



Société Chimique de France

Division Chimie de Coordination

Anna Proust [Présidente](#)

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

Newsletter de la DCC 2019 - 2

Sommaire

Le mot de la Présidente

Prix de la Division de Chimie de Coordination 2019

Remise des Grands Prix, Prix Binationaux et Distinctions SCF 2018

Grands Prix et Prix Binationaux SCF 2019

Paolo Chini Memorial Lecture 2019

Prochaines Journées de Chimie de Coordination 2020 à Marseille

European Colloquium on Inorganic Reaction Mechanisms (ECIRM) à Toulouse en 2020

Retour sur le 27^{ème} GECOM-CONCOORD à Erquy

Retour sur le 5^{ème} EICC à Moscou

Retour sur le 23^{ème} EuCOMC à Helsinki

Retour sur le Symposium spécial « Metal-mediated radical polymerization - IUPAC 2019 à Paris

Retour sur le congrès NanoHybrides à Porquerolles

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

Le réseau des chimistes

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

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

Le mot de la Présidente

Chères adhérentes et chers adhérents,

Ce deuxième numéro de la Newsletter 2019 vient clôturer la période estivale et vous accompagner, peut-être un peu tardivement, dans la rentrée universitaire. C'est l'occasion de revenir sur les actions de ces derniers mois, notamment sur la remise des prix de la SCF et l'annonce des prix de la DCC et de partager nos expériences de congrès. Nous avons aussi le plaisir d'annoncer que les prochaines Journées de Chimie de Coordination se tiendront à Marseille du 23 au 24 janvier 2020, organisées par Maylis Orio et l'équipe qu'elle a constituée autour d'elle.

Une des premières décisions du bureau de la DCC a été de rompre avec l'alternance et d'attribuer dès cette année à la fois un prix jeune chercheur (moins de 40 ans au 1^{er} janvier de l'année en cours) et un prix chercheur confirmé. Les lauréats 2019 sont Mattéo MAURO, Maître de Conférences à l'Université de Strasbourg, à l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg et Talal MALLAH, Professeur à l'Université Paris Saclay, à l'Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay.

Le bureau de la DCC a accordé 8 bourses d'une valeur totale de 2050 € pour soutenir la participation des jeunes chercheurs à des congrès internationaux (Metallics à Varsovie ; Gordon Research Conference au Texas ; International Solar Fuels Conference and Conference on Artificial Photosynthesis à Hiroshima ; International Conference on Photochemistry à Boulder; IUPAC Paris, International School on Organometallic Chemistry à Castellon ; International Symposium on Crystalline Organic Materials, Superconductors and Magnets, à Tomar). Le budget de la DCC dépendant directement du nombre d'adhérents ayant choisi la DCC comme division principale, le bureau a décidé de leur réserver dorénavant son soutien financier. A titre transitoire, les adhérents ayant choisi la DCC en division secondaire ont perçu cette année une dotation moitié.

Nous allons aussi reconduire l'attribution d'un Prix de Thèse DCC, destiné à récompenser un(e) doctorant(e) ayant soutenu au cours de l'année 2019 (date limite de candidature fixée au 31 décembre 2019). L'appel à candidature devrait être diffusé sous peu par mail et sur la page DCC du site web de la SCF.

Vous trouverez également dans ce numéro quelques « highlights » illustrant l'activité scientifique de notre discipline. Pour une mise en page plus homogène nous avons proposé un template que nous vous remercions de bien vouloir utiliser. Nous avons ajouté une « brève », la remise d'un prix poster à un doctorant. Cette rubrique «brèves-highlights » est destinée à rendre cette Newsletter plus vivante et plus proche de vous.

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

Anna Proust, Présidente de la DCC

Pour le bureau,

Présidente : Anna Proust (Sorbonne Université, Paris)

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

Secrétaire : Carole Duboc (Université Grenoble Alpes)

Trésorier : Vincent César (LCC, Toulouse)

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

Prix de la Division de Chimie de Coordination 2019

Le prix jeune chercheur 2019 de la Division Chimie de Coordination récompense cette année Mattéo MAURO, Maître de Conférences à l'Université de Strasbourg, à l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg. Matteo Mauro a obtenu sa thèse à l'Université de Milan en 2009, sous la direction du Pr. Giuseppe D'Alfonso. Son travail de thèse concernait les complexes des métaux de transition phosphorescents et leurs applications dans l'optoélectronique telles que les diodes organiques à émission de lumière (OLEDs). Lauréat d'une bourse de la Fondation Alexander von Humboldt, il a réalisé un stage postdoctoral dans le groupe du Pr. Luisa De Cola à l'Université de Münster en Allemagne. Ce travail lui a permis d'étendre son champ d'expertise en photochimie et chimie de matériaux de coordination supramoléculaires. Matteo a ensuite été recruté comme Maître de Conférences à l'Institut de Science et d'Ingénierie Supramoléculaires à l'Université de Strasbourg au sein de la même équipe en 2012 et a obtenu son habilitation en 2014. Il a obtenu des résultats remarquables en exploitant la formation d'interactions supramoléculaires faibles de type métallophilique pour moduler les propriétés photophysiques de complexes luminescents, et ainsi pouvoir visualiser, en temps réel, leur processus d'assemblage. En parallèle, il développe des matériaux supramoléculaires sensibles à la lumière qui conduisent à des réponses mécaniques (actionneurs souples) pour des applications potentielles dans la biomédecine en tant que muscles artificiels et la vectorisation de médicaments. Son expertise dans la chimie des complexes photoactifs a été reconnue par plusieurs invitations à contribution dans différentes revues et par différents prix ou distinctions dont le prix ENI Award « Début en recherche » en 2010, et sa nomination comme Emerging Investigators par la revue *J. Mater. Chem. B* en 2018.



