



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 2020 - 2

Sommaire

Le mot de la Présidente

Prix de la Division de Chimie de Coordination 2020

Grands Prix et Prix Binationaux SCF 2020 – Membres distingués 2020

Reports des congrès 2020

Congrès SCF 2021 à Nantes

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,

J'espère que vous avez tous profité au mieux de l'été et que vous avez abordé cette rentrée inédite avec des ressources d'énergie renouvelées. Cette édition de la Newsletter sera elle aussi particulière, pas de retours sur les congrès estivaux, au mieux reportés à l'an prochain et de nombreuses interrogations sur la façon de maintenir la cohésion dans les équipes de recherche à l'heure du télétravail. Les plus touchés par cette réorganisation du travail sont bien sûr nos doctorants et post-doctorants qui ne peuvent envisager de manipuler à distance ou dont l'organisation des soutenances de thèse promet d'être encore plus complexe que d'habitude, et sans doute moins conviviale.

La remise des Grands Prix et Prix Binationaux 2019, initialement prévue à Clermont Ferrand en mai, est repoussée à une date encore indéterminée. Pour la première fois, il est prévu de remettre les prix et distinctions 2020 à l'occasion du congrès national de la SCF, prévu en juin prochain. Nous aurons aussi l'occasion d'écouter et de féliciter les lauréats 2020 des prix de notre division, Kevin Bernot et Jean-René Hamon.

Le bureau de la DCC avait accordé des bourses pour soutenir la participation des jeunes chercheurs à des congrès internationaux qui n'ont pu se tenir. Nous réexaminerons les nouvelles demandes en 2021 en prenant évidemment en compte les arbitrages de cette année si certaines demandes étaient reconduites. Nous nous sommes également engagés à soutenir la participation des jeunes au congrès national SCF 2021, dont l'organisation débute avec toutes les incertitudes que vous pouvez aisément concevoir.

Comme vous en avez pris l'habitude, vous trouverez également dans ce numéro quelques « highlights » illustrant l'activité scientifique de notre discipline, prouvant que nous sommes restés actifs malgré les circonstances.

Enfin, nous allons diffuser cet automne un nouvel appel à candidature pour le prix de thèse DCC.

En vous souhaitant à toutes et à tous une bonne lecture et de la persévérance dans l'application des gestes barrière

Anna Proust, Présidente de la DCC

Pour le bureau,

Présidente : Anna Proust (Sorbonne Université, Paris)

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

Secrétaire : Carole Duboc (Université Grenoble Alpes)

Trésorier : Vincent César (LCC, Toulouse)

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

Prix de la Division de Chimie de Coordination 2020

Le prix jeune chercheur 2020 de la Division Chimie de Coordination récompense **Kevin BERNOT**, Maître de Conférences à l'INSA de Rennes et à l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes. Kevin Bernot a effectué sa thèse (2004-2007) sous la direction Pr. Andrea Caneschi dans le laboratoire du Pr. Dante Gatteschi à Florence, en Italie. Il y a étudié l'influence de l'anisotropie magnétique d'ion 3d et 4f sur les propriétés de chaînes et molécules-aimants (*J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7947-7956; *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1619-1627; *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5573-5579). Ses travaux de thèse lui ont valu l'"ADocMolMag 2008", prix de la meilleure thèse européenne en magnétisme moléculaire, décernée par le réseau européen MagMaNet. Il a poursuivi par un post-doctorat dans le même laboratoire et démontré qu'une chiralité de spin peut être observée dans des molécules-aimants triangulaires (*Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100*, 247205). En 2008, Kevin Bernot a été recruté Maître de Conférences dans le laboratoire du Pr. Olivier Guillou à l'INSA de Rennes (UMR 6626 Institut des Sciences Chimiques de Rennes). Il a combiné son expertise en magnétisme moléculaire avec celle du laboratoire centré sur la luminescence des polymères de coordinations à base de terres rares. Il a ainsi étudié les corrélations de magneto-luminescentes dans les molécules-aimants (*Angew. Chem.-Int. Edit.* **2012**, *51*, 1606-1610; *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2013**, *52*, 350-354. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 1569-1576). Il a ensuite développé un axe de recherche de la molécule vers le matériau en syntétisant des molécules-aimants luminescentes et sublimables (*Chem.-Eur. J.* **2012**, *18*, 11379-11387) permettant de former des films dans lesquelles leurs propriétés magnétiques sont préservées (*ACS Nano* **2016**, *10*, 5663-5669; *Appl. Surf. Sci.* **2018**, *432*, 7-14). Il a soutenu son HDR en 2015.



Actuellement, Kevin Bernot étudie l'agencement supramoléculaire de chaînes-aimants au sein de polymères de coordination (*Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 6983-6991) ou sous forme de nanotubes supramoléculaires chiraux (*Angew. Chem.-Int. Ed.* **2020**, *59*, 780-784). Il collabore étroitement avec les autres chimistes rennais impliqués dans l'étude des propriétés magnétiques des molécules-aimants à base de lanthanides (B. Le Guennic, L. Norel, F. Pointillart, O. Cadour,...) ainsi qu'avec des partenaires étrangers (PICS FloRennes,...) Kevin Bernot est responsable de l'enseignement de la thermochimie appliquée à l'INSA, et intervient également dans le Master co-habilité UR1-INSA-ENSCR. Il est intervenu dans l'"école franco-indienne de Magnétisme Moléculaire". Il a récemment vulgarisé le concept de molécules-aimants auprès des ingénieurs (*Techniques de l'Ingenieur* **2019**, re277). Kevin Bernot est membre IUF Junior (promotion 2017) et chairman du Congrès Européen de Magnétisme Moléculaire (ECMM) qui aura lieu à Rennes en 2022. Il est membre de la SCF depuis 2009 et a été membre du comité d'organisation des JIREC 2018 à Erquy (Division Enseignement et Formation). Il est co-auteur de 92 articles, 2 chapitres de livre et éditeur invité d'une revue.

