

N° 16



Juillet 2023

## La lettre du bureau de la Division de Chimie Organique

### SOMMAIRE

|   |   |
|---|---|
| • Le mot de la présidente                         | 1 |
| • Retour sur SCF2023                              | 2 |
| • Prix de la DCO 2023                             | 3 |
| • A vos agendas : <b>Journée d'Automne 2023</b>   | 7 |
| • Appel à communications orales                   | 7 |
| • Distinctions au sein de la SCF                  | 8 |
| • Un point sur le soutien d'événements par la DCO | 8 |
| • Un point sur la communication de la DCO         | 8 |
| • Un point sur l'open access à Chemistry Europe   | 8 |
| • Les highlights de la DCO                        | 9 |

### LE MOT DE LA PRÉSIDENTE

Chères et chers sociétaires,

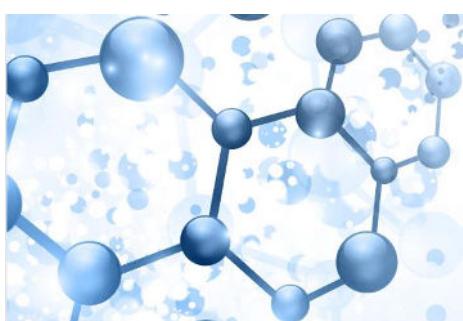
Nous sommes ravis de vous proposer un nouveau numéro de notre gazette Echo-DCO. Vous y trouverez la présentation de nos collègues récipiendaires des prix de notre division 2023, que nous tenons encore ici à féliciter chaleureusement pour l'excellence de leur travail et leur importante participation au rayonnement de la chimie organique française. Nous remercions également bien sûr tous les autres candidats qui ont présenté des dossiers de grande qualité que nous espérons revoir. Malgré tous nos encouragements, le nombre de candidatures féminines à ces prix est resté dramatiquement bas cette année encore, bien en deçà du vivier potentiel. Nous avons en conséquence décidé d'ouvrir tous nos prix à la nomination et attendons de tous un élan conséquent pour nous proposer l'année prochaine les dossiers de nos collègues féminines, que nous savons talentueuses et engagées.

Le congrès SCF 23 vient de se terminer à Nantes, mené d'une main de maître par Bruno Bujoli et Emmanuel Gras, pour les sessions de la DCO, que nous remercions ici pour ces trois belles journées de partage interdisciplinaire fructueux dans une excellente atmosphère.

Nous vous informons également que la date de la prochaine journée de la DCO d'automne est fixée ; nous vous attendons avec impatience le **5 décembre** prochain, toujours dans le magnifique espace du campus des Cordeliers de Sorbonne Université (et en mode hybride) où nous aurons le plaisir d'écouter les Professeures Irena Stara de l'Université de Prague et Ruth Gschwind de l'Université de Regensburg. Nous recevrons également quatre récipiendaires de nos prix, et le programme permettra d'autre part à 4 ou 5 d'entre vous, parmi les plus jeunes, de venir présenter des communications orales pour partager vos travaux récents avec la communauté. N'hésitez pas à postuler et attardez-vous sur notre programme, qui vous sera amplement détaillé à la rentrée de septembre.

Dans l'attente de ces moments de partages scientifiques qui sont un véritable moment propice à une émulation constructive, l'ensemble du bureau se joint à moi pour vous souhaiter un très bel été et, nous l'espérons, des moments de repos bienvenus pour tous !

Très cordialement  
Emmanuelle Schulz, Présidente de la DCO, pour le bureau



T0105-713-F-000€  
9 111033 130485

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)1 40 46 71 62 (63 Fax)  
secretariat@societechimiquedefrance.fr - www.societechimiquedefrance.fr

## R ETOUR SUR SCF2023

Le congrès **SCF23** vient de se dérouler sous le beau soleil Nantais, du 26 au 28 juin avec près de 600 participants !

Nous avons eu la chance de pouvoir écouter non seulement les récipiendaires des grands prix de la SCF, mais aussi Jennifer Morvan, Etienne Brachet, Rafael Gramage-Doria et Julien Vantourout, primés par notre Division en 2022. Nous adressons nos remerciements les plus chaleureux à nos invités pléniers Laurence Grimaud, Svetlana Tsogoeva, Dario Bassani et Alain Wagner pour leurs interventions passionnantes et inspirantes.

Le programme de la session DCO a été complété par plus de 40 communications orales de grande qualité grâce auxquelles nous avons été immergés dans toutes les facettes de la chimie organique !

Le programme de ces journées de la SCF réunissant toutes les divisions était dense mais tellement varié et propice aux échanges, aux frontières de nos thématiques !

Un vrai succès collectif à renouveler !!



## Prix de la DCO 2023

Le bureau de la Division de Chimie Organique s'est réuni le 3 avril 2023 afin d'attribuer ses prix pour l'année 2023. La DCO félicite les **8 heureux lauréats** dont les biographies sont présentées ci-dessous.

Les récipiendaires des prix de la division 2023 seront invités à présenter leurs travaux à l'occasion des prochaines manifestations organisées par le bureau, à l'automne 2023 puis au printemps 2024.



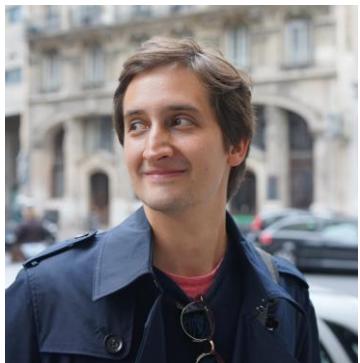
**Prix Dina SURDIN Paul De Bonfils** a débuté ses études de chimie à Angers où il a successivement obtenu un Brevet de Technicien Supérieur Chimiste et une Licence 3 en chimie à l'Université d'Angers. Il a ensuite rejoint Nantes pour effectuer le master de Chimie Moléculaire et Thérapeutique de Nantes Université avant d'y préparer son doctorat en chimie organique au sein du laboratoire « Chimie Et Interdisciplinarité, Synthèse, Analyse, Modélisation » (CEISAM) sous la direction des Drs Vincent Coeffard, Pierrick Nun et Élise Verron. Ses travaux de thèse se sont inscrits dans la lutte contre la résistance bactérienne et ils ont porté sur la conception de photosensibilisateurs et de pièges réversibles à oxygène singulet ( $^1\text{O}_2$ ) pour des applications en photothérapie dynamique antibactérienne. Une première partie de ses travaux a notamment conduit à l'obtention de nouveaux photosensibilisateurs organiques de type phénalénone qui ont été investigués avec succès en photothérapie dynamique antibactérienne sur différentes souches bactériennes. En parallèle et afin de pallier les limitations inhérentes à la production d' $^1\text{O}_2$  par un photosensibilisateur comme le phénomène d'hypoxie, de nouvelles architectures hétérocycliques capables de délivrer de l' $^1\text{O}_2$  en l'absence de lumière ont été développées. Le piège le plus performant a alors été greffé sur une structure phénalénone afin d'obtenir une dyade photosensibilisateur-piège capable de produire en continu de l' $^1\text{O}_2$ . Paul poursuit actuellement ses recherches en tant que chercheur postdoctoral au sein de la même équipe où il développe de nouveaux récepteurs moléculaires pour la libération contrôlée d' $^1\text{O}_2$ .



**Prix Henri KAGAN Jean Michalland**, né en 1995, est diplômé de l'École polytechnique (promotion X2014) où il obtient un master de chimie moléculaire en 2018. Il a ensuite réalisé une thèse de doctorat sous la direction du Prof. Samir Zard au Laboratoire de Synthèse Organique (LSO) de l'École polytechnique.