Le prix chercheur confirmé 2019 de la Division Chimie de Coordination récompense cette année Talal MALLAH, Professeur à l'Université Paris Sud/Université Paris Saclay depuis 1996, à l'Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay. Talal Mallah a préparé une thèse de doctorat sous la direction du Professeur Olivier Kahn sur l'interaction d'échange au sein de complexes binucléaires de Cu(II). Puis, il a effectué un stage post-doctoral à l'Université d'Oxford chez le Professeur Peter Day sur la chimie et la physique des sels de transfert de charge contenant des espèces paramagnétiques (*J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10722). Il a alors été recruté Maître de Conférences en 1991 à l'Université Pierre et Marie Curie où il a travaillé avec le Professeur Michel Verdaguer. Ses travaux ont conduit à l'élaboration des premiers aimants moléculaires à température ambiante et des premières molécules à haut spin suivant une approche rationnelle. Talal Mallah a ensuite été promu Professeur à l'Université Paris Sud en 1996. Ses travaux de recherche sont centrés sur trois axes avec la chimie de coordination comme dénominateur commun: le magnétisme moléculaire, et plus particulièrement la compréhension du phénomène d'anisotropie magnétique, la nanochimie avec la synthèse de nanocristaux de réseaux de coordination dont des objets de type cœur-multicoquilles pour lesquels la taille, la structure et les propriétés (photo)magnétiques sont contrôlables, et la fonctionnalisation de surfaces pour développer des assemblages de molécules-aimants sur nanotubes de carbone et sur surfaces magnétiques où les propriétés d'aimants de molécules individuelles ont été mises en évidence. L'expertise de Talal Mallah a été reconnue à travers de nombreuses invitations dans différentes revues et livres et par différentes distinctions dont sa nomination comme membre Senior de l'Institut Universitaire de France en 2013 et le prix thématique Paul Pascal de l'académie des Sciences en 2015.



Remise des Grands Prix, Prix Binationaux et Distinctions SCF 2018, prix 2019

Les grands prix, prix binationaux et distinctions 2018 de la SCF ont été remis le 16 mai à la Maison de la Chimie. Anna Proust a eu le plaisir d'introduire le Pr Armando POMBEIRO, Professeur à l'Instituto Superior Tecnico de Lisbonne (premier lauréat du nouveau Prix Franco-Portugais, présenté avec l'appui de la DIVCAT) et le Pr Francisco LLORET PASTOR, Professeur à l'Université de Valencia (Prix Franco-Espagnol, soutenu également par la Section régionale Rhône-Alpes). La DCC avait soutenu la nomination du Dr Antoine BACEIREDO, Directeur de Recherches CNRS à Toulouse (Grand Prix Le Bel,) et du Pr Paul KNOCHER, Professeur à l'Université Ludwig-Maximilians de Munich (Prix Franco-Allemand), tous deux présentés par la DCO. Ce même jour ont été mis à l'honneur les 22 membres distingués 2018 (17 séniors et 5 juniors). Parmi eux, 3 membres séniors (Lorraine Christ, Olivia Reinaud et Michel Verdaguer) sont adhérents de la DCC.

Par ailleurs, la SCF a rendu public le nom des récipiendaires des prix 2019. Notre division avait, entre autres, proposé la candidature de Robert H. Crabtree au prix Franco-Américain, avec le soutien de la Division Catalyse et avait soutenu la candidature de Marek Samoc au Franco-Polonais, nommé par la section régionale Bretagne Pays de la Loire. Les lauréats des autres prix sont Patrick Couvreur (prix Le Bel), Patrice Simon (prix Süe), Jonathan P. Clayden (prix Franco-Britannique) et Vincenzo Barone (prix Franco-Italien)

Paolo Chini Memorial Lecture 2019

Notre collègue et précédent Président de Division (SCF-DCC), Rinaldo POLI (Professeur au Laboratoire de Chimie de Coordination de Toulouse, LCC, rinaldo.poli@lcc-toulouse.fr) a été invité à donner la "Paolo Chini Memorial Lecture 2019" (<http://www.inorg.it/awards.html>; « Homolytically weak metal – carbon bonds and the persistent radical effect in metal – mediated radical polymerization ») au sein du XLVII colloque de la Division de Chimie Inorganique de la Société Chimique Italienne (DCI-SCI) qui a eu lieu à Bari du 9 au 12 Septembre (<http://inorganica2019.ic.cnr.it/>). Depuis 1981 (Geoffrey WILKINSON en était le récipiendaire), ces conférences administrée par la SCI, ont pour but de commémorer le travail développé par le regretté Professeur *Paolo Chini* (1928-1980) de l'Université de Milan, pionnier dans la synthèse de clusters métaux-carbonyle. Elles sont sponsorisées et organisées par la Fondation *Chini* et visent à illustrer les progrès en chimie organométallique et dans les disciplines liées à celle-ci. Les précédents récipiendaires français sont le Professeurs Jean-Marie LEHN en 1985, Pierre BRAUNSTEIN en 2003 et le Dr. Bruno CHAUDRET (DRCE CNRS) en 2013. En 1992, Rinaldo POLI avait déjà obtenu un prix de la division, le "Premio Raffaello Nasini"; Félicitations !