Le prix chercheur confirmé 2020 de la Division Chimie de Coordination récompense **Jean-René HAMON**, Directeur de recherche CNRS à l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes. Entré au CNRS en 1981, Jean-René Hamon a effectué sa thèse d'état soutenue en 1982 sous la direction scientifique de Didier Astruc dans le Laboratoire de Chimie des Organométalliques de l'Université de Rennes 1 dirigé par René Dabard, sur l'élaboration de complexes sandwichs du fer(I) réservoirs d'électrons et l'activation de l'oxygène moléculaire via le radical anion superoxyde (*J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 758-766; **1981**, *103*, 7502-7514; **1983**, *105*, 5951-5953). Il a ensuite rejoint le groupe de Kenneth N. Raymond à l'Université de Californie à Berkeley aux Etats-Unis pour un stage post-doctoral, au cours duquel il fût victime d'un tragique accident de travail où il perdit la vue et subit une sévère mutilation de la main gauche. A son retour à Rennes et avec l'aide de ses collègues, il s'est principalement

intéressé à la conception, la synthèse et la réactivité de complexes organométalliques du fer dia- et paramagnétiques (*Organometallics* **1991**, *10*, 1045-1054 ; *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9984-10000). De nombreux exemples de ses travaux traitent de la synthèse et la caractérisation de complexes inorganiques du fer et autres complexes homo et hétéro-bimétalliques (*Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1123-1134 ; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8687-8691.), de l'isolation d'hydrures de fer à nombre d'électrons de valence variable, de la stabilisation d'intermédiaires de la réduction de l'azote moléculaire, de la communication électronique entre deux atomes métalliques au travers de divers ligands carbonés (*J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17372-17383 ; *Organometallics* **2018**, *37*, 4156-4171.), ou encore de l'étude des complexes de bases de Schiff (dont il est maintenant un expert internationalement reconnu) et de leurs propriétés en tant que composés moléculaires ou catalyseurs (*Coord. Chem. Rev.* **2018**, *357*, 144-172 ; **2019**, *389*, 94-118.).



La qualité de ses travaux originaux lui a valu la reconnaissance de notre communauté, avec l'obtention du prix Gineste de thèse de l'Université de Rennes 1 (1983), de la médaille de bronze du CNRS (1983), du Prix Cahours-Houzeau de l'Académie des Sciences (1995), du titre « *honorary de Profesor Extraordinario* » de l'Université Catholique de Valparaiso au Chili (2010) ou encore de son élection à l'European Academy of Sciences and Arts (2014). Jean-René Hamon s'est aussi investi considérablement tout au long de sa carrière dans des collaborations internationales fructueuses, en particulier avec le Chili où il a été l'un des acteurs majeurs dans le développement des relations franco-chiliennes en chimie de coordination. Il est notamment à l'initiative de la mise en place d'un laboratoire franco-chilien (LIA CNRS) qui regroupe l'Institut des sciences chimiques de Rennes et sept universités chiliennes, et qu'il dirige depuis 2009. Membre très actif de la Société Chimique de France, il a été vice-président (2007-2009), puis président (2010-2012) de notre Division.

Grands Prix et Prix Binationaux SCF 2020 – Membres distingués 2020

Nous sommes heureux de féliciter **Azzedine Bousseksou**, lauréat du **Prix Pierre Süe 2020**, pour sa contribution au rayonnement de la chimie et tout particulièrement pour son rôle dans le domaine du

magnétisme moléculaire. Azzedine Bousseksou est directeur de recherche de classe exceptionnelle au CNRS, au Laboratoire de Chimie de Coordination à Toulouse et membre de notre division.

Le Prix Joseph-Achille Le Bel a été attribué à **Éva Jakab Tóth**, directrice du Centre de Biophysique Moléculaire à Orléans, pour son rôle remarquable dans le développement et l'utilisation de complexes de coordination pour l'imagerie médicale et le radio-diagnostic.

Trois Prix binationaux ont également été attribués :

Le Prix franco-allemand « Georg Wittig - Victor Grignard » : **Walter Leitner**, professeur à l'université RWTH de Aachen et directeur du Département "Molecular Catalysis" du « Max Planck Institut für Kohlenforschung » de Mülheim an der Ruhr, pour ses découvertes remarquables en catalyse moléculaire en milieu CO₂ supercritique, incluant aussi des développements d'ingénierie (flux continu), ainsi que pour son implication avec la communauté française. Il avait été proposé par la Division Catalyse avec le soutien de la DCC.

Le Prix franco-espagnol « Miguel Catalán - Paul Sabatier » : **Luis M. Liz-Marzán**, professeur et directeur scientifique au CIC biomaGUNE, Donostia, pour ses travaux majeurs en chimie physique des colloïdes appliquée à la nanoplasmonique, ainsi que pour son implication avec la communauté française.

Le Prix franco-portugais : **João Rocha**, professeur à l'Université d'Aveiro, directeur de l'Institut des Matériaux (CICECO), pour sa remarquable contribution à la synthèse des solides poreux et l'étude de leurs interfaces par RMN du solide, ainsi que pour son implication avec la communauté française.

Parmi les **membres distingués 2020**, nous félicitons chaleureusement **Murielle Chavarot-Kerlidou**, **Rinaldo Poli**, **Kevin Bernot** et **Aude Demessence**, adhérents de la DCC.

Reports congrès

L'édition 2020 du **GECOM-CONCOORD** est reportée en mai 2021, du 17 au 21, toujours en Bretagne mais dans le Morbihan, au Manoir de Kerdréan, au Bono. Les inscriptions sont déjà ouvertes à tarif préférentiel jusqu'au 1^{er} Février 2021 (soumission des résumés avant le 1^{er} avril 2021). Pour rappel, le congrès regroupe tous les domaines de la chimie organométallique et de coordination, et une place particulière sera faite aux jeunes chercheurs et étudiants, tant pour les communications orales que pour la session poster. D'ailleurs, des bourses sont disponibles, grâce au soutien de la Division Chimie de Coordination de la SCF : pour chaque laboratoire inscrivant deux doctorants, une réduction de 100€ sera appliquée au second (sur présentation de l'attestation de cotisation SCF). Vous pouvez retrouver toutes les informations sur : <https://gecomconcoord21.sciencesconf.org>



L'International Conference on Coordination Chemistry, 44th- ICC est reprogrammée du 27 juin au 2 juillet 2021, toujours à Rimini (Italie) <https://www.iccc2021.com>

Les nouvelles dates à retenir pour l'**European Colloquium on Inorganic Reaction Mechanisms (ECIRM)** à Toulouse sont du 2 au 5 mai
<https://ecirm2020.sciencesconf.org/>

Supr@Strasbourg qui devait avoir lieu à Strasbourg en août pourrait avoir lieu sous forme de visioconférence à une date qui reste à fixer
<https://suprastras.chimie.unistra.fr>

19th International Symposium on Silicon Chemistry, à Toulouse, reporté du 4 au 9 juillet 2021
<http://isos2020.enscm.fr/>

IMeBoron 17, reporté en Juillet 2021 à Rennes
<https://imeboron17.sciencesconf.org>

8 EuChemS Chemistry Congress, initialement prévu en septembre, à Lisbonne est décalé en août-septembre 2022
<https://www.euchems2020.org>

International Conference on Molecule-based Magnets, ICMM 2020, reportée en juin 2021 du 13 au 17, à Manchester
<http://www.confercare.manchester.ac.uk/events/icmm2020/>

PhotoDynamic Therapy conference, PDT 2020 du 26 au 30 Octobre à Nancy, est maintenue en présence virtuelle
<https://www.pdt2020.com/>



Congrès SCF21 28-30 juin 2021

SCF2021, le prochain grand rendez-vous des chimistes de la Société Chimique de France se tiendra du 28 au 30 juin 2021 à la cité des Congrès de Nantes. Cette manifestation trisannuelle sera l'occasion de remettre les Grand Prix Nationaux et les Prix binationaux 2019 de la SCF. Le congrès s'articulera autour de sessions plénières dynamiques (dont une conférence plénière industrielle) et sera constitué de 7 sessions parallèles dont la programmation scientifique sera placée sous l'égide de chacune des divisions de la SCF. Elles seront l'occasion pour les doctorants, post-doctorants et permanents de communiquer sur leurs travaux dans le spectre large des thématiques en lien avec la chimie (communication invitées, communications orales et affiches).