Ses travaux de thèse portent sur l'emploi de la chimie radicalaire par transfert de xanthates pour la synthèse de composés organoborés. L'étude et l'exploitation des radicaux adjacents à un groupement boryle ont permis la synthèse modulaire d'esters boroniques complexes, en particulier d'esters boroniques de cyclobutyle. Parallèlement, il a développé une méthode pour la synthèse d'esters boroniques alcéniques par allylation radicalaire.

Il a rejoint AstraZeneca et le groupe du Prof. Matthew Gaunt (University of Cambridge, Cambridge, UK) pour un post-doctorat où il aborde la synthèse d'hétérocycles saturés, la photochimie et la chimie haut-débit (HTE).



**Prix Marc JULIA** **Antoine Goujon** a obtenu son doctorat en chimie organique en 2016 à l'Université de Strasbourg (France) sous la direction du Prof. Nicolas Giuseppone. Sa thèse portait sur l'amplification macroscopique des mouvements collectifs des machines moléculaires nanoscopiques. En 2017, il rejoint le groupe du Prof. Stefan Matile à Genève (Suisse) où ses travaux ont porté sur le développement de sondes fluorescentes mécanosensibles pour la détection et l'imagerie de la tension des membranes cellulaires. Ces travaux ont conduit à la co-invention de trois sondes sélectives d'organelles désormais disponibles dans le commerce. Il a été nommé Maître de Conférences en 2019 à l'Université d'Angers au sein du laboratoire MOLTECH Anjou pour développer de nouveaux semi-conducteurs organiques de type n. Il a été distingué « Étoile montante » par la Région Pays-de-la-Loire en 2021 et a obtenu un financement ANR JCJC la même année. Antoine développe maintenant des méthodologies de synthèse dynamique axées sur la lumière pour contrôler la croissance de polymères conjugués semi-conducteurs et de nanographènes et nanorubans de type n.



**Prix Jean-Pierre SAUVAGE** **Guillaume Dagousset** est diplômé de l'Ecole Normale Supérieure de Cachan et de l'Ecole Nationale Supérieure (Chimie ParisTech, Paris) et a obtenu son doctorat sous la direction du Pr. Jieping Zhu à l'Institut de Chimie des Substances Naturelles (ICSN, Gif-sur-Yvette), en travaillant sur le développement de nouvelles réactions multicomposants énantiosélectives catalysées par des acides phosphoriques chiraux.

Il a ensuite poursuivi par plusieurs stages post-doctoraux dans les groupes du Pr. Paul Knochel (Université de Ludwig-Maximilians, Munich), des Dr. Géraldine Masson et Emmanuel Magnier (ICSN/ILV Versailles) et des Dr. Fabien Gagasz et Géraldine Masson (Polytechnique/ICSN), au cours desquels il a abordé différentes thématiques telles que des échanges stéréospécifiques iodé/lithium, la trifluorométhylation de liaisons doubles par catalyse photoredox, et des réactions multicatalytiques or/organocatalyse.

Depuis 2015, il travaille en tant que chargé de recherche CRCN au CNRS au sein de l'Institut Lavoisier de Versailles, dans l'équipe « composés fluorés et processus photo-induits » dirigée par le Dr. Emmanuel Magnier, où il a soutenu son HDR en 2020. Il s'intéresse notamment au design de précurseurs de radicaux carbonés, soufrés, oxygénés ou sélénés par catalyse photoredox, et à leur utilisation dans de nouvelles méthodologies, notamment pour des fonctionnalisations inédites de systèmes insaturés (alcènes, alcynes, hétéroarènes, éthers d'énol, éthers de diénol silylés).



**Prix Jean NORMANT** **Zacharias Amara** a obtenu un diplôme de Pharmacie en 2008 puis un doctorat en chimie organique en 2012 à l'Université Paris-Sud (aujourd'hui Paris Saclay) sous la direction du Pr Delphine Joseph au Laboratoire BioCIS. Il a ensuite réalisé des travaux de recherche postdoctoraux dans la chimie en flux continu à l'Université de Nottingham au Royaume-Uni dans les groupes du Prof. Martyn Poliakoff et du Prof. Mike George. En 2015, il revient à Paris pour un stage postdoctoral en chimie microfluidique au sein de l'équipe du Prof. Janine Cossy à l'Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles (ESPCI ParisTech), en collaboration avec l'Institut Pierre Gilles de Gênes (IPGG). En 2016, il débute sa carrière indépendante comme maître de conférences en intégrant l'Ecole

d'Ingénieur.e.s du Conservatoire National des Arts et Métiers (Le Cnam) et défend son habilitation à diriger les recherches en 2021. Il y enseigne la chimie organique, la chimie de formulation ainsi que des formations continues en photocatalyse et en chimie en flux pour l'industrie. Ses sujets de recherche portent sur le développement de transformations photocatalytiques et de procédés en flux continu appliqués à la synthèse

pharmaceutique et à la chimie fine. Zacharias Amara est notamment lauréat d'un Ignition Grant Award de l'ACS Green Chemistry Institute pour la conception de systèmes photocatalytiques hétérogènes et d'un financement de la Bill & Melinda Gates Foundation pour la mise au point des nouvelles voies de synthèse de l'artémisinine. Il obtient une ANR JCJC en 2021 pour développer des procédés photocatalytiques à plus faible impact environnemental par activation dans le proche infrarouge.



**Prix Jean-Marie LEHN Rodolphe Fouad Jazzar**, Franco-Libanais originaire du Togo, a commencé son parcours académique à l'université de Poitiers avant de rejoindre l'université de Liverpool (UK) dans le cadre d'une bourse Erasmus. Il prépare ensuite une thèse à l'université de Bath (UK) dans l'équipe de Michael Whittlesey où il se concentre particulièrement sur les phénomènes d'activation des liaisons carbone-hydrogène et métal-hydrique. Inspiré par les travaux du Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC), il y développera notamment les premiers complexes carbéniques (NHC) de ruthénium hydrure. Suite à plusieurs séjours postdoctoraux (Peter Kundig-Université de Genève ; Guy Bertrand-UC Riverside ; Philippe Belmont/Olivier Baudoin-UCBLyon1), il est recruté en 2008 comme Chargé de Recherche à l'Institut de Chimie et Biochimie Moléculaires et Supramoléculaires de Lyon, où il obtiendra son HDR en 2013. En 2014, il rejoint l'International Research Laboratory (IRL 3555) du CNRS basé à l'Université de Californie San Diego (UCSD) où il sera promu Directeur de Recherche CNRS en 2020. En 2021, il prend la charge de directeur adjoint de cette unité dirigé par Guy Bertrand. Depuis 2022, il est recruté en tant que Lecturer Chargé de Cours à l'UCSD. Chimiste organométallique de formation, et chimiste moléculaire de sensibilité, ses travaux ont vocation de soutenir la chimie organique en étudiant les mécanismes réactionnels des phénomènes chimiques. Cette démarche le conduit notamment à découvrir de nouveaux outils pour la synthèse organique. Son activité de recherche se complémente d'un réseau de collaborations nationales et internationales, dont le Scripps Research Institute et l'Université de Rennes.



**Prix Yves Chauvin Stephane Streiff** is director of Solvay's R&I laboratory in China and Solvay Research Fellow. The E2P2 laboratory is an international joint lab dedicated to eco-innovation and sustainable chemistry. It regroups 8 partners, Solvay, CNRS, Ecole Normale Supérieur de Lyon, Lille and Poitiers Universities, East China Normal University, Fudan University and East China University of Science and Technology. His research concerns the development of new environmentally benign catalytic solutionns and biomass valorization to high value chemicals. After his PhD in Organic Chemistry received at the University of Strasbourg, he moved first to Ruprecht-Karls-Universität University in Heidelberg for a Post Doc in the field of homogeneous catalysis and natural products synthesis then at the atomic Energy Commission in Paris as scientist in the field of the nanotechnology and nano-science. Stephane has more than 15 years' experience in leading international Research and Innovation projects – as well in Business as in Corporate Research. His experience includes managing both R&I team and R&D projects in specialty chemicals and plastics sector. He holds more than 55 patents and 30 publications. In 2021 he was awarded the title of Talent Ambassador from Nanjing Tech University. He is a member of the French Chemical Society.