Remise du prix à Rinaldo Poli; à droite, avec Clotilde Policar invitée pour une Conférence Plénière

Prochaines Journées de Chimie de Coordination 2020 à Marseille

Les chimistes marseillais de l'Institut des Sciences Moléculaires de Marseille (UMR CNRS 7313, J. Simaan, C. Decroos, O. Iranzo, P. Nava, C. Léger, A. Martinez & M. Orio) organiseront, sur le campus du Pharo, l'édition 2020 des Journées de Chimie de Coordination. Ces deux journées (23 et 24 janvier 2020) rassembleront la communauté française de chimie de coordination autour d'un programme scientifique comprenant six conférences plénières, dont celles des lauréats du prix sénior et junior de la division 2020, 20 communications orales et une session poster.

European Colloquium on Inorganic Reaction Mechanisms (ECIRM) Toulouse 2020

L'European Colloquium on Inorganic Reaction Mechanisms est dédié à la compréhension des mécanismes réactionnels de composés inorganiques. Ce congrès regroupe les chimistes autour des thématiques liées à la cinétique, à la chimie bioinorganique et organométallique, à la catalyse, à la modélisation, aux analyses spectroscopiques et aux problématiques liées aux énergies renouvelables. En 2020, après Barcelone en 2018, Cracovie en 2016, Debrecen en 2014 et 2012, la 5^{ème} édition sera organisée à Toulouse du 12 au 15 juillet par Rinaldo Poli (chairman), Dominique Agustin, Sébastien Bontemps, Montserrat Gomez, Nicolas Mézailles, Antoine Simonneau et Dmitry Valyaev. (adresse du site : <http://ecirm2020.sciencesconf.org> prochainement en ligne)

Retour sur le GECOM-CONCOORD 2019 à Erquy

Il s'est déroulé à Erquy (Côtes d'Armor) du 19 au 24 mai. Organisé par une équipe de l'ISCR regroupée autour de Lucie Norel et Yann Sarazin (OMC), cette édition a réuni 108 participants autour de 12 conférenciers pléniers prestigieux, dont 4 (Nicolai Cramer, Michael Hill, Jonathan Nitschke et Roberta Sessoli) venaient d'instituts étrangers. L'ensemble des thématiques représentatives de notre discipline était à l'honneur. La bonne humeur était naturellement au rendez-vous, et la qualité scientifique des conférences et des présentations orales (45) dans leur ensemble était remarquable. Bref, un excellent cru qui fera date!



Retour sur le 5^{ème} EICC à Moscou

La 5^{ème} édition de la conférence européenne EuChemS sur la chimie inorganique (EICC) a eu lieu à Moscou (Russie) du 24 au 28 juin et a accueilli autour de 450 participants d'une vingtaine de pays du monde. Cette série biennale de conférences couvrant une vaste palette de thématiques en relation avec la chimie de coordination, allant de la chimie organométallique et catalyse aux matériaux et à la chimie médicinale, était composée de 9 conférences plénières, 18 'Keynote' et 18 'Invited' lectures, 85 communications orales, 28 communications orales pour les jeunes, 23 communications 'Flash' et 179 communications par affiches. Cet événement scientifique a également rassemblé un nombre important de chimistes français invités (Luisa De Cola (PL), Mir Wais Hosseini (KL), Yannick Guari (KL), Dmitry Valyaev (IL)) et contribuant par des interventions orales (Olivia Reinaud, Alexander Sorokin, Clément Camp, Dominique Luneau).

Retour sur le 23^{ème} EuCOMC à Helsinki



La 23^{ème} conférence européenne EuCOMC sur la chimie organométallique s'est tenue en Finlande à Helsinki du 16 au 20 juin. Cette série biennale de conférences est un lieu d'échange privilégié sur toutes les thématiques en lien avec la chimie organométallique et de coordination. Cette conférence était composée de 13 conférences plénières, 14 'Keynote lectures', 63 communications orales et 92 communications posters. Cette conférence a fait notamment l'objet d'une session spéciale sur la chimie du CO₂ et a été marquée par la remise du prix de la Division de Chimie Organométallique de l'EuChemS à Ernesto Carmona. Parmi les conférenciers invités, il est à souligner la présentation de Rinaldo Poli, président sortant de la DCC/SCF. D'autres présentations orales ont été réalisées par le contingent français important présent au congrès. Il est à citer les interventions orales de Valeriu Cemortan, Philippe Hermange, Alain Igau, Yann Sarazin, Michael J. Chetcuti, Julien Monot, Nicolas Mézailles et Yves Canac (trésorier sortant de la DCC/SCF).