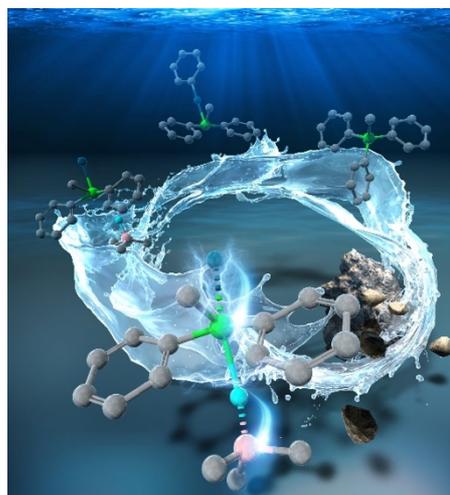
Le congrès SCF2021 s'ouvrira dès le week-end du 26 et 27 juin par une manifestation grand public au Muséum de Nantes ; elle est organisée par

la commission « Chimie et Société » de la SCF et comportera environ 15 ateliers sur le thème transversal de SCF2021 auquel une session sera consacrée : « Chimie, Lumière, Couleur ». Réservez ces dates dans vos agendas pour faire de **SCF2021** à Nantes un grand rendez-vous des chimistes en France et retrouvez très bientôt toutes les informations sur le site <http://scf2021.fr>

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

I. Un bond en avant vers un cycle vertueux du silicium.

Si la très forte affinité silicium-fluor est la force motrice de nombreuses réactions, c'est aussi un obstacle majeur au recyclage des sous-produits siliciés. Des chercheurs du LHFA (CNRS/Toulouse III – Paul Sabatier) et de l'Université d'Osaka ont découvert un moyen pour activer les liaisons Si–F dans des conditions douces et ont mis au point une transformation catalytique pour former des liaisons carbone-silicium. Tirant profit de la faculté des fluoro-silanes à se lier aux métaux de transition, un mode d'activation original et très efficace des liaisons Si–F a été découvert. Il associe un métal de transition (Pd ou Ni) et un acide de Lewis, et consiste à prendre en sandwich le fluoro-silane pour induire un transfert d'électrons et provoquer la rupture de la liaison Si–F. Ces travaux ouvrent la voie pour valoriser les fluoro-silanes et développer ainsi un cycle vertueux du silicium.

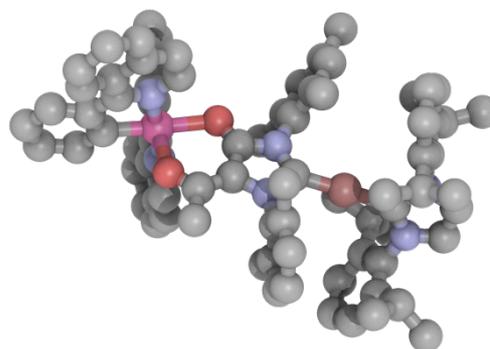


Référence et auteurs : Hajime Kameo, Hiroki Yamamoto, Koki Ikeda, Tomohito Isasa, Shigeyoshi Sakaki, Hiroyuki Matsuzaka, Yago García-Rodeja, Karinne Miqueu, and Didier Bourissou. Fluorosilane Activation by Pd/Ni→Si–F→Lewis Acid Interaction: An Entry to Catalytic Sila-Negishi Coupling. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 14039–14044. <https://doi.org/10.1021/jacs.0c04690>

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

II. Managing with the radiative rate constant in phosphorescent heterodinuclear complexes

A novel class of phosphorescent cationic heterobimetallic Ir^{III}/M^I complexes, where M^I = Cu^I and Au^I, is described. The two metal centers are connected by a hybrid Janus-type bridging ligand that combines both a chelating acetylacetonato-like and a monodentate N-heterocyclic carbene site coordinated onto an Ir^{III} and a M^I center, respectively. These bimetallic systems display enhanced photophysical properties in comparison with the parental mononuclear congeners. This finding is ascribed to the increased singlet metal-to-ligand charge transfer (¹MLCT) character of the emitting state due to the smaller energy gap between the triplet intraligand (³IL) and ¹MLCT manifolds that mix via spin-orbit coupling. As a remarkable result, an overall two-fold increase of the radiative rate constant and photoluminescence quantum yield is achieved.



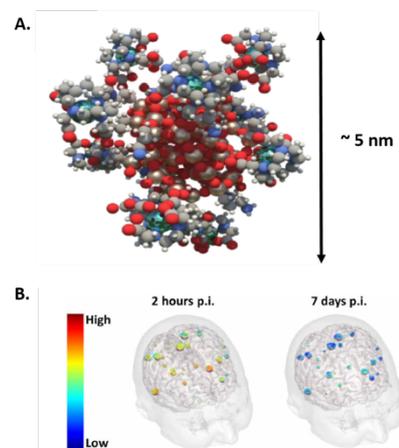
Référence et auteurs : A. Bonfiglio, L. Pallova, V. César, C. Gourlaouen, S. Bellemin-Laponnaz, C. Daniel, F. Polo, M. Mauro, *Chem. Eur. J.*, **2020**, doi: [10.1002/chem.202002767](https://doi.org/10.1002/chem.202002767) (HOT Paper).

Acknowledgments: this work was financially supported by the International Centre for Frontier Research in Chemistry (icFRC) and the Labex Chemistry of Complex Systems (CSC).