**Prix DCO** Frédéric Leroux est né en 1968 à Offenburg. Il a étudié la chimie à l'Université de Konstanz (Allemagne) où il a obtenu le titre de Docteur (1997) après un travail sur les réactions de cycloadditions des complexes métallacumulènes de tungstène et de chrome sous la direction du Prof. Helmut Fischer. Après un stage post-doctoral dans le groupe du Prof. Manfred Schlosser à l'Université de Lausanne (Suisse) sur la chimie des superbases et des organolithiés, il a été recruté en 1998 comme Maître-Assistant à l'Université de Lausanne et a rejoint l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL) en 2001 en tant que Chargé de Cours. Il a ensuite rejoint le CNRS en octobre 2003 en tant que Chargé de Recherche (CR1) à l'Université de Strasbourg. Il obtient son Habilitation à Diriger des Recherches en 2005 et est promu Directeur de Recherche au CNRS en 2009 (DR1 en 2017). En 2014, il crée l'équipe "Chimie Organique et Hétérochimie Appliquées (COHA)" qu'il dirige depuis et qui comprend une quinzaine de personnes (4 permanents, 7 doctorants et 4 stagiaires). Très impliqué dans l'administration de la recherche et l'animation scientifique, il a été membre (2011-2012) puis président de la section 12 du Comité national du CNRS (2012 à 2016). En 2014, il devient directeur du laboratoire commun CNRS-Bayer-Université de Strasbourg. De plus, depuis 2018, il est directeur du Laboratoire d'Innovation Moléculaire et Applications UMR CNRS 7042-LIMA, unité tritutelle entre le CNRS, l'Université de Strasbourg et l'Université de Haute-Alsace, et bi-site Strasbourg et Mulhouse, issue de la fusion des laboratoires LCM de Strasbourg et COB de Mulhouse. Il est également directeur du Réseau français du fluor (GIS CNRS Fluor) et président de la Société franco-japonaise de chimie fine et thérapeutique. Depuis 2023, il est référent scientifique auprès de la Direction des Relation avec les Entreprises (DRE) du CNRS. Il a reçu plusieurs prix et distinctions, dont la nomination en tant que Fellow de la Royal Society of Chemistry, WRHI Fellow du Tokyo Institute of Technology et membre distingué de la Société chimique de France. La philosophie de sa recherche est basée sur une interaction fructueuse de plusieurs objectifs (a) la synthèse de molécules biologiquement pertinentes, (b) les méthodologies asymétriques utilisant la chimie organique et organométallique, (c) la chimie des composés organofluorés et (d) l'application de ces objectifs à des problèmes industriels, ce qui a conduit à de fortes collaborations industrielles (Bayer, Sanofi, Merck, Lonza, Novalix, Minakem, ...). Deux processus industriels ont émergés de ces travaux d'équipes. On peut citer en particulier le développement d'un couplage stéréosélectif aryle-aryl sans métaux de transition : le couplage Aryne, ainsi que la construction de briques synthétiques, chirales ou non, portant des groupements fluorés émergents.

## A VOS AGENDAS : Journée d'Automne de la DCO 2023

La Division de Chimie Organique a le plaisir de vous annoncer que la **Journée d'Automne de la DCO 2023** se déroulera le mardi **5 décembre 2023** à l'amphi Farabeuf du campus des Cordeliers de Sorbonne Université ( métro Cluny-La Sorbonne ou Odéon).

Pour le plaisir de nous retrouver, nous avons choisi de célébrer la chimie française en favorisant les communications orales des récipiendaires de prix de la DCO, ainsi que les communications orales des jeunes chercheurs. Le programme comprendra :

- 2 conférences des Professeures :

**Pr Ruth Gschwind** (Université de Regensburg) : <https://www-oc.chemie.uni-regensburg.de/gschwind/>

**Pr Irena Stará** (Université de Prague) : <https://www.uochb.cz/en/directory/148/irena-g-stará>

- 4 lauréats des prix de la DCO 2023 :

**Frédéric Leroux** Prix de la DCO 2023, LIMA, Strasbourg

**Zacharias Amara** Prix Jean NORMANT 2023, CNAM, Paris

**Rodolphe Jazzar** Prix Jean-Marie LEHN 2023, l'Université de Californie San Diego, USA

**Paul de Bonfils** Prix de thèse Dina Surdin 2023, CEISAM, Nantes

- 4 communications orales jeunes chercheurs. Retrouvez l'appel à candidature ci-dessous et sur notre site web <https://new.societechimiquedefrance.fr/divisions/chimie-organique/>

Toutes les informations sont disponibles sur le site <https://dco-automne2023.sciencesconf.org/>

Pour rappel, ces journées de la DCO sont gratuites, même si l'inscription est obligatoire, et réservées aux adhérents de la SCF. Pour les non-adhérents, elles constituent une occasion pour rejoindre la SCF. <https://new.societechimiquedefrance.fr/adherer-a-la-scf/>

Cette journée sera également accessible en visioconférence. Les informations seront disponibles sur le site web.

## A PPEL A COMMUNICATION ORALES POUR LA JOURNÉE D'AUTOMNE 2023

Dans le cadre de sa prochaine journée d'Automne 2023 (mardi 5 décembre 2023), la Division de Chimie Organique lance un appel à candidature pour des communications orales auprès de ses membres sociétaires occupant une position permanente depuis moins de 7 ans.

Le bureau de la DCO sélectionnera 4 personnes qui seront invitées à présenter une communication orale à la Journée d'Automne. La DCO invitera les lauréats au déjeuner ainsi qu'au diner du mardi ; les frais de voyage et d'hébergement seront à la charge des lauréats.

### Critères d'éligibilité :

- Être sociétaire de la SCF depuis au moins 2 ans.
- Occupier une position permanente (académique ou industrielle) depuis moins de 7 ans (nomination à partir de septembre 2016).

### Procédure :

- Communication en anglais de 15 minutes (questions comprises).
  - Les résumés des communications (1 page max. en pdf suivant le template) doivent être envoyés sous forme électronique uniquement **avant le 10 octobre 2023** à Morgan Donnard : [donnard@unistra.fr](mailto:donnard@unistra.fr)
- L'appel à candidature et le template peuvent être trouvés sur le site internet de la DCO : <https://new.societechimiquedefrance.fr/divisions/chimie-organique/>

## DISTINCTIONS RECUES PAR DES MEMBRES DE LA DCO

La DCO félicite **Tatiana Besset** (COBRA, CNRS), lauréate du Prix « RSC Fluorine Award 2023 », un grand prix international qui récompense des chercheurs/chercheuses travaillant dans le domaine de la chimie des composés fluorés : <https://www.inc.cnrs.fr/fr/cnrsinfo/tatiana-besset-premiere-chercheuse-francaise-recipiendaire-du-prix-rsc-fluorine-award-2023>

La DCO félicite **Angela Marinetti** (ICSN, CNRS), récipiendaire du grand prix Achille Le Bel de la SCF 2022. Elle a reçu son prix au congrès SCF2023 en Juin.  
<https://new.socitechimiquedefrance.fr/presentation-des-laureats-des-prix-scf/>

La DCO félicite **Jeanne Crassous** (ISCR, CNRS) qui a reçu la médaille d'argent du CNRS 2023 !  
<https://www.cnrs.fr/fr/personne/jeanne-crassous>

## UN POINT SUR LE SOUTIEN D'EVENEMENTS SCIENTIFIQUES PAR LA DCO

La Division soutient régulièrement diverses actions et animations scientifiques autour de la chimie organique (congrès, symposium, colloque, etc...) en attribuant une subvention pour accompagner la promotion de la chimie organique. Ces aides sont analysées au fil de l'eau en contactant directement la Présidente du Bureau. **Le Bureau de la DCO est attentif aux aspects de diversité, équité, et inclusion (DEI). Nous tenons donc à attirer l'attention sur le fait que les décisions d'attribution se feront en priorité pour des événements prenant en compte notamment l'équilibre de genre dans la liste des intervenant(e)s et la composition des comités d'organisation et conseil scientifique.** Nous rappelons enfin qu'il est nécessaire que les organisateurs soient en majorité ou totalité membres de la SCF.