Symposium spécial « Metal-mediated radical polymerization -IUPAC 2019 à Paris

Rinaldo Poli du LCC (UPR 8241 à Toulouse), en collaboration avec le Prof. Krzysztof Matyjaszewski (Professeur de chimie des polymères au département de chimie et biochimie de la Carnegie Mellon University à Pittsburgh), a organisé le symposium spécial 8.6 « Metal-mediated radical polymerization: a prime example of CNRS-supported French-American partnership » au sein du 47th IUPAC Chemistry Congress, tenu à Paris du 7 au 12 juillet 2019. Ce symposium spécial, de la durée d'une demi-journée (11 juillet après-midi) a constitué également la 2^{ème} rencontre annuelle des membres du LIA (Laboratoire International Associé) « Laboratoire de Chimie de Coordination pour la Polymérisation Radicalaire Contrôlée » (LCC-PRC), dont Rinaldo Poli est le coordonnateur et Krzysztof Matyjaszewski le coordonnateur américain. Font partie de ce consortium également les équipes du Prof. Mathias Destarac (IMRCP, UMR 5623 à Toulouse) et le Prof. Tomislav Pintauer (Professeur au Département de Chimie de l'Université Duquesne à Pittsburgh). Le symposium a inclus une présentation des outils du CNRS pour le financement des collaborations internationales par Mme Eudora Berniolle (DERCI-CNRS), plusieurs présentations par les membres du LIA faisant le point sur l'avancement des recherches collaboratives au sein du LIA, et des présentations invitées de scientifiques extérieurs (Prof. Michael Shaver, Université de Manchester et Dr. Antoine Debuigne, Université de Liège). Dans la photo (de gauche à droite) : Lucas Thevenin (doctorant LCC), Eric Manoury (LCC), Jirong Wang (doctorante LCC), Rinaldo Poli ; Krzysztof Matyjaszewski (CMU), Michael Shaver (Manchester), Simon Harrisson (IMRCP), Adam Gorczyński (post-doc CMU), Antoine Debuigne (Liège), Christophe Fliedel (LCC) et Mathias Destarac (IMRCP).



Retour sur le congrès NanoHybrides à Porquerolles

La 16^{ème} édition du congrès nanohybrides s'est déroulée du 2 au 6 Juin sur l'île de Porquerolles, organisé par François Lux et Olivier Tillement de l'Université Lyon 1. Le congrès a permis de réunir une soixantaine de chercheurs d'horizons différents allant de la chimie de coordination jusqu'à l'application clinique. Ces rencontres ont été l'occasion pour de nombreux jeunes chercheurs d'exposer leurs travaux dans une ambiance conviviale. L'édition 2020 se tiendra en Corse sur le site de la Marana.

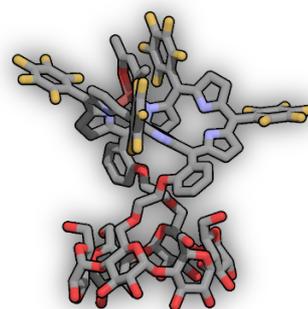


Les Brèves et « Highlights » de l'activité scientifique de nos membres

Gabriel Durin, doctorant de première année au CEA Saclay dans le groupe de Thibault Cantat a reçu un prix EurJIC pour son poster "Catalytic hydrogenolysis of silyl triflates to hydrosilanes using iridium pincer complexes", présenté lors de l'International School on Organometallic Chemistry Martial Moreno Manas" en juin dernier (12-14) à Castellon en Espagne.

Anneaux de Möbius Aromatiques sous Influence Chirale : Contraindre avec Flexibilité !

Des chercheurs de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR, UMR 6226) et de l'Institut Parisien de Chimie Moléculaire (IPCM, UMR 8232) ont entrepris de synthétiser des molécules originales liant un anneau de Möbius aromatique (intrinsèquement chiral) à une source de chiralité naturelle, faisant émerger un assemblage en « totem » de trois types de chiralité (centrale, planaire et topologique) au sein d'une molécule discrète. Cet édifice moléculaire, constitué d'une hexaphyrine doublement liée à une cyclodextrine, est le siège de transferts de chiralités modulables. Ainsi, la coordination du Zn(II) renforce la préorganisation du totem et amplifie efficacement la communication entre les « étages ». Cela engendre *in fine* un enroulement préférentiel du système π -conjugué aromatique arrangé en anneau de Möbius, révélant pleinement ses propriétés chiroptiques.



Reference & authors: R. Benchouaia, N. Cissé, B. Boitrel, M. Sollogoub, S. Le Gac, M. Ménand, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 11583-11593. (doi.org/10.1021/jacs.9b04074)

Orchestrating Communications in a Three-Type Chirality Totem: Remote Control of the Chiroptical Response of a Möbius Aromatic System.

Acknowledgment: L'Agence Nationale de la Recherche est remerciée pour son soutien financier (Projet ANR-16-CE07-0014).

Contact : stephane.legac@univ-rennes1.fr, bernard.boitrel@univ-rennes1.fr

Porous Organic Polymers based on Cobalt Corroles for Carbon Monoxide Binding

Porous organic polymers (POPs), known for their high surface area and porosity, were prepared starting from tetraphenyl tetrahedral-shaped building blocks and corrole macrocyclic linkers either as free bases or cobalt complexes. This synthetic method allowed us to construct new porous frameworks with high carbon monoxide adsorption properties. The POPs prepared by both methods show a high permanent porosity and outstanding CO sorption properties with a high selectivity over N₂, O₂ and CO₂, up to 15700, 4000 and 1800, respectively. The two POP-CorCo therefore offer confined molecular spaces for ascertaining a high accessibility of the metallocorrole active sites for gas binding on the cobalt atom, thus featuring high potential for applications in selective capture or sensing of CO versus N₂, O₂ and CO₂.



Reference & authors: S. Brandès, V. Quesneau, O. Fonquernie, N. Desbois, V. Blondeau-Patissier, C. P. Gros, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 11651-11662. (Inside Front Cover) ([doi](#)).

Porous organic polymers based on cobalt corroles for carbon monoxide binding

Acknowledgment: CNRS (UMR UB-CNRS 6302), "Université Bourgogne Franche-Comté", the FEDER-FSE Bourgogne 2014/2020 (European Regional Development Fund), the Conseil Régional de Bourgogne (CRB) "Plan d'Actions Régional pour l'Innovation" (PARI II CDEA project) ,JCE program. ANR (CO3SENS).