Contact: mauro@unistra.fr

III. Essai clinique de phase 1b pour le traitement des métastases cérébrales en combinant radiothérapie et les nanoparticules hybrides: AGuIX

Un nanomédicament hybride: AGuIX composé d'une matrice de polysiloxane et de complexes de gadolinium a été transféré pour la première fois en clinique. Un essai de phase 1b avec escalade de dose (NanoRad) sur 15 patients et 4 types de métastases cérébrales (colon, poumon, mélanome, sein) en combinaison avec la radiothérapie a été effectué. L'accumulation des nanoparticules dans les tumeurs a pu être suivie par IRM avec une rétention jusqu'à une semaine. Suite aux résultats encourageants de cet essai et à la bonne tolérance du traitement, un essai clinique de phase 2 multicentrique sur 100 patients a démarré en 2019.

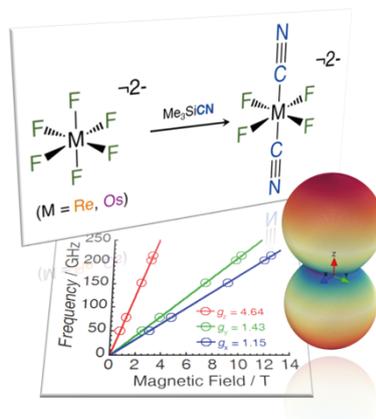


Référence et auteurs : C. Verry, S. Dufort, B. Lemasson, S. Grand, J. Pietras, I. Troprès, Y. Crémillieux, F. Lux, S. Mériaux, B. Larrat, J. Balosso, G. Le Duc, E. L. Barbier, O. Tillement, *Science Advances*, 2020, 6, eaay5279.

Contact: Francois.lux@univ-lyon1.fr

IV. Access to Heteroleptic Fluorido-Cyanido Complexes with a Large Magnetic Anisotropy via Fluoride Abstraction

Silicon-mediated fluoride abstraction is demonstrated as a means of generating the first fluorido-cyanido transition metal complexes. This new synthetic approach is exemplified by the synthesis and characterization of the heteroleptic complexes, $\text{trans-[M}^{\text{IV}}\text{F}_4(\text{CN})_2]^{2-}$ ($\text{M} = \text{Re, Os}$), obtained from their homoleptic $[\text{M}^{\text{IV}}\text{F}_6]^{2-}$ parents. As shown by combined high-field electron paramagnetic resonance spectroscopy and magnetization measurements, the partial substitution of fluoride by cyanide ligands leads to a dramatic increase in the magnetic anisotropy of $\text{trans-[ReF}_4(\text{CN})_2]^{2-}$ as compared to $[\text{ReF}_6]^{2-}$, reflecting the severe departure from an ideal octahedral ligand field. This methodology paves the way toward the realization of new heteroleptic transition metal complexes that may be used as highly anisotropic building-blocks for the design of high-performance molecule-based magnetic materials.



Référence et auteurs : J.-L. Liu, K. S. Pedersen, S. M. Greer, I. Oyarzabal, A. Mondal, S. Hill,* F. Wilhelm, A. Rogalev, A. Tressaud, E. Durand, J. R. Long, R. Clérac,* *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020, 59, 10306-10310 ([10.1002/anie.201914934](https://doi.org/10.1002/anie.201914934))

Acknowledgments: This work was supported by the University of Bordeaux, the CNRS (PICS No. 06485), the ANR, the Basque Government, NSF, the ESRF, the Univ. of California Berkeley, France-Berkeley Fund, the National High Magnetic Field Laboratory, the Danish Research Council for Independent Research, the Région Nouvelle Aquitaine, the MOLSPIN COST (CA15128), and the GdR MCM-2: Magnétisme et Commutation Moléculaires.

Contact: clerac@crpp-bordeaux.cnrs.fr

V. UN NOUVEAU CONCEPT DE FABRICATION DE NANO-MATERIAUX HYBRIDES PAR AUTO-ASSEMBLAGE

Les nanomatériaux hybrides organique-inorganique connaissent un intérêt croissant avec le développement de nouvelles méthodes de synthèse. Pour ces travaux, des nanoparticules de platine ultra-petites (d'un diamètre compris entre 1 et 2 nm) ont été associées à des polymères peptidiques. En adaptant les groupements de fonctionnalisation des polymères et leur coordination à la surface des nanoparticules, il a été possible de guider l'auto-assemblage des nano-objets et de structurer la matière à l'échelle nanométrique. Certaines hélices α du polymère peptidique se déploient alors pour se lier avec les nanoparticules de platine et former une chaîne, autour de laquelle les hélices restantes s'alignent spontanément, de manière régulière. La superstructure lamellaire ainsi obtenue est extrêmement bien organisée. L'espace entre les lamelles peut être contrôlé par une modulation de la taille des polymères. Cette modification structurale permet alors de modifier les propriétés électriques de ces nanocomposites.



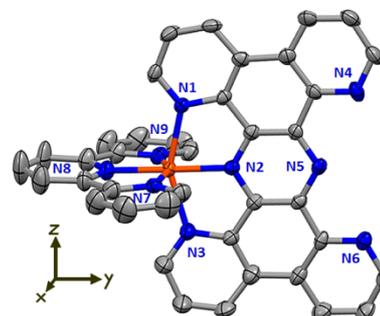
Référence et auteurs : Manai G., Houimel H., Rigoulet M., Gillet A., Fazzini P.F., Ibarra A., Balor S., Roblin P., Esvan J., Coppel Y., Chaudret B., Bonduelle C.,* Tricard S.,* Bidimensional lamellar assembly by coordination of peptidic homopolymers to platinum nanoparticles, *Nat. Commun.* **2020**, 11, 2051 (Editors' Highlight). <https://doi.org/10.1038/s41467-020-15810-y>

Remerciements : Nous remercions Abdellaziz Jouaiti et Rodrigo Fernandez-Pacheco pour les discussions constructives, et Vanessa Soldan pour l'aide à l'imagerie cryo-TEM. Ce travail a été réalisé grâce au soutien financier de l'Université de Toulouse (bourse APR), du CNRS (programmes interdisciplinaires MITI) et de l'Agence Nationale de la Recherche (Labex, EUR et bourse JJC).

Contacts : tricard@insa-toulouse.fr ; colin.bonduelle@enscbp.fr

VI. Heteroleptic diradical Cr(III) complex with extended spin delocalization and large intramolecular magnetic exchange

Successive chemical reductions of the heteroleptic complex $[(\text{tpy})\text{Cr}^{\text{III}}(\text{tphz})]^{3+}$ (tpy = terpyridine; tphz = tetrapyridophenazine) give rise to the mono- and di-radical redox isomers, $[(\text{tpy})\text{Cr}^{\text{III}}(\text{tphz}^{\cdot-})]^{2+}$ and $[(\text{tpy}^{\cdot-})\text{Cr}^{\text{III}}(\text{tphz}^{\cdot-})]^{+}$ respectively. As designed, the optimized overlap of the involved magnetic orbitals leads to extremely strong magnetic interactions between the $S = 3/2$ metal ion and $S = 1/2$ radical spins, affording well isolated $S_{\text{T}} = 1$ and $S_{\text{T}} = 1/2$ ground states at room temperature.