## UN POINT SUR LA COMMUNICATION PAR LA DCO

Vous êtes nombreux à nous solliciter pour la diffusion d'informations par le biais de la liste de diffusion DCO. La DCO est une très grosse division et chaque mail est ainsi envoyé à plus d'un millier de destinataires. Nous avons fait le choix de ne pas surcharger nos adhérents de mails et nous limitons l'envoi de mails au strict nécessaire. Pour cette raison, la DCO ne diffuse pas d'offres de post-doctorats ou de financements de thèse, trop nombreuses et qui sont des informations pouvant être partagées par vos propres canaux de diffusion, ainsi que via le site de la SCF (<https://new.socitechimiquedefrance.fr/emploi-et-insertion/>). En revanche, il est possible de diffuser des offres plus pérennes (postes de MCF au concours, chaires CPJ etc...).

De même, pour les congrès, la DCO diffuse l'information quant aux congrès auxquels elle contribue financièrement, mais ne peut pas transmettre l'information pour tous les congrès/journées organisées en France.

Il est par contre facile de diffuser toute demande intéressant la communauté via Twitter, sur demande.

## UN POINT SUR L'OPEN ACCESS A CHEMISTRY EUROPE

Vous le savez, *Eur. J. Org. Chem.* et les autres journaux de Chemistry Europe sont des journaux appartenant aux sociétés savantes européennes. Vous trouverez ci-dessous une communication de Leana Travagliini, Editrice en chef de *Eur. J. Org. Chem.*, concernant la publication en open-access.

"As for the Open Access options, at the moment Wiley has an open access transformational agreement with Couperin Member Institutions, which allows authors affiliated to these institutions to publish open access with no article publication charges (APCs) for the authors in Wiley hybrid journals or in selected full open access journals. EurJOC is a hybrid journal, therefore it is covered by the agreement. The list of institutes and more information about the agreement are available on this page, under "France": <https://authorservices.wiley.com/author-resources/Journal-Authors/open-access/affiliation-policies-payments/institutional-funder-payments.html>

More information about the Couperin agreement are available on this page: <https://authorservices.wiley.com/author-resources/Journal-Authors/open-access/affiliation-policies-payments/couperin-agreement.html> »

## L'ES HIGHLIGHTS DE LA CHIMIE DE LA DCO

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

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

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

**Nous avons conscience que ce choix d'articles est arbitraire.** N'hésitez pas à nous faire part de vos remarques, et, éventuellement, à nous soumettre des propositions de travaux à « mettre en lumière ».

### A druggable copper-signalling pathway that drives inflammation

Stéphanie Solier, Sebastian Müller, Tatiana Cañequera, Antoine Versini, Arnaud Mansart, Fabien Sindikubwabo, Leeroy Baron, Laila Emam, Pierre Gestraud, G. Dan Pantoş, Vincent Gandon, Christine Gaillet, Ting-Di Wu, Florent Dingli, Damarys Loew, Sylvain Baulande, Sylvère Durand, Valentin Sencio, Cyril Robil, François Trottein, David Péricat, Emmanuel Näser, Céline Cougoule, Etienne Meunier, Anne-Laure Bègue, Hélène Salmon, Nicolas Manel, Alain Puisieux, Sarah Watson, Mark A. Dawson, Nicolas Servant, Guido Kroemer, Djillali Annane and Raphaël Rodriguez\* *Nature*. **2023**, 617, 386.

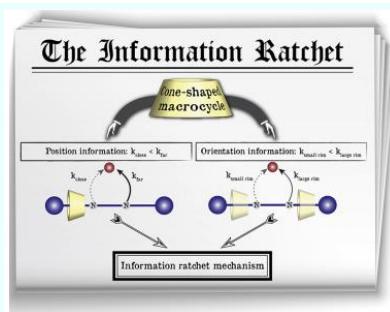
<https://dx.doi.org/10.1038/s41586-023-06017-4>

Inflammation is a complex physiological process triggered in response to harmful stimuli(1). It involves cells of the immune system capable of clearing sources of injury and damaged tissues. Excessive inflammation can occur as a result of infection and is a hallmark of several diseases(2-4). The molecular bases underlying inflammatory responses are not fully understood. Here we show that the cell surface glycoprotein CD44, which marks the acquisition of distinct cell phenotypes in the context of development, immunity and cancer progression, mediates the uptake of metals including copper. We identify a pool of chemically reactive copper(ii) in mitochondria of inflammatory macrophages that catalyses NAD(H) redox cycling by activating hydrogen peroxide. Maintenance of NAD(+) enables metabolic and epigenetic programming towards the inflammatory state. Targeting mitochondrial copper(ii) with supformin (LCC-12), a rationally designed dimer of metformin, induces a reduction of the NAD(H) pool, leading to metabolic and epigenetic states that oppose macrophage activation. LCC-12 interferes with cell plasticity in other settings and reduces inflammation in mouse models of bacterial and viral infections. Our work highlights the central role of copper as a regulator of cell plasticity and unveils a therapeutic strategy based on metabolic reprogramming and the control of epigenetic cell states.

## A molecular information ratchet using a cone-shaped macrocycle

Enxu Liu, Sawsen Cherrabé, Laora Boulo, Claire Trouflard, Bernold Hasenknopf, Guillaume Vives\*, Matthieu Sollogoub\* *Chem* **2023**, *9*, 1147.

<https://dx.doi.org/10.1016/j.chempr.2022.12.017>

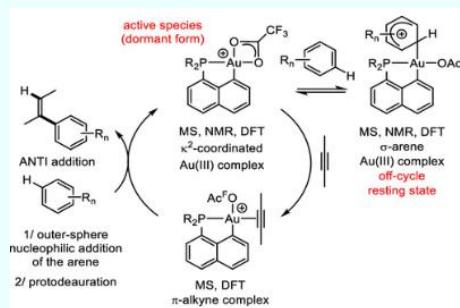


Molecular information ratchets are key to the construction of autonomous, chemically fueled small-molecule motors. We have developed a novel type of information ratchet sensitive to two types of information: the position and the orientation of a moving macrocycle on an axle. The originality of this system comes from the use of a cone-shaped chiral macrocycle, a cyclodextrin, that presents two distinct faces toward the reactive site and is responsible for the kinetic biases observed. The reaction of functional groups on the axle next to the larger rim was found to be faster than that next to the smaller rim. An additional advantage of the conical shape of cyclodextrins is the possibility of selective face functionalization, allowing the addition of a component that will be active in the kinetic bias, which will improve the ratchet efficiency, thus offering new possibilities in the design of molecular motors.

## Mechanism of Alkyne Hydroarylation Catalyzed by (P,C)-Cyclometalated Au(III) Complexes

Marte Sofie Martinsen Holmsen, Charlie Blons, Abderrahmane Amgoune, Matthieu Regnacq, Denis Lesage, E. Daiann Sosa Carrizo, Pierre Lavedan, Yves Gimbert\*, Karinne Miqueu\*, and Didier Bourissou\* *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 22722.