Contact: Claude.Gros@u-bourgogne.fr

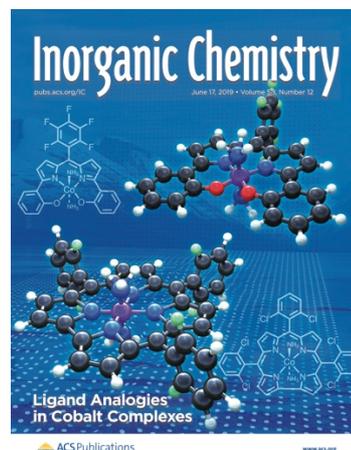
Ligand Noninnocence in Cobalt Dipyrrin–Bisphenols: Spectroscopic, Electrochemical, and Theoretical Insights Indicating an Emerging Analogy with Corroles

Three cobalt dipyrrin–bisphenol (DPPCo) complexes with different *meso*-aryl groups were synthesized and characterized based on their electrochemistry and spectroscopic properties in nonaqueous media. Theoretical calculations of the compounds with different coordination numbers are given in order to elucidate the cobalt-ion oxidation state and the innocence or non-innocence of the macrocyclic ligand. The investigated chemical properties of DPPCo compounds under different solution conditions are compared to those of cobalt corroles, where the macrocycle and metal ion also possess formal 3– and 3+ oxidation states in their air-stable forms. Parallels between DPP and corrole potentially presage a bright future for transition-metal DPP complexes in areas such as catalytic transformations and small molecule sensing, where metallocorroles are already playing a significant role.

Reference & authors: W. Shan, N. Desbois, S. Pacquelet, S. Brandès, Y. Rousselin, J. Conradie, A. Ghosh, C. P. Gros, K. M. Kadish, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 7677-7689. (Front Cover) ([doi](#))

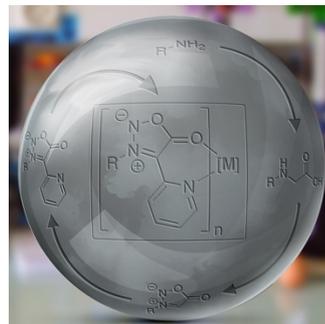
Acknowledgment: Robert A. Welch Foundation the CNRS (Grant UMR UBCNRS 6302), the Research Council of Norway, the Université de Bourgogne Franche-Comté, the FEDER-FSE Bourgogne 2014/2020 (European Regional Development Fund), and the Conseil Régional de Bourgogne through the PARI II CDEA project.

Contact: Claude.Gros@u-bourgogne.fr



Mechanosynthesis of Sydnone-containing Coordination Complexes

La N-phényl-4-(2-pyridinyl)-sydnone, nouveau ligand N,O donneur de quatre électrons, est impliquée dans la formation de complexes de coordination originaux comportant trois centres métalliques différents (Co, Cu, Zn). En partant d'anilines variées, l'utilisation d'un broyeur à billes (mécanochimie) a permis de manière efficace la synthèse de N-arylglycines, la nitrosation et la cyclisation en sydnone puis la métallation. A noter que l'implication de sydnone dans des complexes de coordination reste rare à ce jour mais présente un potentiel synthétique et thérapeutique.



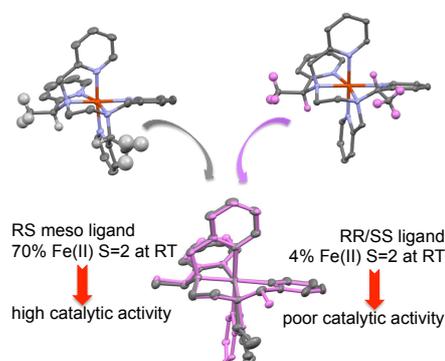
Reference & authors: N. Pétry, T. Vanderbeeken, A. Malher, Y. Bringer, P. Retailleau, X. Bantreil, F. Lamaty, *Chem. Commun.* **2019**, 55, 9495-9498. ([doi](#))

Mechanosynthesis of sydnone-containing coordination complexes

Contact: frederic.lamaty@umontpellier.fr / xavier.bantreil@umontpellier.fr

Non-Heme Fe(II) Diastereomeric Complexes Bearing a Hexadentate Ligand: Unexpected Consequences for the Spin State and Catalytic Oxidation Properties.

La réactivité et la sélectivité en catalyse de complexes moléculaires peuvent être significativement modifiées à l'aide de variations sur le squelette du ligand. Le ligand ${}_{2\text{Me}}\text{L}_6^2$ contient un groupement méthyl sur deux des quatre positions picoliniques et conduit à deux complexes de Fe(II) diastéréomères qui ne diffèrent que par la position axiale/équatoriale occupée par ces groupements. En solution, ces complexes montrent des propriétés magnétiques différentes, l'un présentant une transition de spin thermoinduite $S=0 \rightarrow S=2$ quand l'autre est essentiellement diamagnétique à température ambiante. Leurs propriétés catalytiques pour l'oxydation de l'anisole par l'eau oxygénée sont très différentes et corrélées à leurs propriétés magnétiques, reflétant leur labilité/inertie.



Reference & authors: K. Sénéchal-David, C. Buron, N. Ségaud, J.-N. Rebilly, A. Dos Santos, J. Farjon, R. Guillot, C. Herrero, T. Inceoglu, F. Banse, *Chem. Eur. J.* **2019**, DOI: [10.1002/chem.201902423](https://doi.org/10.1002/chem.201902423). (hot paper)

Non-Heme Fe(II) Diastereomeric Complexes Bearing a Hexadentate Ligand: Unexpected Consequences for the Spin State and Catalytic Oxidation Properties

Acknowledgement: Labex Chammmat (ANR-11-LABX-0039-grant).

