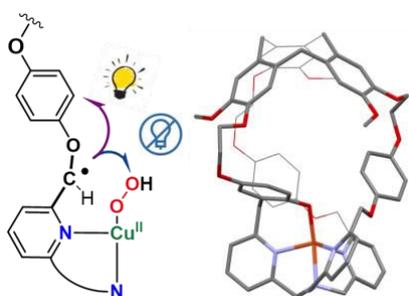
Des chercheurs du Laboratoire de Chimie et Biologie des Métaux ont montré qu'en immobilisant un complexe de coordination de cobalt sur des nanotubes de carbone, il était possible d'obtenir un matériau catalytique pour la conversion du CO₂ en monoxyde de carbone (CO) avec plus de 90% de sélectivité, les 10% restant étant de l'hydrogène. Ce système est rapide et stable avec plus de 20 000 cycles catalytiques réalisés en 2h sans perte d'activité. Ce mélange CO/H₂, appelé gaz de synthèse, est un intermédiaire clé pour la synthèse d'une grande variété de produits comme les alcools et les hydrocarbures. Encore plus fort, cette même équipe, en collaboration avec un groupe de l'université franco-vietnamienne de Hanoi a pu intégrer ce même catalyseur à base de cobalt au sein d'une cellule photo-électrochimique utilisant l'énergie solaire pour convertir le CO₂ et l'eau en gaz de synthèse riche en CO et ce, de manière complètement autonome. Au cœur de ce dispositif, une dyade combinant le catalyseur de cobalt avec un photosensibilisateur à base de ruthénium, qui reproduit le fonctionnement des photosystèmes des organismes photosynthétiques et permet ainsi de produire du gaz de synthèse solaire.

Références: "Impact of the Surface Microenvironment on the Redox Properties of a Co-Based Molecular Cathode for Selective Aqueous Electrochemical CO₂-to-CO Reduction" Matthieu Haake, Dmitry Aldakov, Julien Pérard, Giulia Veronesi, Antonio Aguilar Tapia, Bertrand Reuillard, and Vincent Artero, *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, 146, 15345–15355. **Doi** : 10.1021/jacs.4c03089

"Unassisted Solar Syngas Production by a Molecular Dye-Cobalt Catalyst Assembly in a Tandem Photoelectrochemical Cell " Duc N. Nguyen, Emmanouil Giannoudis, Tatiana Straistari, Jennifer Fize, Matthieu Koepf, Phong D. Tran, Murielle Chavarot-Kerlidou and Vincent Artero, *ACS Energy Letters*, **2024**, 9, 829–834 (**DOI** : 10.1021/acseenergylett.3c02480).

Contacts : M. Chavarot-Kerlidou murielle.chavarot-kerlidou@cea.fr; B Reuillard, bertrand.reuillard@cea.fr

Using light to control the reactivity of biologically relevant metal-oxygen intermediates



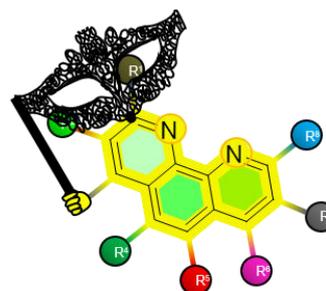
Using light to unveil unexplored reactivities of earth-abundant metal-oxygen intermediates, is a formidable challenge given the already remarkable oxidation ability of these species in the ground state. However, exploration of Cu–O₂ species reactivity under irradiation has been hampered by the photorelease of O₂. In this article, we provide a key precedent for light-induced reactivity switch in Cu–O₂ chemistry, by positioning internal C–H substrates in close proximity to the active site. Mechanistic studies at open and caged O₂ activating complexes indicate that light opens new paths for the rebound of the substrate radical (R[•]) generated upon hydrogen-atom-abstraction by the cupric superoxide intermediate. This reactivity switch provides considerable new insights into the new and exciting research area of metal–O₂ reactions under irradiation.