<https://dx.doi.org/10.1021/jacs.2c10737>

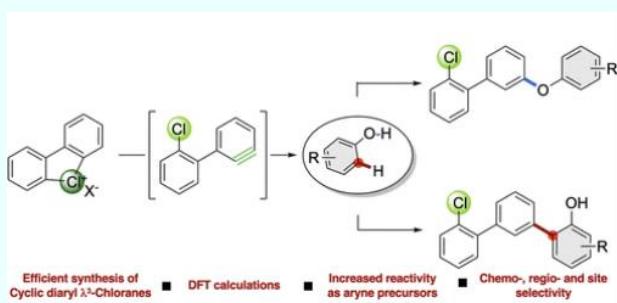


Over the last 5–10 years, gold(III) catalysis has developed rapidly. It often shows complementary if not unique features compared to gold(I) catalysis. While recent work has enabled major synthetic progress in terms of scope and efficiency, very little is yet known about the mechanism of Au(III)-catalyzed transformations and the relevant key intermediates have rarely been authenticated. Here, we report a detailed experimental/computational mechanistic study of the recently reported intermolecular hydroarylation of alkynes catalyzed by (P,C)-cyclometalated Au(III) complexes. The cationic (P,C)Au(OAcF)<sup>+</sup> complex (OAcF = OCOCF<sub>3</sub>) was authenticated by mass spectrometry (MS) in the gas phase and multi-nuclear NMR spectroscopy in solution at low temperatures. According to density functional theory (DFT) calculations, the OAcF moiety is  $\kappa^2$ -coordinated to gold in the ground state, but the corresponding  $\kappa^1$ -forms featuring a vacant coordination site sit only slightly higher in energy. Side-on coordination of the alkyne to Au(III) then promotes nucleophilic addition of the arene. The energy profiles for the reaction between trimethoxybenzene (TMB) and diphenylacetylene (DPA) were computed by DFT. The activation barrier is significantly lower for the outer-sphere pathway than for the alternative inner-sphere mechanism involving C–H activation of the arene followed by migratory insertion. The  $\pi$ -complex of DPA was characterized by MS. An unprecedented  $\sigma$ -arene Au(III) complex with TMB was also authenticated both in the gas phase and in solution. The cationic complexes [(P,C)Au(OAcF)]<sup>+</sup> and [(P,C)Au(OAcF)( $\sigma$ -TMB)]<sup>+</sup> stand as active species and off-cycle resting state during catalysis, respectively. This study provides a rational basis for the further development of Au(III) catalysis based on  $\pi$ -activation.

## Cyclic Diaryl Lambda 3-Chloranes: Reagents and Their C-C and C-O Couplings with Phenols via Aryne Intermediates

Matteo Lanzi, Torben Rogge, Tan Sang Truong, K. N. Houk\*, and Joanna Wencel-Delord\* *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 345.

<https://dx.doi.org/10.1021/jacs.2c10090>



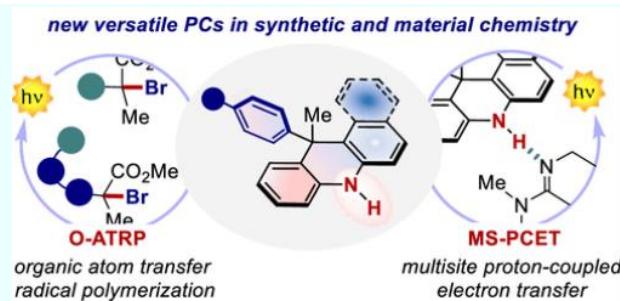
Hypervalent chloranes are a class of rare and poorly explored reagents. Their unique electronic properties confer reactivity that is complementary to that of the common iodanes and emerging bromanes. Highly chemo- and regioselective, metal-free, and mild C–C and C–O couplings are reported here. Experimental and computational mechanistic studies elucidate the unprecedented reactivities and selectivities of these systems and the intermediacy of aryne intermediates. The synthetic potential of these transformations is

further demonstrated via the post-functionalization of C–C and C–O coupling products obtained from reactions of chloranes with phenols under different conditions.

### The Rational Design of Reducing Organophotoredox Catalysts Unlocks Proton-Coupled Electron-Transfer and Atom Transfer Radical Polymerization Mechanisms

Tommaso Bortolato, Gianluca Simionato, Marie Vayer, Cristian Rosso, Lorenzo Paoloni, Edmondo M. Benetti, Andrea Sartorel, David Leboeuf\*, and Luca Dell'Amico\*. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 1835.

<https://dx.doi.org/10.1021/jacs.2c11364>



Photocatalysis has become a prominent tool in the arsenal of organic chemists to develop and (re)imagine transformations. However, only a handful of versatile organic photocatalysts (PCs) are available, hampering the discovery of new reactivities. Here, we report the design and complete physicochemical characterization of 9-aryl dihydroacridines (9ADA) and 12-aryl dihydrobenzoacridines (12ADBA) as strong reducing organic PCs. Punctual structural variations modulate their molecular orbital distributions and unlock locally or charge-transfer (CT) excited states. The PCs presenting a locally excited state showed better performances in photoredox defunctionalization processes (yields up to 92%), whereas the PCs featuring a CT excited state produced promising results in atom transfer radical polymerization under visible light (up to 1.21  $\text{\AA}$ , and 98% I\*). Unlike all the PC classes reported so far, 9ADA and 12ADBA feature a free NH group that enables a catalytic multisite proton-coupled electron transfer (MS-PCET) mechanism. This manifold allows the reduction of redox-inert substrates including aryl, alkyl halides, azides, phosphate and ammonium salts (Ered up to  $-2.83$  vs SCE) under single-photon excitation. We anticipate that these new PCs will open new mechanistic manifolds in the field of photocatalysis by allowing access to previously inaccessible radical intermediates under one-photon excitation.

### Fast and Bioorthogonal Release of Isocyanates in Living Cells from Iminosydnones and Cycloalkynes

Maxime Ribéraud, Karine Porte, Arnaud Chevalier, Léa Madegard, Aurélie Rachet, Agnès Delaunay-Moisan, Florian Vinchon, Pierre Thuéry, Giovanni Chiappetta, Pier Alexandre Champagne, Grégory Pieters, Davide Audisio, and Frédéric Taran\*. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 2219.

<https://dx.doi.org/10.1021/jacs.2c09865>

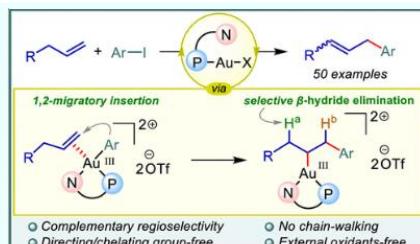


Bioorthogonal click-and-release reactions are powerful tools for chemical biology, allowing, for example, the selective release of drugs in biological media, including inside animals. Here, we developed two new families of iminosydone mesoionic reactants that allow a bioorthogonal release of electrophilic species under physiological conditions. Their synthesis and reactivities as dipoles in cycloaddition reactions with strained alkynes have been studied in detail. Whereas the impact of the pH on the reaction kinetics was demonstrated experimentally, theoretical calculations suggest that the newly designed dipoles display reduced resonance stabilization energies compared to previously described iminosydnones, explaining their higher reactivity. These mesoionic compounds react smoothly with cycloalkynes under physiological, copper-free reaction conditions to form a click pyrazole product together with a released alkyl- or aryl-isocyanate. With rate constants up to 1000 M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>, this click-and-release reaction is among the fastest described to date and represents the first bioorthogonal process allowing the release of isocyanate electrophiles inside living cells, offering interesting perspectives in chemical biology.

### Gold-Catalyzed Heck Reaction

Vivek W. Bhoyare, E. Daann Sosa Carrizo, Chetan C. Chintawar, Vincent Gandon\*, and Nitin T. Patil\*. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 8810.