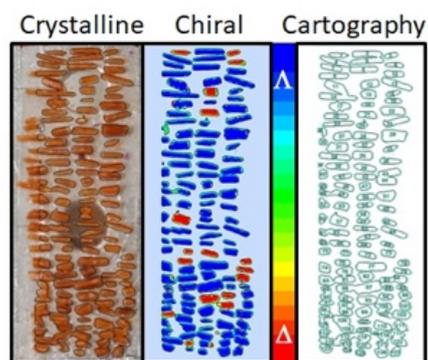
Référence et auteurs: X. Ma, E. A. Sutura, M. Rouzières, F. Wilhelm, A. Rogalev, R. Clérac,* P. Dechambenoit,* *Chem. Commun.* **2020**, 52, 4906-4909 ([10.1039/D0CC00548G](https://doi.org/10.1039/D0CC00548G))

Acknowledgments: This work was supported by the University of Bordeaux, the University of Bath, the CNRS, the ANR (ANR-16-CE29-0001-01, Active-Magnet project), the CSC, the ESRF, the RSC, the Région Nouvelle Aquitaine, the MOLSPIN COST (CA15128), and the GdR MCM-2: Magnétisme et Commutation Moléculaires.

Contact: clerac@crpp-bordeaux.cnrs.fr & pierre.dechambenoit@crpp.cnrs.fr

VII. Cartographie de la chiralité de cristaux

Des chercheurs bordelais et de l'ESRF ont découvert une méthode d'imagerie de la chiralité des cristaux dans les conglomerats. Elle consiste à utiliser un faisceau de rayons X étroitement focalisé, polarisé de manière circulaire, réglé à l'énergie correspondant aux pics de dichroïsme circulaire au seuil K de métaux dans les complexes de coordination. La différence d'absorption pour les deux polarisations, qu'elle soit négative ou positive, donne directement la chiralité du cristal et permet une détermination rapide de la composition d'un grand assemblage des petits cristaux anisotropes et / ou très colorés.

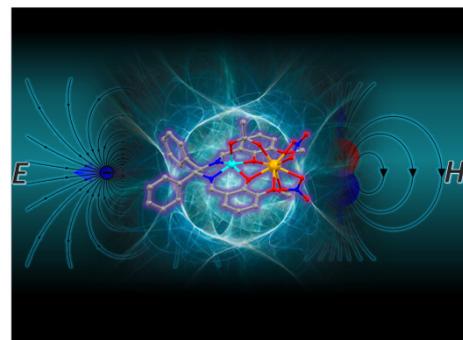


Référence et auteurs M. Cortijo, A. Valentin-Perez, A. Rogalev, F. Wilhelm, Ph. Saintavit, P. Rosa, E. A. Hillard, *Chem. Eur. J.*, 2020, accepted, <https://doi.org/10.1002/chem.202001783>

Contact: elizabeth.hillard@icmcb.cnrs.fr; patrick.rosa@icmcb.cnrs.fr

VIII. Couplage magneto-électrique à température ambiante dans un complexe moléculaire ferroélectrique d'Ytterbium (III)

En utilisant les concepts de la chimie moléculaire, des chercheurs de l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier (ICGM) (Université de Montpellier/CNRS) en collaboration avec deux équipes Portugaises (Universités de Coimbra et d'Aveiro) ont synthétisé un ferroélectrique moléculaire luminescent basé sur un complexe de coordination chiral d'ytterbium(III). Ce matériau présente un fort couplage magnéto-électrique actif à température ambiante, résultant de l'association entre ferroélectricité et magnétostriction (déformation de la structure cristalline sous l'effet d'un champ magnétique). Ce couplage exceptionnel, au sein de la même phase cristalline, permet la modulation de la polarisation électrique par application d'un champ magnétique rendant ce matériau moléculaire compétitif avec les matériaux magnéto-électriques inorganiques usuels. Ces résultats sont parus dans la revue *Science* et ouvrent la voie à de nouveaux dispositifs pour le stockage et le traitement de l'information.



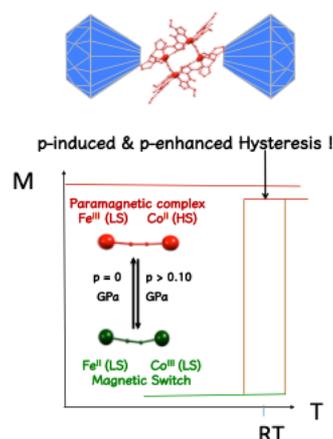
Référence et auteurs: J. Long, M. S. Ivanov, V. A. Khomchenko, E. Mamontova, J.-M. Thibaud, J. Rouquette, M. Beaudhuin, D. Granier, R. A. S. Ferreira, L. D. Carlos, B. Donnadiu, M. S. C. Henriques, J. A. Paixão, Y. Guari, J. Larionova. Room temperature magnetoelectric coupling in a molecular ferroelectric ytterbium(III) complex, *Science* 2020, 367, 671. DOI : 10.1126/science.aaz2795

Remerciements: Université de Montpellier, CNRS, Plateforme d'Analyse et de Caractérisation de l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier.

Contact : jerome.long@umontpellier.fr

IX. Pressure-Induced Thermal Bistability: Conversion of a Paramagnetic FeCo Complex into a Molecular Magnetic Switch with Tuneable Hysterisis

The paramagnetic cyanido $\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Co}^{\text{II}}_2$ complex is converted into a molecular switch upon application of a moderate pressure. The higher the pressure is, the broader the magnetic hysteresis. The application of an adequate pressure allows inducing a magnetic bi-stability at room temperature with predictable hysteresis width. The structural studies at different pressures have been performed to explain this unprecedented behavior, and an original microscopic Ising-like model including pressure effects, has been developed to simulate the thermal hysteresis width of the compressed complex.