Référence: *Light-Induced Reactivity Switch at O₂-Activating Bioinspired Copper(I) Complexes*. Donglin Diao, Anna Baidiuk, Leo Chaussy, Iago De Assis Modenez, Xavi Ribas, Marius Réglier, Vlad Martin-Diaconescu, Paola Nava, A. Jalila Simaan, Alexandre Martinez, and Cédric Colombar. *JACS Au*, **2024**, 4, 1966–1974 (DOI: 10.1021/jacsau.4c00184).-

Contact : Cédric Colombar, iSm2 Marseille, cedric.colombar@univ-amu.fr

Toutes les méthodes de synthèse pour fonctionnaliser la phénanthroline dans n'importe quelle position

1,10-phenanthroline (phen) is one of the most popular ligands ever used in coordination chemistry with applications in numerous fields. Phen offers eight distinct positions that can be functionalized: each one shows a specific reactivity, thus enabling their functionalization with different groups and leading to polyfunctional arrays. In this review, the authors aim to compile and categorize existing synthetic strategies for the stepwise polyfunctionalization of phen in various positions as well the methods to fabricate phen starting with simple and relevant building blocks. Overall, the primary goal of this review is to highlight both old and recent synthetic strategies that find applicability in the mentioned applications.

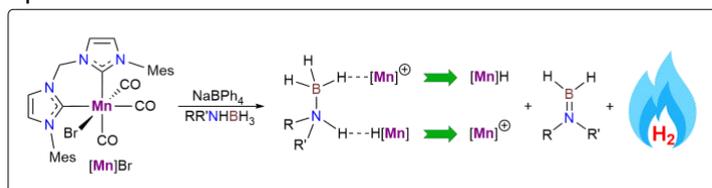


Référence: *Fifty Shades of Phenanthroline: Synthesis Strategies to Functionalize 1,10-Phenanthroline in All Positions*, Clémence Queffelec, Palas B. Pati, Yann Pellegrin, *Chemical Reviews*, **2024**, 124, 6700–6902 (DOI : 10.1021/acs.chemrev.3c00543).

Contacts : clemence.queffelec@univ-nantes.fr and yann.pellegrin@univ-nantes.fr

Unusual metal-metal cooperation for chemical hydrogen storage

While cooperative bimetallic systems for the activation of inert bonds are omnipresent in natural enzymes and related biomimetic catalysts, bimetallic cooperativity with a participation of two mononuclear organometallic species remains extremely rare being limited to metal-based frustrated Lewis pairs. We have observed that two monometallic species generated in situ from air-stable Mn(I) bromide precursor can perform the dehydrogenation of various amine boranes by a simultaneous activation of B–H and N–H bonds of the substrate. Interestingly, both cationic and hydride intermediates interconvert in each catalytic turnover representing a curious example of chemical diversity. This catalytic system based on Earth-abundant metal can work at very low catalyst charge (0.1 mol% to 50 ppm) facilitating a potential application of amine-boranes for controlled hydrogen production.

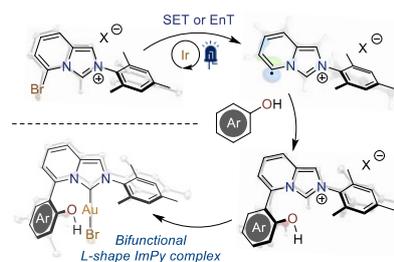


Référence : “Two active species from a single metal halide precursor: a case study of highly productive Mn-catalyzed dehydrogenation of amine-boranes via intermolecular bimetallic cooperation” Ekaterina S. Gulyaeva, Elena S. Osipova, Sergey A. Kovalenko, Oleg A. Filippov,* Natalia V. Belkova, Laure Vendier, Yves Canac,* Elena S. Shubina* and Dmitry A. Valyaev,* *Chem. Sci.* **2024**, 15, 1409–1417 (DOI: 10.1039/D3SC05356C)

Contact : Dmitry Valyaev, LCC-CNRS, Toulouse, dmitry.valyaev@lcc-toulouse.fr

Couplage photocatalytique vers la synthèse de NHCs « en forme de L »