<https://dx.doi.org/10.1021/jacs.3c02544>

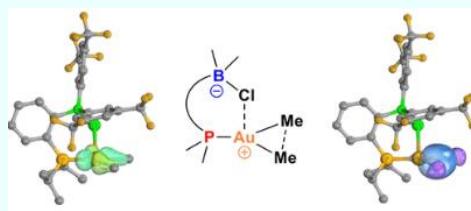


Herein, we report a gold-catalyzed Heck reaction facilitated by the ligand-enabled Au(I)/Au(III) redox catalysis. The elementary organometallic steps such as migratory insertion and  $\beta$ -hydride elimination have been realized in the catalytic fashion for the first time in gold chemistry. The present methodology not only overcomes the limitations of previously known transition metal-catalyzed Heck reactions such as the requirement of specialized substrates and formation of a mixture of regioisomeric products as a result of the undesirable chain-walking process but also offers complementary regioselectivity as compared to other transition metal catalysis.

### Lewis Acid-Assisted C(sp<sub>3</sub>)-C(sp<sub>3</sub>) Reductive Elimination at Gold

Cyril A. Theulier, Yago García-Rodeja, Karinne Miqueu\*, Ghenwa Bouhadir\*, and Didier Bourissou\*. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 10800.

<https://dx.doi.org/10.1021/jacs.3c01974>

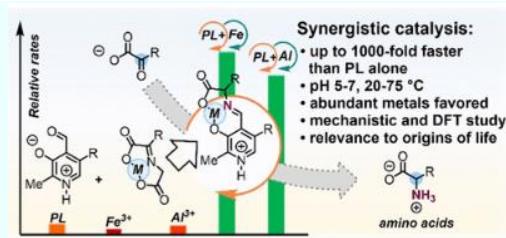


The phosphine-borane iPr<sub>2</sub>P(o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)BF<sub>3</sub>Cl(2) (F<sub>xyl</sub> = 3,5-(F<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) 1-F<sub>xyl</sub> was found to promote the reductive elimination of ethane from [AuMe<sub>2</sub>(μ-Cl)]<sub>2</sub>. Nuclear magnetic resonance monitoring revealed the intermediate formation of the (1-F<sub>xyl</sub>)AuMe<sub>2</sub>Cl complex. Density functional theory calculations identified a zwitterionic path as the lowest energy profile, with an overall activation barrier more than 10 kcal/mol lower than without borane assistance. The Lewis acid moiety first abstracts the chloride to generate a zwitterionic Au(III) complex, which then readily undergoes C(sp<sub>3</sub>)-C(sp<sub>3</sub>) coupling. The chloride is finally transferred back from boron to gold. The electronic features of this Lewis-assisted reductive elimination at gold have been deciphered by intrinsic bond orbital analyses. Sufficient Lewis acidity of boron is required for the ambiphilic ligand to trigger the C(sp<sub>3</sub>)-C(sp<sub>3</sub>) coupling, as shown by complementary studies with two other phosphine-boranes, and the addition of chlorides slows down the reductive elimination of ethane.

### Metal-Pyridoxal Cooperativity in Nonenzymatic Transamination

Quentin Dherbassy\*, Robert J. Mayer, Kamila B. Muchowska, and Joseph Moran\*. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 13357.

<https://dx.doi.org/10.1021/jacs.3c03542>

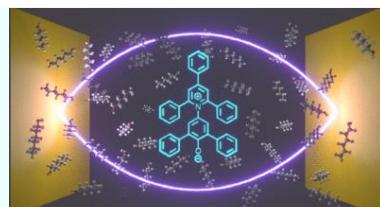


Coenzymes are involved in >= 30% of enzymatic reactions and likely predate enzymes, going back to prebiotic chemistry. However, they are considered poor organocatalysts, and thus their pre-enzymatic function remains unclear. Since metal ions are known to catalyze metabolic reactions in the absence of enzymes, here we explore the influence of metal ions on coenzyme catalysis under conditions relevant to the origin of life (20–75 degrees C, pH 5–7.5). Specifically, Fe or Al, the two most abundant metals in the Earth's crust, were found to exhibit substantial cooperative effects in transamination reactions catalyzed by pyridoxal (PL), a coenzyme scaffold used by roughly 4% of all enzymes. At 75 degrees C and 7.5 mol % loading of PL/metal ion, Fe<sup>3+</sup>-PL was found to be 90-fold faster at catalyzing transamination than PL alone and 174-fold faster than Fe<sup>3+</sup> alone, whereas Al<sup>3+</sup>-PL was 85-fold faster than PL alone and 38-fold faster than Al<sup>3+</sup> alone. Under milder conditions, reactions catalyzed by Al<sup>3+</sup>-PL were >1000 times faster than those catalyzed by PL alone. Pyridoxal phosphate (PLP) exhibited similar behavior to PL. Experimental and theoretical mechanistic studies indicate that the rate-determining step in the PL-metal-catalyzed transamination is different from metal-free and biological PL-based catalysis. Metal coordination to PL lowers the pK<sub>a</sub> of the PL-metal complex by several units and slows the hydrolysis of imine intermediates by up to 259-fold. Coenzymes, specifically pyridoxal derivatives, could have exhibited useful catalytic functions even before enzymes.

### Solvent Polarity under Vibrational Strong Coupling

Cyril Maciej Piejko, Bianca Patrahanu, Kripa Joseph, Cyprien Muller, Eloïse Devaux, Thomas W. Ebbesen\*, and Joseph Moran\*. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 13215.

<https://dx.doi.org/10.1021/jacs.3c002260>

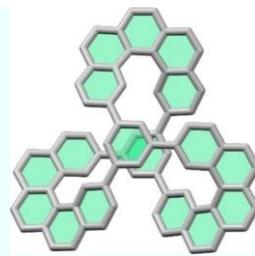


Vibrational strong coupling (VSC) occurs when molecular vibrations hybridize with the modes of an optical cavity, an interaction mediated by vacuum fluctuations. VSC has been shown to influence the rates and selectivity of chemical reactions. However, a clear understanding of the mechanism at play remains elusive. Here, we show that VSC affects the polarity of solvents, which is a parameter well-known to influence reactivity. The strong solvatochromic response of Reichardt's dye (RD) was used to quantify the polarity of a series of alcohols solvents at visible wavelengths. We observed that, by simultaneously coupling the OH and CH vibrational bands of the alcohols, the absorption maximum of Reichardt's dye redshifted by up to similar to 15.1 nm, corresponding to an energy change of 5.1 kJ center dot mol<sup>-1</sup>. With aliphatic alcohols, the magnitude of the absorption change of RD was observed to be related to the length of the alkyl chain, the molecular surface area, and the polarizability, indicating that dispersion forces are impacted by strong coupling. Therefore, we propose that dispersion interactions, which themselves originate from vacuum fluctuations, are impacted under strong coupling and are therefore critical to understanding how VSC influences chemistry.

### A Triply [5]Helicene-Bridged (1,3,5)Cyclophane

Frédéric Aribot, Amélie Merle, Pierre Dechambenoit, Harald Bock, Albert Artigas, Nicolas Vanthuyne, Yannick Carissan, Denis Hagebaum-Reignier, Yoann Coquerel,\* Fabien Durola\* *Angew. Chem. Int. ed.* **2023**, 62, e202304058.

<https://doi.org/10.1002/anie.202304058>

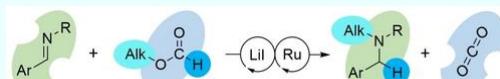


A rigid propeller-shaped conjugated triple macrocycle consisting of two nearly perfectly stacked benzene rings and three linking [5]helicene moieties has been synthesized using a glyoxylic Perkin approach. Analysis of the electron delocalization in this atypical aromatic molecule revealed global aromaticity and a 78  $\pi$ -electron circuit along the edge of its triple loop, to the detriment of the two 6  $\pi$ -electron circuits in the two stacked benzene rings.

### Alkyl Formates as Transfer Hydroalkylation Reagents and Their Use in the Catalytic Conversion of Imines to Alkylamines

Etienne Crochet, Lucile Anthore-Dalion,\* Thibault Cantat\* *Angew. Chem. Int. ed.* **2023**, 62, e202214069.