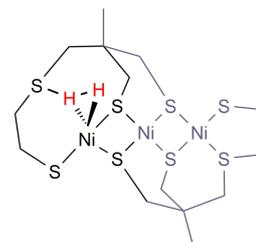
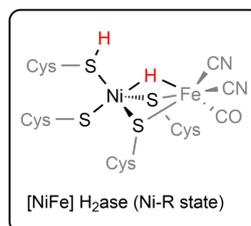
Référence et auteurs: Y. Li, A. Benchohra, B. Xu, B. Baptiste, K. Béneut, P. Parisiades, L. Delbes, A. Soyer, K. Boukheddaden and R. Lescouëzec, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2020, doi.org/10.1002/anie.202008051

Contact: Yanling.li@sorbonne-universite.fr, rodrigue.lescouezec@sorbonne-universite.fr

X. Un nouveau mime bio-inspiré pour la production d'hydrogène

L'activité des hydrogénases dépend de la présence de relai de protons à proximité du site actif. Dans les hydrogénases à [NiFe], ce rôle a été attribué aux cystéines coordinant le centre nickel. Dans ce contexte, un complexe trinuécléaire de nickel présentant une sphère de coordination à base de soufre a été développé. En combinant mesures électrochimiques et calculs théoriques, nous avons montré que ce complexe catalyse la réduction des protons en dihydrogène et que le mécanisme invoqué implique un des ligands thiolates qui se comporte alors comme relai de proton, mimant ainsi le rôle des cystéinates dans le site actif des hydrogénases.

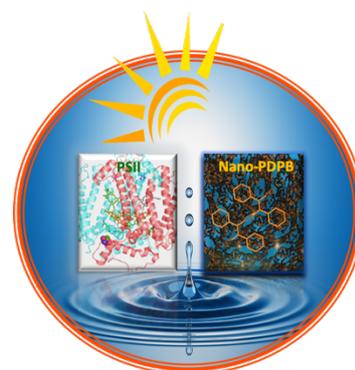
Référence et auteurs : C. Pieri, A. Bhattacharjee, A. Barrozo, B. Faure, M. Giorgi, J. Fize, M. Réglie, M. Field, M. Orio, V. Artero, R. Hardré, *Chem. Comm.*, 2020, DOI: 10.1039/d0cc04174b.



Contact: maylis.orio@univ-amu.fr, renaud.hadre@univ-amu.fr

XI. Un polymère conjugué nanostructuré pour la photosynthèse artificielle

Les chercheurs Orséens ont développés des polymères conjugués semi-conducteurs nano-structurés à base de PolyDiPhenylButadiyne (nano-PDPB) en suspension dans l'eau qui, sous irradiation à la lumière visible, conduisent à la formation d'O₂ par oxydation photocatalytique de l'eau, et ce, en l'absence d'agents sacrificiels ou de métaux comme co-catalyseurs. L'absence de formation de H₂ est traduit par le stockage des électrons et les protons issus de la photo-oxydation de l'eau sur le semi-conducteur nanostructuré. La récupération de la charge au nano-PDPB, directement ou retardée dans le temps, a été démontrée par la formation de quinone réduite après addition au mélange réactionnel d'un dérivé de quinone, cette dernière agissant comme un réservoir d'hydrogène. En l'absence de quinone comme accepteur d'électrons, du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) est formé, témoin de la réduction partielle du dioxygène.

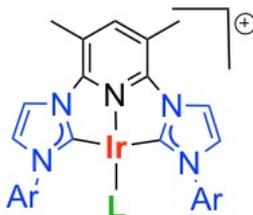


Référence et auteurs : J. Patel, X. Yuan, S. Mendes-Marinho, W. Leibl, H. Remita & A. Aukauloo. Visible light-driven simultaneous water oxidation and quinone reduction by nano-structured conjugated polymer without cocatalysts. *Chem. Sci.*, 2020. DOI: 10.1039/D0SC02122A Hot article, Pick of the week

Contacts: winfried.leibl@cea.fr, hynd.remita@universite-paris-saclay.fr, ally.aukauloo@universite-paris-saclay.fr

XII. Pincer' Pyridine–Dicarbene–Iridium and -Ruthenium Complexes and Derivatives Thereof

Rather surprisingly, iridium pincer complexes in which NHC donors are directly connected to the bridgehead pyridine moiety are very rare. In the combined experimental/structural/theoretical study presented in this paper, we examine diverse Ir(I) and related Ru(II) complexes and their reactivity toward substitution chemistry and oxidative-addition. Our interest also focused on structural distortions of the metal coordination sphere which could be related to intramolecular non-covalent interactions. A detailed theoretical analysis by DFT methods allowed to shed light on the bonding features in these complexes.



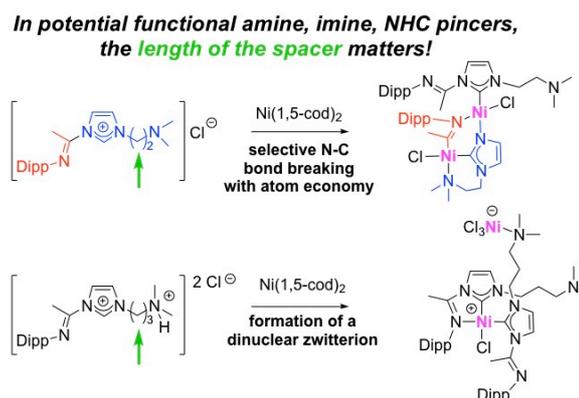
- ✓ Non-Covalent Interactions (**L** = Py)
- ✓ Oxidative-Addition Reactions
- ✓ Activation of CH₂Cl₂
- ✓ Comparisons with **Ru^{II}** Analogues

Référence et auteurs: Andreas A. Danopoulos, Pierre Braunstein, Jörg Saßmannshausen, David Pugh, and Joseph A. Wright, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2020, in press. doi.org/10.1002/ejic.202000429

Contact : adanop@chem.uoa.gr, braunstein@unistra.fr

XIII. Nickel(II) Complexes with Tritopic N^{imine}C^{NHC}N^{amine} Pincer Ligand

Tritopic NC^{NHC}N' ligands containing a central N-heterocyclic carbene (NHC) donor flanked by two chemically-different nitrogen donors (N^{imine} and N^{amine}) were evaluated as potential tridentate pincer-type ligands in Ni^{II} complexes with a focus on the influence (i) of different spacer lengths between the imidazole and N', and (ii) of the nature of the N' group, amine or ammonium, on the structure and reactivity of their nickel complexes



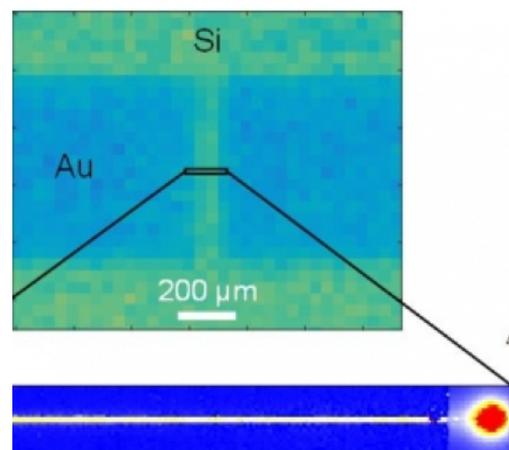
Référence et auteurs : Xiaoyu Ren, Marcel Wesolek, Corinne Bailly, Lydia Karmazin, and Pierre Braunstein. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, 1073–1087 DOI: 10.1002/ejic.201901064