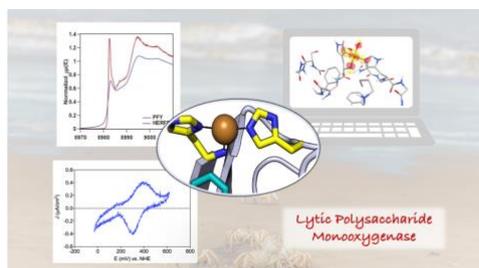
Les carbènes N-hétérocycliques « en forme de L » basés sur la plateforme bicyclique, rigide imidazo[1,5-*a*]pyridine (ImPy) connaissent un très grand intérêt depuis quelques années, car ils sont les véritables analogues carbéniques des très populaires dialkylbiarylphosphines, plus connues sous le nom de phosphines de Buchwald. Cependant, la fonctionnalisation de ces ligands reste encore limitée principalement en raison de difficultés synthétiques. Nous décrivons ici un nouveau procédé photocatalytique efficace et polyvalent sous lumière visible pour l'accès de ligands ImPy fonctionnalisés latéralement par un groupe phénol. Nous avons montré que le photocatalyseur d'iridium subissait soit un piégeage réducteur (processus SET) soit un piégeage par transfert d'énergie (processus EnT) pour donner *in fine* l'intermédiaire clé radical cation du couplage C-C. Le caractère bifonctionnel de ces ligands a été ensuite démontré par la préparation d'un complexe d'or(I) présentant une fonction OH libre disponible pour des interactions de type hydrogène intermoléculaires.



Référence : A Photocatalytic Approach for the Synthesis of L-Shape Bicyclic NHC Ligands. T. Kittikool, K. Phakdeeyothin, A. Morales, C. Barthes, L. Vendier, S. Yotphan, S. Bontemps, S. Bastin, A. Lledós, O. Baslé, V. César, *Chemistry Europe* **2024**, 2, e202300083 (DOI : 10.1002/ceur.202300083).

Contact : Vincent César, LCC-CNRS, Toulouse, vincent.cesar@lcc-toulouse.fr

Etude spectroscopique et théorique du centre actif d'une LPMO bactérienne



Les Lytic Polysaccharide Monooxygenases (LPMO) sont des enzymes à cuivre, fongiques ou bactériennes, qui catalysent des coupures oxydantes sur les polysaccharides récalcitrants (cellulose, chitine etc). Depuis leur découverte en 2010, les LPMOs ont attiré l'attention de la communauté scientifique à la fois pour des questions fondamentales (mécanismes mis en jeu pour réaliser l'activation de liaisons C-H non activées –

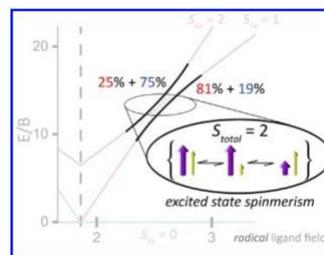
BDFE 95-100 kcal/mol) et appliquées (chimie biosourcée et valorisation de la biomasse). Dans ce travail, nous avons mené une étude multidisciplinaire afin de comprendre les propriétés du centre à cuivre d'une LPMO représentative d'une sous-famille d'enzymes bactériennes actives sur chitine. Nous avons tout d'abord obtenu la structure cristallographique de l'enzyme métallée. Nous avons ensuite utilisé différentes techniques spectroscopiques (UV-Vis, RPE, XAS) pour mieux comprendre l'environnement du cuivre dans les états d'oxydoréduction Cu(II) et Cu(I). Les données expérimentales ont été rationalisées par des calculs DFT. Enfin, le potentiel redox du couple Cu(II)/Cu(I) a été déterminé à l'aide de deux méthodes différentes. Cette approche entre expérience et théorie fournit des informations importantes sur les propriétés du site actif de la LPMO et établit un cadre robuste pour les études futures sur des systèmes enzymatiques similaires.

Référence : *Integrated Experimental and Theoretical Investigation of Copper Active Site Properties of a Lytic Polysaccharide Monooxygenase from Serratia marcescens* A. Munzone, M. Pujol, A. Tamhankar, C. Joseph, I. Mazurenko, M. Réglie, S. A. V. Jannuzzi, A. Royant, G. Sicoli, S. DeBeer*, M. Orio*, A. J. Simaan*, C. Decroos*. *Inorg. Chem.* **2024**, 63, 24, 11063 (DOI : 10.1021/acs.inorgchem.4c00602).