<https://doi.org/10.1002/anie.202214069>

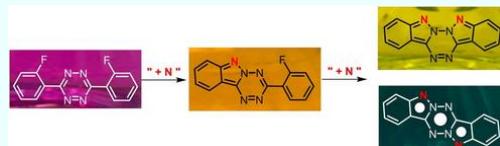


Easily accessible via a simple esterification of alcohols with formic acid, alkyl formates are used as a novel class of transfer hydroalkylation reagents,  $\text{CO}_2$  acting as a traceless linker. As a proof-of-concept, their reactivity in the transfer hydroalkylation of imines is investigated, using a ruthenium-based catalyst and  $\text{Lil}$  as promoter to cleave the C–O  $\sigma$ -bond of the formate scaffold. Providing tertiary amines, the reaction displays a divergent regioselectivity compared to previously reported transfer hydroalkylation strategies.

### Tetrazo[1,2-*b*]indazoles: Straightforward Access to Nitrogen-Rich Polyaromatics from *s*-Tetrazines

Ahmad Daher, Asmae Bousfiha, Iogann Tolbatov, Clève D. Mboyi, Hélène Cattey, Thierry Roisnel, Paul Fleurat-Lessard,\* Muriel Hissler, Jean-Cyrille Hierso, Pierre-Antoine Bouit,\* Julien Roger\* *Angew. Chem. Int. ed.* **2023**, 62, e202300571.

<https://doi.org/10.1002/anie.202300571>



The straightforward access to a new class of aza-polyaromatics is reported. Starting from readily available fluorinated *s*-tetrazine, a cyclization process with azide leads to the formation of an unprecedented tetrazo[1,2-*b*]indazole or a bis-tetrazo[1,2-*b*]indazole (*cis* and *trans* conformers). Based on the new nitrogen core, further N-directed palladium-catalyzed *ortho*-C–H bond functionalization allows the introduction of halides or acetates. The physicochemical properties of these compounds were studied by a joint experimental/theoretical approach. The tetrazo[1,2-*b*]indazoles display solid-state  $\pi$ -stacking, low reduction potential, absorption in the visible range up to the near-infrared, and intense fluorescence, depending on the molecular structure.

### Perfluoroalkyl Selenoxides, Selenones and Selenoximines: General Preparation and Properties

Arnaud de Zordo-Banliat, Kevin Grollier, Dr. Nicolas Vanthuyne, Sébastien Floquet, Thierry Billard, Guillaume Dagoussset, Bruce Pégot,\* Emmanuel Magnier\* *Angew. Chem. Int. ed.* **2023**, 62, e202300951.

<https://doi.org/10.1002/anie.202300951>

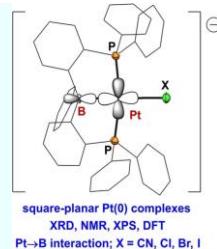


A selective access to perfluoroalkyl selenoxides, via Oxone® as oxidant or to selenones by using a Polyoxometalate-based Ionic Liquid (POM-IL) as a catalyst for the oxidation step is described. The reaction works with various perfluoralkyl chains and substituents with satisfactory to excellent yields. A two-step one-pot reaction from selenocyanates was performed to gain access to perfluoroalkyl selenoxides. The previously unknown perfluoroalkyl selenoximines family was also prepared with good yields. Having unlocked two strategies for the synthesis of fluoroalkylated  $\text{Se}^{\text{IV}}$  and  $\text{Se}^{\text{VI}}$  compounds, we then evaluated the Hansch-Leo lipophilicity parameters of these groups. Finally, asymmetric aryl perfluoroalkyl selenoximines were resolved to determine their absolute configurations.

### Square-Planar Anionic Pt<sup>0</sup> Complexes

Hajime Kameo,\* Yudai Tanaka, Yoshihiro Shimoyama, Daisuke Izumi, Hiroyuki Matsuzaka, Yumiko Nakajima, Pierre Lavedan, Arnaud Le Gac, Didier Bourissou\* *Angew. Chem. Int. ed.* **2023**, 62, e202301509.

<https://doi.org/10.1002/anie.202301509>

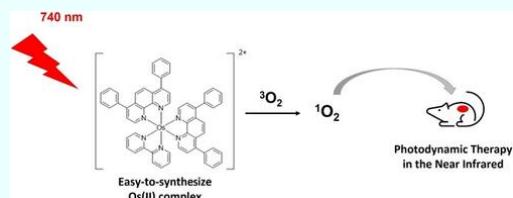


A T-shaped Pt<sup>0</sup> complex with a diphosphine-borane (DPB) ligand was prepared. The Pt→B interaction enhances the electrophilicity of the metal and triggers the addition of Lewis bases to give the corresponding tetracoordinate complexes. For the first time, anionic Pt<sup>0</sup> complexes are isolated and structurally authenticated. X-ray diffraction analyses show the anionic complexes  $[(DPB)PtX]^-$  (X=CN, Cl, Br, I) to be square-planar. The d<sup>10</sup> configuration and Pt<sup>0</sup> oxidation state of the metal were unambiguously established by X-ray photoelectron spectroscopy and DFT calculations. The coordination of Lewis acids as Z-type ligands is a powerful mean to stabilize elusive electron-rich metal complexes and achieve uncommon geometry.

### Structurally Simple Osmium(II) Polypyridyl Complexes as Photosensitizers for Photodynamic Therapy in the Near Infrared

Asma Mani, Tao Feng, Albert Gandioso, Robin Vinck, Anna Notaro, Lisa Gourdon, Pierre Burckel, Bruno Saubaméa, Olivier Blacque, Kevin Cariou, Jamel-Eddine Belgaied, Hui Chao,\* Gilles Gasser\* *Angew. Chem. Int. ed.* **2023**, 62, e202218347.

<https://doi.org/10.1002/anie.202218347>

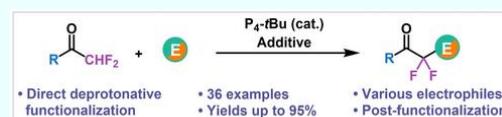


Five osmium(II) polypyridyl complexes of the general formula  $[Os(4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline)_2L]^{2+}$  were synthesized as photosensitizers for photodynamic therapy by varying the nature of the ligand L. Thanks to the pronounced π-extended structure of the ligands and the heavy atom effect provided by the osmium center, these complexes exhibit a high absorption in the near-infrared (NIR) region (up to 740 nm), unlike related ruthenium complexes. This led to a promising phototoxicity in vitro against cancer cells cultured as 2D cell layers but also in multicellular tumor spheroids upon irradiation at 740 nm. The complex  $[Os(4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline)_2(2,2'-bipyridine)]^{2+}$  was found to be the most efficient against various cancer cell lines, with high phototoxicity indexes. Experiments on CT26 tumor-bearing BALB/c mice also indicate that the Os<sup>II</sup> complexes could significantly reduce tumor growth following 740 nm laser irradiation. The high phototoxicity in the biological window of this structurally simple complex makes it a promising photosensitizer for cancer treatment.

### Direct Deprotonative Functionalization of alpha,alpha-Difluoromethyl Ketones using a Catalytic Organosuperbase

Amélia Messara, Armen Panossian, Koichi Mikami, Gilles Hanquet,\* Frédéric R. Leroux\* *Angew. Chem. Int. ed.* **2023**, 62, e202215899.