Contact : katell.senechal@u-psud.fr, frederic.banse@u-psud.fr

Alkenylation sélective des liaisons C-H par des catalyseurs au ruthénium: les amides *versus* les imides cycliques comme groupement directeurs

Des nombreuses études ont été faites pour fonctionnaliser des liaisons C-H par des catalyseurs métalliques en utilisant des amides acycliques. Dans ce travail, nous avons développés un système catalytique au ruthénium qui permet, cette fois-ci, des alcénylations des liaisons C-H avec des *amides cycliques* comme groupement directeurs. Ces amides cycliques ont beaucoup moins de flexibilité que les amides acycliques, ce qui limite leur utilisation dans le domaine de la fonctionnalisation C-H du fait de la difficulté pour former des intermédiaires catalytiquement actifs. Le système catalytique a été appliqué à la fonctionnalisation d'une molécule biologiquement active, l'indoprofen. Des études mécanistiques montrent des complexes au ruthénium hors-cycle inattendus. D'une autre part, les imides ne s'avèrent pas d'aussi bons groupements



Reference & authors: Y.-C. Yuan, C. Bruneau, T. Roisnel et R. Gramage-Doria, *Catal. Sci. Technol.* **2019**, *9*, 4711-4717. ([doi](#))

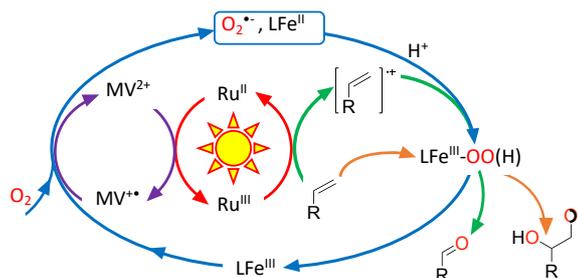
Site-selective Ru-catalyzed C-H bond alkenylation with biologically relevant isoindolinones: a case of catalyst performance controlled by subtle stereo-electronic effects of the weak directing group

Acknowledgement: CNRS, Université de Rennes 1, Rennes Métropole, China Scholarship Council (PhD grant to Y.-C. Y.), Agence Nationale de la Recherche (ANR-JCJC) et COST Action CA15106 (CHAOS).

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

No more sacrificial electron donors!

Les réactions de photo-oxydation de substrats organiques par transfert d'atome d'oxygène en utilisant O_2 comme source d'atome d'oxygène sont actuellement limitées par la nécessité d'un donneur sacrificiel d'électrons. Dans cette étude, nos équipes (ICMMO Université Paris Sud, Institut Joliot CEA Saclay, ISM2, CNRS/Université Aix-Marseille) ont montré que l'utilisation d'un accepteur d'électron réversible permet l'exclusion de ce mal nécessaire pour la photoactivation de O_2 .



Reference & authors: N. T. Vo, Y. Mekmouche, T. Tron, R. Guillot, F. Banse, Z. Halime, M. Sircoglou, W. Leibl, A. Aukauloo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, sous presse.

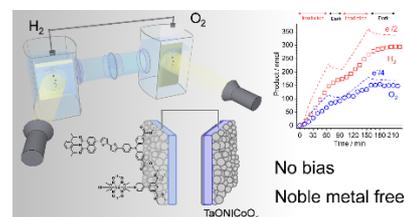
Reversible Electron Relay to Exclude Sacrificial Electron Donor in Photocatalytic Oxygen Atom Transfer Reaction with O_2 in Water

Acknowledgment: ANR Multiplét, LABEX CHARMMMAT, ANR FRISBI

Contacts: winfried.leibl@cea.fr, ally.aukauloo@u-psud.fr

Earth-Abundant Molecular Z-Scheme Photoelectrochemical Cell for Overall Water-Splitting

A push-pull organic dye and a cobaloxime catalyst were successfully co-grafted on CuGaO₂ to form an efficient molecular photocathode for H₂ production with >80% Faradaic efficiency. It was combined with a TaON/CoOx photoanode in a photoelectrochemical cell. Operated in this Z-scheme configuration, the two photoelectrodes produced H₂ and O₂ from water with 87% and 88% Faradaic efficiency, respectively, at pH 7 under visible light and in the absence of an applied bias and with the highest solar-to-hydrogen efficiency reported so far for a molecular-based noble metal-free water splitting Z-scheme.



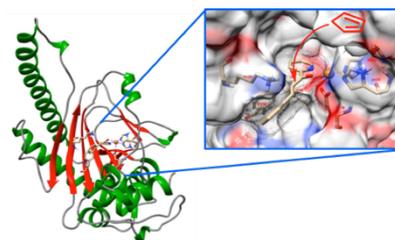
Reference & authors: C. Windle, H. Kumagai, M. Higashi, R. Brisse, S. Bold, B. Jousset, M. Chavarot-Kerlidou, K. Maeda, R. Abe, O. Ishitani, V. Artero, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 9593-9602. ([doi](#))

Earth-Abundant Molecular Z-Scheme Photoelectrochemical Cell for Overall Water-Splitting.

Contact: Vincent ARTERO vincent.artero@cea.fr

Métalloenzymes artificielles: des réactions de Diels-Alder éco-compatibles

En changeant le métal du site actif d'une métalloenzyme, des chercheurs de l'institut de chimie moléculaire et des matériaux d'Orsay (ICMMO, CNRS/Université Paris-Sud) et de l'institut de sciences moléculaires de Marseille (ISM2, CNRS/Université Aix-Marseille/École Centrale Marseille) ont obtenu un catalyseur efficace et hautement stéréosélectif pour des réactions de Diels-Alder. L'ion ferreux du site actif de l'Oxydase de l'Acide 1-aminocyclopropane carboxylique a été remplacé par un ion cuivrique et la catalyse a été effectuée dans l'eau à basse température et pH neutre. Des rendements quantitatifs et des excès énantiomériques proches de 100% ont été obtenus.