Contacts: Maylis Orio (maylis.orio@univ-amu.fr) et A. Jalila Simaan (jalila.simaan@univ-amu.fr), iSm2, Marseille

Modifications of Tanabe-Sugano d^6 Diagram Induced by Radical Ligand Field

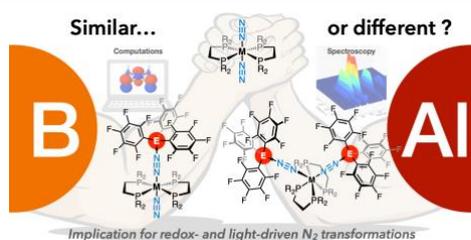
Une intrication quantique entre les états de spin d'un ion métallique et ceux de ligands radicalaires a été mise en évidence par des calculs de chimie quantique de type fonction d'onde. La construction d'orbitales moléculaires localisées offre une lecture des fonctions d'onde multiélectroniques. Leur projection fait alors apparaître des superpositions d'états de spin locaux et une analyse originale de leur spectroscopie émerge. Par extension de la notion de mésomérie réservée au degré de liberté de charge, le concept de *spinmérie* est introduit pour ces architectures, à travers l'inspection aussi bien de l'état fondamental que des états excités. Même en l'absence de couplage spin-orbite, les calculs *ab initio* révèlent un croisement évité (voir Figure ci-contre) par mélange de multiplicités de spin différentes. La *spinmérie*, attribuable à la présence simultanée d'un ion à transition de spin (*e.g.* Fe^{2+}) et d'un environnement de ligands à couches ouvertes (*e.g.* verdazyles), conduit finalement à reconsidérer les précieux diagrammes de Tanabe-Sugano. Délivrée des schémas traditionnels de couplage de spins et de transition de spin, la vision de *spinmérie* permet d'étendre les modèles du magnétisme moléculaire, avec l'émergence de plateformes pour la fabrication de qubits moléculaires à partir d'ions de métaux de transition 3d.



Référence: *Modifications of Tanabe-Sugano d_6 Diagram Induced by Radical Ligand Field: Ab Initio Inspection of a Fe(II)-Verdazyl Molecular Complex.* P. Roseiro; S. Yalouz; D. J. R. Brook; N. Ben Amor; V. Robert, *Inorg. Chem.*, **2023**, 62, 14, 5737-5743 (DOI: 10.1021/acs.inorgchem.3c00275).

Contacts: Saad Yalouz, yalouzaad@gmail.com; Vincent Robert, vrobot@unistra.fr

Activer le diazote par action synergique de métaux abondants

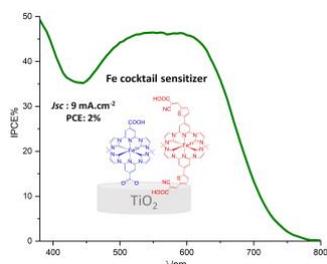


Le diazote est le principal constituant de notre atmosphère et aussi la source primaire de l'élément azote, indispensable au vivant. Cependant, cette molécule est difficile à transformer. Certains micro-organismes sont capables de la convertir en ammoniac, qui sert de nutriment azoté à tous les organismes vivants. L'industrie chimique a mis au point le procédé Haber-Bosch qui permet la synthèse de millions de tonnes d'ammoniac chaque année pour la fabrication d'engrais, mais il demeure peu durable. Les chercheurs se penchent donc sur de nouvelles méthodes pour transformer le diazote. Dans cet article, des chimistes du LCC et de l'université de Darmstadt démontre qu'en activant le diazote avec un système donneur-accepteur reposant sur l'action synergique de métaux abondants, il est possible de faciliter sa transformation en utilisant la lumière ou l'électricité.

Référence : *Coordination of $Al(C_6F_5)_3$ vs $B(C_6F_5)_3$ on Group 6 End-On Dinitrogen Complexes: Chemical and Structural Divergences,* Léon Escomel, Frederico Martins, Laure Vendier, Anaïs Coffinet, Nicolas Queyriaux, Vera Krewald, Antoine Simonneau, *Chem. Science*, **2024**, (DOI : 10.1039/D4SC02713B).

Contact : Antoine Simonneau, antoine.simonneau@lcc-toulouse.fr

Un cocktail de photosensibilisateurs organoferreux à absorption panchromatique pour les cellules solaires



Des sensibilisateurs Fe(II) pyridyl-NHC portant des groupes d'ancrage thiénylcyanoacrylique (ThCA) ont été conçus pour améliorer la fenêtre de collecte de la lumière solaire dans les cellules solaires à colorants (FeSSC). Dans ces nouveaux colorants Fe(II), l'introduction du groupement ThCA élargit de façon remarquable la réponse spectrale et le photocourant par rapport aux analogues carboxyliques. La cosensibilisation basée sur un mélange d'un complexe à substituant carboxylique et d'un complexe à substituant

ThCA permet de produire une absorption panchromatique s'étendant jusqu'à 800 nm, ainsi que le meilleur photocourant et la meilleure efficacité (J_{sc} : 9 mA cm^{-2} et PCE : 2%) jamais rapportés pour une cellule à base de Fer.