Contact : : braunstein@unistra.fr; wesolek@unistra.fr

XIV. Un thermomètre capable de mesurer la température à l'échelle nanométrique

Une équipe de recherche regroupant des scientifiques de deux laboratoires du CNRS, le Laboratoire de chimie de coordination et le Laboratoire d'analyse et d'architecture des systèmes, propose d'utiliser pour cela les capacités de bistabilité d'une famille de composés chimiques appelée molécules à transition de spin (TS). Celles-ci présentent deux états électroniques, avec des propriétés physiques différentes, et peuvent passer de l'un à l'autre lorsqu'elles reçoivent ou perdent de l'énergie. Par exemple, certaines changent de couleur en fonction de la température. Une fois déposées en couche mince sur un composant électronique, les molécules à TS voient leurs propriétés optiques évoluer en fonction de la température. Ce thermomètre chimique permet donc d'établir une cartographie thermique, à l'échelle nanométrique, de la surface de circuits microélectroniques. Mais la principale prouesse de ces revêtements moléculaires à TS réside dans sa stabilité unique : les propriétés des molécules restent inchangées, même après plus de 10 millions de cycles thermiques sous atmosphère ambiante et jusqu'à des températures élevées (230°C).

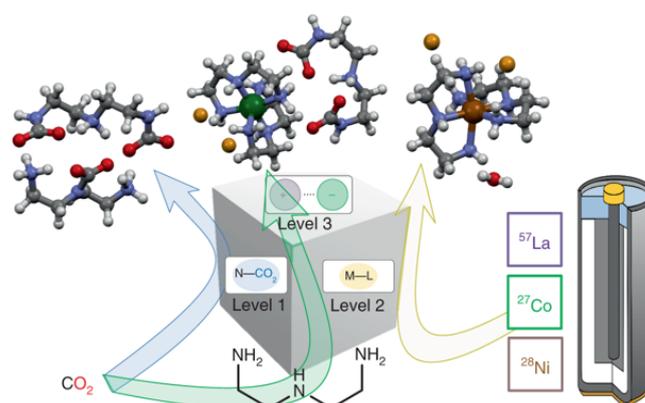
Référence et auteurs : Karl Ridier, Alin-Ciprian Bas, Yuteng Zhang, Lucie Routaboul, Lionel Salmon, Gábor Molnár, Christian Bergaud et Azzedine Bousseksou. *Nature Comm.*, le 17 juillet 2020. DOI:10.1038/s41467-020-17362-7



Contact : karl.ridier@lcc-toulouse.fr, gabor.molnar@lcc-toulouse.fr, azzedine.bousseksou@lcc-toulouse.fr

XV. Simultaneous CO₂ capture and metal purification from waste streams using triple-level dynamic combinatorial chemistry

Carbon capture technologies are poised to play an important role in reducing CO₂ emissions to mitigate global warming, but their cost prevents their extensive use. Now, CO₂ capture and utilization have been combined using a triple-level dynamic combinatorial approach. CO₂ was spontaneously captured by industrial polyamines to create libraries of ligands that can be used for the separation and recovery of metals.

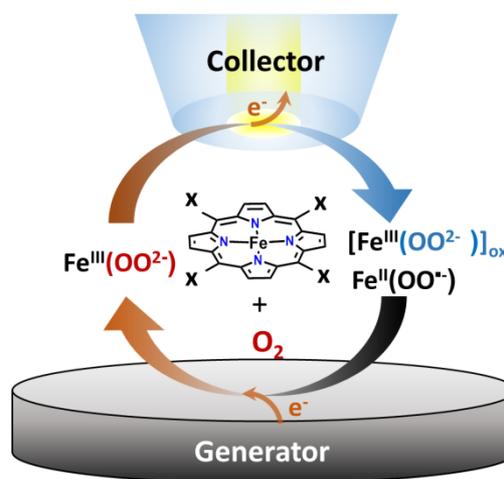


Référence et auteurs: Jean Septavaux, Clara Tosi, Patrick Jame, Carlo Nervi, Roberto Gobetto, Julien Leclaire, *Nature Chemistry*, 2020, 12, 202–212

Contact: julien.leclaire@univ-lyon1.fr

XVI. Une nouvelle méthode pour sonder *in situ* des intermédiaires de réaction pendant l'activation électrochimique réductrice de l'oxygène

Dans le contexte économique et environnemental actuel, l'utilisation de l'oxygène pour initier des réactions d'oxydation apparaît comme une alternative de choix pour l'industrie chimique. Cela nécessite de comprendre les mécanismes impliqués pendant son activation afin de mieux contrôler sa réactivité. Nous rapportons ici le premier exemple impliquant la microscopie électrochimique à balayage (SECM) pour analyser quantitativement l'activation électrochimique réductrice de l'oxygène catalysée par différentes porphyrines de fer. Pour chacune d'entre elles, le SECM permet d'identifier en une seule expérience les différents intermédiaires réactionnels et de déterminer les paramètres cinétiques et thermodynamiques associés à la réaction. Les résultats obtenus contribuent à une meilleure compréhension des paramètres contrôlant l'efficacité catalytique des porphyrines de fer Fe vis-à-vis de l'activation et de la réduction de l'oxygène.

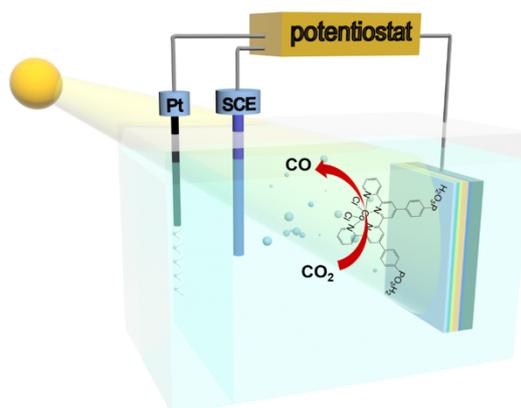


Référence et auteurs : J.-M. Noël, N. Kostopoulos, C. Achaibou, C. Fave, E. Anxolabéhère-Mallart, F. Kanoufi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, 59,16376-16380, [DOI:10.1002/anie.202004977](https://doi.org/10.1002/anie.202004977).