Reference & authors: W. Ghattas, V. Dubosclard, S. Tachon, M. Beaumet, R. Guillot, M. Réglier, A. Jalila Simaan, J.-P. Mahy, *Angew. Chem. Int Ed.* **2019**, DOI: [/10.1002/anie.201909407](https://doi.org/10.1002/anie.201909407).
Cu^{II}-Containing 1-Aminocyclopropane Carboxylic Acid Oxidase Is an Efficient Stereospecific Diels-Alderase

Acknowledgment: A*MIDEX DYNACCO (n° ANR-11-IDEX-0001-02) et ANR « Programme Retour Post-Doctorant » REBAR (n° ANR-12-PDOC-0007-1)

Contacts : wadih.ghattas@u-psud.fr, jalila.simaan@univ-amu.fr

N-Heterocyclic Carbene Complexes of Copper Nickel, and Cobalt

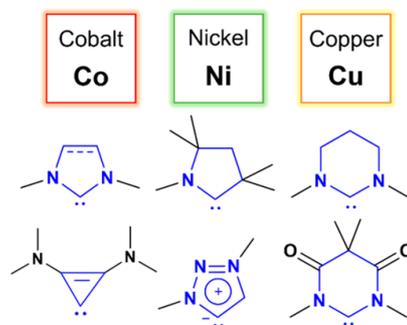
The emergence of N-heterocyclic carbenes as ligands across the Periodic Table had an impact on various aspects

of the coordination, organometallic and catalytic chemistry of the 3d metals, including Cu, Ni and Co, both from the

fundamental viewpoint but also in applications, including catalysis, photophysics, bioorganometallic chemistry,

materials etc. In this review, the emergence, development and state of the art in these three areas are described in

detail.



Reference & authors: A. A. Danopoulos, T. Simler, P. Braunstein, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 63730-3961

Contact: braunstein@unistra.fr

Les chimistes français en front avec le CO₂ !

Nous avons le privilège dans cette newsletter de mettre les projecteurs sur des avancées remarquables sur la réduction du CO₂ venant des labos du **Pr. Marc Fontecave** du Collège de France et du **Pr. Marc Robert** de l'Université Paris Diderot.

De l'alcool sans modération

La transformation du CO₂ en molécules organiques riches en énergie, utiles pour l'industrie chimique, est une stratégie fascinante non seulement comme moyen de stockage des énergies renouvelables intermittentes en énergie chimique stable mais aussi pour permettre d'utiliser le CO₂ comme source de carbone, alternative aux ressources carbonées fossiles. Ceci peut se faire dans un électrolyseur alimenté par de l'énergie solaire par exemple, par couplage à des panneaux solaires. Parmi les produits les plus intéressants on pense notamment à l'éthylène et à l'éthanol. L'éthylène est le produit de plus gros tonnage de l'industrie chimique (220 Mt/an) et est un précurseur majeur de l'industrie des polymères. L'éthanol est aussi une molécule très utilisée dans l'industrie comme carburant, solvant et matière première pour toute une série de produits dérivés. Malheureusement, ces procédés, et tout particulièrement ceux qui impliquent des formations de liaisons C-C à partir du CO₂, sont d'une très grande complexité et nécessitent des catalyseurs performants et peu coûteux, qui n'existent pas encore. La découverte de tels catalyseurs constitue aujourd'hui un axe de recherche majeur dans l'industrie et dans les laboratoires universitaires.



Au Collège de France, dans le laboratoire de Chimie des Processus Biologiques, l'équipe de Marc Fontecave, professeur au Collège de France, et Victor Mougel, alors Chargé de recherches au CNRS, ont mis au point un catalyseur original à base de cuivre capable de performances remarquables pour l'électroréduction du CO₂ en éthanol. Ces travaux viennent d'être publiés dans la version anglaise du journal allemand *Angewandte Chemie* (1). Dans des conditions douces, dans l'eau à pH neutre, à température ambiante, un tel catalyseur permet la production d'éthanol, non seulement avec un très haut rendement (rendement faradique proche de 60%, presque un record) mais aussi avec une très grande sélectivité puisque c'est le seul produit issu de CO₂ présent dans la phase liquide, la phase gazeuse contenant un mélange de CO et H₂.

Il convient de noter que ce catalyseur est un matériau carboné (graphitique) dopé à l'azote et au cuivre qui comporte des atomes de cuivre isolés. Grâce à des analyses *in situ*, par spectroscopie des rayons X, du catalyseur en fonctionnement, en cours d'électrolyse, menées en collaboration avec Andrea Zitolo au synchrotron Soleil, il a été montré que les atomes de cuivre se transforment transitoirement en petites particules, nanoclusters de Cu, qui sont responsables de cette activité et sélectivité. Cette transformation est réversible de sorte que le catalyseur peut être considéré comme très stable. Cette découverte ouvre de nouvelles perspectives du point de vue de l'élaboration de nouveaux catalyseurs pour la transformation du CO₂ en éthanol.

Ce résultat est le troisième volet d'une série d'articles parus en 2019 rapportant les résultats les plus importants du laboratoire de chimie des processus biologiques concernant des catalyseurs à base de cuivre pour la production d'éthylène et d'éthanol (1,2,3).