Référence: *Panchromatic light harvesting and record power conversion efficiency for carboxylic/cyanoacrylic Fe(II) NHC co-sensitized FeSSCs*, Anil Reddy-Marri, Edoardo Marchini, Valentin Diez Cabanes, Roberto Argazzi, Mariachiara Pastore, Stefano Caramori, Philippe C. Gros, *Chem. Sci*, **2023**, *14*, 4288–4301 (2023 Chemical Science HOT Article Collection) (DOI : 10.1039/D2SC05971A).

Contact: philippe.gros@univ-lorraine.fr

Mimer les métaux avec des composés simples du phosphore pour casser les liaisons carbone-fluor

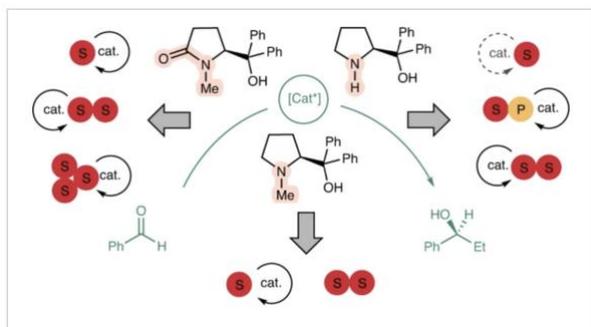
Ces dernières années ont vu fleurir de nouvelles méthodes d'activation de la liaison carbone-fluor basées sur des éléments abondants. Parmi ces éléments, le phosphore a démontré la capacité d'activer celle-ci de façon « métallo-mimétique », c'est-à-dire selon des processus qui rappellent la façon qu'ont les métaux de s'attaquer à celles-ci en faisant varier leur état d'oxydation. Cependant, le haut degré d'élaboration de ces espèces phosphorées les rend difficiles à appliquer. Dans cet article, il est montré que de simples et peu onéreuses phosphines sont capables de casser très facilement les liaisons C–F dans les composés organiques perfluorés et de les remplacer par des liaisons carbone-hydrogène, à l'instar des processus métalo-catalysés. Ce gain de simplicité permettra vraisemblablement de faciliter l'application du phosphore dans les procédés de défluoration.



Référence : *Metallomimetic C-F activation catalysis by simple phosphines*, Sara Bonfante, Christian Lorber, Jason M. Lynam, Antoine Simonneau, John M. Slattery, *J. Am. Chem. Soc.*, **2024**, *146*, 2005-2014 (DOI: 10.1021/jacs.3c10614).

Contact : Antoine Simonneau, antoine.simonneau@lcc-toulouse.fr

Catalyst or Catalyst System? Nonlinear Behaviour and the Limits of Mechanistic Understanding in Proline-Based Asymmetric Catalysis.



Asymmetric catalysis has expanded the range of chiral products readily accessible through increasingly efficient synthetic catalysts. The development of these catalysts often starts with a result obtained by systematic screening of known privileged chiral structures and assumes that the active species would be an isolated monomolecular species. Here, we report the study of three proline-derived ligands,

diphenylprolinol and 5-(hydroxydiphenylmethyl)-2-pyrrolidinone in the zinc-catalysed alkylation of benzaldehyde. The three ligands exhibit different system-level behaviour, characterised by multiple levels of aggregation that may be catalytically active simultaneously. While diphenyl-N-methylprolinol behaves as expected from a mechanistic point of view, diphenylprolinol shows enantiodivergence during the reaction due to an asymmetric autoinduction process. With 5-(hydroxydiphenylmethyl)-2-pyrrolidinone, we were able to establish the possibility of at least trimeric active species in equilibrium with less aggregated active species. Simulations using a mathematical model confirm the possibility of such systems-level behaviour. Parallel study of the three systems reveals three distinct system-level behaviours that are central to the efficiency of the catalytic reaction.

Référence : Thierry, T.; Geiger, Y.; Bellemin-Laponnaz, S. Divergence of catalytic systems in the zinc-catalysed alkylation of benzaldehyde mediated by chiral proline-based ligands. *Nature Synthesis* **2024**, 3, 615-622 (DOI : 10.1038/s44160-024-00491-y).

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