Contact: jean-marc.noel@u-paris.fr, elodie.anxolabehere@u-paris.fr, frederic.kanoufi@u-paris.fr

XVII. Une photocathode moléculaire pour la réduction du CO₂ dans l'eau

En associant des matériaux photovoltaïques connus et robustes (CIGS) à un complexe quaterpyridine de Cobalt, une photocathode sélective, stable et efficace dans l'eau pour la réduction du CO₂ à l'aide de lumière visible a été mise au point; une première pour une électrode sans métaux nobles, et un petit pas de plus dans la quête de la photosynthèse artificielle

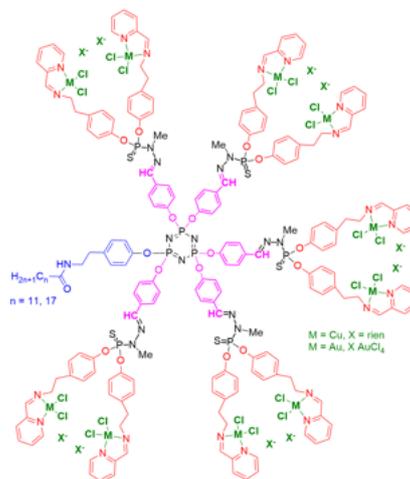


Référence et auteurs: Photocathode functionalized with a molecular cobalt catalyst for selective CO₂ reduction in water P. B. Pati, E. Boutin, R. Wang, S. Diring, S. Jobic, N. Barreau, F. Odobel, M. Robert, *Nature Comm.* **2020**, 11, 3499.

Contact: robert@u-paris.fr, fabrice.odobel@univ-nantes.fr

XVIII. Les premiers complexes de cuivre et d'or de dendrons phosphores ont une forte activité anti-proliférative in vitro

Dans le cadre d'une collaboration entre la France et la Chine, des dendrons phosphorés complexant le cuivre ou l'or ont été synthétisés (LCC-Toulouse). Ils sont constitués d'une chaîne alkyle au niveau du cœur et de 10 complexes de pyridine-imine en surface (voir Figure) ont été testés in vitro contre des lignées agressives de cancer du sein, 4-T1 (adénocarcinome du sein de souris très invasif) et MCF-7 (adénocarcinome du sein humain) (Shanghai et ICSN-Gif-Sur-Yvette). Les complexes d'or ayant la plus courte chaîne alkyle ont un mécanisme d'action original, et sont les plus actifs.

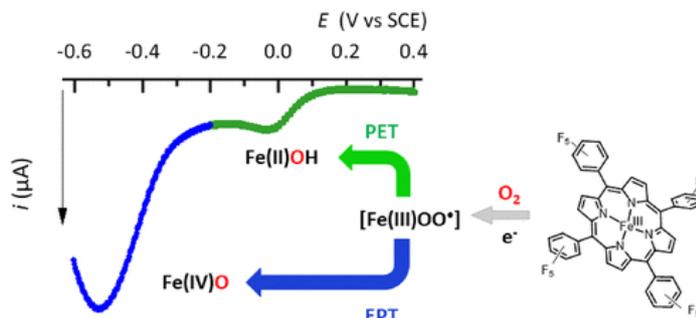


Référence et auteurs: Potent Anticancer Efficacy of First-In-Class CuII and AuIII Metaled Phosphorus Dendrons with Distinct Cell Death Pathways. L. Chen, Y. Fan, J. Qiu, R. Laurent, J. Li, J. Bignon, S. Mignani, A.-M. Caminade, X. Shi, J.-P. Majoral, *Chem. Eur. J.* **2020**, 26, 5903–5910.

Contact: anne-marie.caminade@lcc-toulouse.fr; jean-pierre.majoral@lcc-toulouse.fr,
serge.mignani@parisdescartes.fr

XIX. Electrocatalytic O₂ activation by Fe Tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrin in Acidic Organic Media. Evidence of High-Valent Fe Oxo Species

O₂ activation and subsequent substrate oxidation under mild conditions is achieved in nature by Fe containing heme enzymes but remains a weighty challenge for chemists. In the current study we report the electrochemical O₂ reductive activation catalyzed by Fe^{III}(F₂₀TPP)Cl followed by cyclic voltammetry and UV-vis spectroelectrochemistry in acidic solutions of DMF. Two parallel catalytic pathways have been evidenced occurring at different overpotentials. At high overpotential a classical electron-proton (EPT) pathway where protonation of Fe peroxo, that ultimately leads to the formation of high-valent Fe oxo species, dominates. At low overpotential a proton-electron (PET) pathway involving a hydrosuperoxo species has been identified.

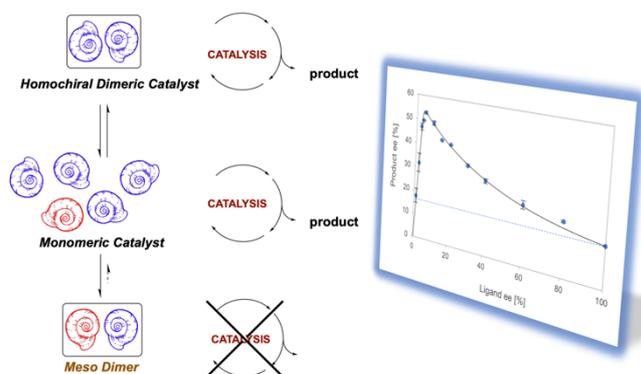


Reference and authors : Kostopoulos, N.; Achaibou, C.; Noel, J. M.; Kanoufi, F.; Robert, M.; Fave, C.; Anxolabehere-Mallart, E., *Inorg. Chem.*, **2020**, *59*, 11577.

<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c01379>

Contact: elodie.anxolabehere@u-paris.fr

XX. Le premier exemple d'effet non linéaire dit «hyperpositif» en catalyse asymétrique.



L'amplification asymétrique est un phénomène curieux qui jouerait un rôle clé dans l'émergence de l'homochiralité biologique, et donc dans la vie elle-même. En catalyse asymétrique, elle est obtenue via des effets non linéaires positifs, qui permettent de conserver le produit avec un fort excès énantiomérique en présence d'un catalyseur non énantiopur.

Lors d'études de ces effets non-linéaires, il a été expérimentalement observé qu'un catalyseur pouvait être plus efficace à générer de la chiralité lorsqu'il n'est pas homochiral lui-même. Il s'agit ici de la validation d'une théorie qui avait été exposée au début des années 90 par le Pr Henri KAGAN et qui a captivée de nombreux chimistes expérimentaux. Une étude mécanistique a été menée et les résultats pointent vers une catalyse à deux composants, où des catalyseurs mononucléaires et agrégés sont en équilibre et en compétition. Ces résultats introduisent une nouvelle classe d'amplification asymétrique en catalyse énantiosélective.

Référence et auteurs : Référence : Y. Geiger, A. Maise-François, T. Achard, S. Bellemin-Laponnaz *Nature Catalysis*, **2020**, *3*, 422-426. <https://doi.org/10.1038/s41929-020-0441-1>

Contact: bellemin@unistra.fr