1. Electroreduction of CO₂ on Single-Site Copper-Nitrogen-Doped Carbon Material: Selective Formation of Ethanol and Reversible Restructuration of the Metal Sites

D. Karapinar, Ngoc Tran Huan, N. Ranjbar Sahraie, D. W. Wakerley, N. Touati, S. Zanna, D. Taverna, L.H. Galvão Tizei, A. Zitolo, F. Jaouen, V. Mougel, M. Fontecave

Angew. Chem. 2019 (sous presse)

2. Low-cost high efficiency system for solar-driven conversion of CO₂ to hydrocarbons

Huan Ngoc Tran, D. Alves Dalla Corte, S. Lamaison, L. Lutz, N. Menguy, M. Foldyna, S.-H. Turren-Cruz, A. Hagfeldt, F. Bella, M. Fontecave, V. Mougel.

Proc. Natl. Acad. Sci. 2019, 116, 9735-9740

3. Bio-inspired hydrophobicity promotes CO₂ reduction on a Cu surface

D. Wakerley, S. Lamaison, F. Ozanam, N. Menguy, D. Mercier, P. Marcus, M. Fontecave, V. Mougel

Nature Materials 2019 (sous presse)

'Fast and furious' une approche moléculaire de la réduction du CO₂

La réduction catalytique du CO₂ en carburant émerge progressivement comme une solution innovante pour stocker les énergies renouvelables à grande échelle, en parallèle et en complément des prochaines générations de batteries. Si les recherches se tournent principalement vers l'utilisation de matériaux catalytiques notamment à base de cuivre (voir l'article sur les travaux de M. Fontecave au Collège de France dans cette newsletter), les complexes de métaux de transition sont également des candidats prometteurs. En utilisant des porphyrines et des phthalocyanines de Fer et



de Cobalt, l'équipe du Professeur Marc Robert, au Laboratoire d'Electrochimie Moléculaire (LEM) de l'Université de Paris, vient de lever plusieurs verrous clefs pour la transformation du CO₂. Le premier a été de démontrer que les catalyseurs moléculaires peuvent rivaliser avec les nanomatériaux à base d'or et d'argent pour fournir une densité de courant suffisante pour envisager sérieusement des applications industrielles, battant en brèche l'idée couramment admise que les molécules n'auraient pas d'avenir dans les futurs électrolyseurs à CO₂. Ce travail a été publié dans la revue *Science* le 27 juillet dernier. Dans cette contribution, le catalyseur est une phthalocyanine de Cobalt et le produit de catalyse est le CO, brique de base essentielle de l'industrie chimique, formé à température et pression ambiante avec des densités de courant pouvant atteindre près de 200 mA/cm². Une seconde limite des catalyseurs moléculaire tient à ce que les produits de réduction sont généralement limités à CO et au formate. L'équipe du LEM, qui avait mis au point un premier exemple de catalyse du CO₂ en méthane avec une porphyrine de Fer en conditions photochimiques (*Nature*, 2017) vient cette fois de démontrer que la réduction du CO₂ pouvait également conduire, en solution aqueuse et à température ambiante, à la formation de méthanol, un carburant liquide directement utilisable et un produit clef de l'industrie chimique. La preuve de concept qui a été ainsi faite ouvre de nouvelles perspectives pour la réduction multi-électronique du CO₂ avec des catalyseurs pouvant être optimisés facilement. Enfin jusqu'à présent, les catalyseurs moléculaires étaient des espèces mono-métalliques, à l'inverse des systèmes naturels comme les enzymes de type CO dehydrogénase ou les catalyseurs hétérogènes comme le cuivre où plusieurs atomes travaillent de concert pour favoriser la formation de liaisons C-C. L'équipe du LEM a pu lever ce troisième verrou, en collaboration avec des collègues chinois, en développant un complexe bi-métallique de Cobalt où les 2 atomes métalliques travaillent de façon coopérative pour réduire le CO₂, permettant un contrôle inédit de la sélectivité de la catalyse.

Ces différents travaux ont été publiés dans une série de 4 articles parus cet été:

(1) "Aqueous electrochemical reduction of carbon dioxide and carbon monoxide into methanol with cobalt phthalocyanine"

E. Boutin, M. Wang, J. C. Lin, M. Mesnage, D. Mendoza, B. Lassalle-Kaiser, C. Hahn, T. F. Jaramillo, M. Robert, **Angew. Chem. Int. Ed.**, DOI: 10.1002/anie.201909257

(2) "Selectivity control of CO vs. HCOO⁻ production in the visible-light-driven catalytic reduction of CO₂ with two cooperative metal sites"

Z. Guo, C. Cometto, G. Chen, L. Chen, B. Ma, H. Fan, T. Groizard, W-L. Man, S-M. Yiu, K-C. Lau, T-C. Lau, M. Robert, *Nature Catalysis*, DOI:10.1038/s41929-019-0331-6

(3) "Molecular electrocatalysts can mediate fast, selective CO₂ reduction in a flow cell"

S. Ren, D. Joulie, D. Salvatore, K. Torbensen, M. Wang, M. Robert, C. Berlinguette, *Science* 2019, 365, 367-369.

(4) "CO₂ electrochemical catalytic reduction with a highly active cobalt phthalocyanine"

M. Wang, K. Torbensen, D. Salvatore, S. Ren, D. Joulie, F. Dumoulin, D. Mendoza, B. Lassalle-Kaiser, U. Işci, C. Berlinguette, M. Robert, *Nature Communications* 2019, 10:3602.