<https://doi.org/10.1002/anie.202215899>

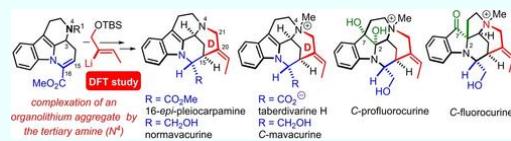


The deprotonative functionalization of α,α-difluoromethyl ketones is described herein. Using a catalytic organosuperbase and a silane additive, the corresponding difluoroenolate could be generated and trapped with aldehydes to deliver various α,α-difluoro-β-hydroxy ketones in high yields. This new strategy tolerates numerous functional groups and represents the access to the difluoroenolate by direct deprotonation of the difluoromethyl unit. The diastereoselective version of the reaction was also investigated with *d.r.* up to 93 : 7. Several transformations were performed to demonstrate the synthetic potential of these α,α-difluoro-β-hydroxy ketones. In addition, this method has been extended to the use of other electrophiles such as imines and chalcogen derivatives, and a difluoromethyl sulfoxide as nucleophile, thus leading to a diversity of difluoromethylene compounds.

## Collective Total Synthesis of Mavacurane Alkaloids through Intermolecular 1,4-Addition of an Organolithium Reagent

Audrey Mauger, Maxime Jarret, Aurélien Tap, Rémi Perrin, Régis Guillot, Cyrille Kouklovsky, Vincent Gandon,\* Guillaume Vincent\* *Angew. Chem. Int. ed.* **2023**, 62, e202302461.

<https://doi.org/10.1002/anie.202302461>

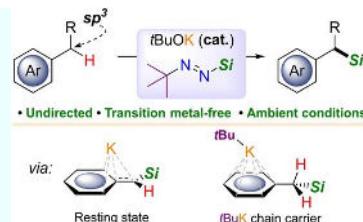


We report a synthetic endeavor towards the highly strained pentacyclic caged framework of the mavacurane alkaloids which culminated with the concise total synthesis of C-fluorocurine, C-profluorocurine, C-mavacurine, normavacurine, 16-epi-pleiocarpamine and taberdavarine H. We designed a strategy involving late-stage construction of the D ring by Michael addition of a vinylic nucleophile to a 2-indoly acrylate moiety. While the intramolecular Michael addition did not succeed, we were able to perform a diastereoselective unusual intermolecular 1,4-addition of a functionalized vinyl lithium reagent to a readily accessible Michael acceptor with the assistance of the piperidine nitrogen atom through the formation of a complex as suggested by DFT computations. Final cyclization was achieved by nucleophilic substitution to form an ammonium intermediate. The first total syntheses of C-profluorocurine and C-fluorocurine were finalized by the dihydroxylation of C-mavacurine and a pinacol rearrangement, respectively.

## Organopotassium-Catalyzed Silylation of Benzylic C(sp<sup>3</sup>)-H Bonds

Baptiste Neil, Lamine Saadi, Louis Fensterbank, Clément Chauvier\* *Angew. Chem. Int. ed.* **2023**, 62, e202306115.

<https://doi.org/10.1002/anie.202306115>

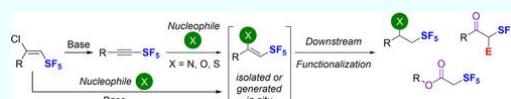


Benzylsilanes have found increasing applications in organic synthesis as bench-stable synthetic intermediates, yet are mostly produced by stoichiometric procedures. Catalytic alternatives based on the atom-economical silylation of benzylic C(sp<sup>3</sup>)-H bonds remain scarcely available as specialized directing groups and catalytic systems are needed to outcompete the kinetically-favored silylation of C(sp<sup>2</sup>)-H bonds. Herein, we describe the first general and catalytic-in-metal undirected silylation of benzylic C(sp<sup>3</sup>)-H bonds under ambient, transition metal-free conditions using stable *tert*-butyl-substituted silyldiazenes (tBu-N=N-SiR<sub>3</sub>) as silicon source. The high activity and selectivity of the catalytic system, exemplified by the preparation of various mono- or *gem*-bis benzyl(di)silanes, originates from the facile generation of organopotassium reagents, including *tert*-butylpotassium.

## Regio- and Stereoselective Hydroelementation of SF<sub>5</sub>-Alkynes and Further Functionalizations.

Lucas Popek, Jorge Juan Cabrera-Trujillo, Vincent Debrauwer, Nicolas Blanchard, Karinne Miqueu, Vincent Bizet\* *Angew. Chem. Int. ed.* **2023**, 62, e202300685.

<https://doi.org/10.1002/anie.202300685>



Herein is described a fully regio- and stereoselective hydroelementation reaction of SF<sub>5</sub>-alkynes with N, O and S-nucleophiles and further functionalization of the corresponding Z-(hetero)vinyl-SF<sub>5</sub> intermediates, a suitable platform to access  $\alpha$ -SF<sub>5</sub> ketones and esters,  $\beta$ -SF<sub>5</sub> amines and alcohols under mild reaction conditions. Experimental and computational comparative studies between SF<sub>5</sub>- and CF<sub>3</sub>-alkynes have been performed to highlight and explain the difference of reactivity and selectivity observed between these two fluorinated motifs.

## Bending Actuation of Hydrogels through Rotation of Light-Driven Molecular Motors

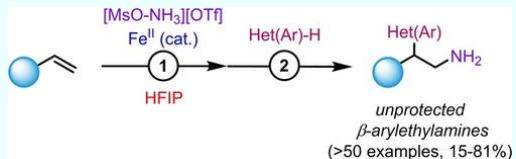
Alexis Perrot, Wen-zhi Wang, Eric Buhler, Emilie Moulin, Nicolas Giuseppone\* *Angew. Chem. Int. ed.* **2023**, *62*, e202300263.  
<https://doi.org/10.1002/anie.202300263>



The unidirectional rotation of chemically crosslinked light-driven molecular motors is shown to progressively shift the swelling equilibrium of hydrogels. The concentration of molecular motors and the initial strand density of the polymer network are key parameters to modulate the macroscopic contraction of the material, and both parameters can be tuned using polymer chains of different molecular weights. These findings led to the design of optimized hydrogels revealing a half-time contraction of approximately 5 min. Furthermore, under inhomogeneous stimulation, the local contraction event was exploited to design useful bending actuators with an energy output 400 times higher than for previously reported self-assembled systems involving rotary motors. In the present configuration, we measure that a single molecular motor can lift up loads of 200 times its own molecular weight.

## Synthesis of Unprotected beta-Arylethyamines by Iron(II)-Catalyzed 1,2-Aminoarylation of Alkenes in Hexafluoroisopropanol

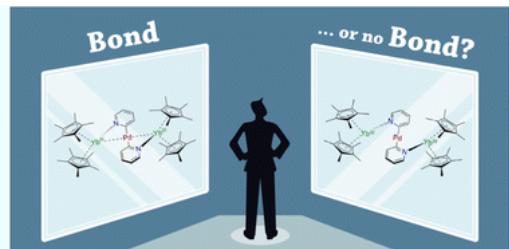
Valentyn Pozhydaiev, Marie Vayer, Claire Fave, Joseph Moran,\* David Lebœuf\* *Angew. Chem. Int. ed.* **2023**, *62*, e202215257.  
<https://doi.org/10.1002/anie.202215257>



$\beta$ -Arylethyamines are prevalent structural motifs in molecules exhibiting biological activity. Here we report a sequential one-pot protocol for the 1,2-aminoarylation of alkenes with hydroxylammonium triflate salts and (hetero)arenes. Unlike existing methods, this reaction provides a direct entry to unprotected  $\beta$ -arylethyamines with remarkable functional group tolerance, allowing key drug-oriented functional groups to be installed in a two-step process. The use of hexafluoroisopropanol as a solvent in combination with an iron(II) catalyst proved essential to reaching high-value nitrogen-containing molecules.

## Structure and bonding patterns in heterometallic organometallics with linear Ln–Pd–Ln motif

Valeriu Cemortan, Thomas Simler, Jules Moutet, Arnaud Jaoul, Carine Clavaguéra\* and Grégory Nocton\* *Chem. Sci.* **2023**, *14*, 2676.  
<https://doi.org/10.1039/D2SC06933D>

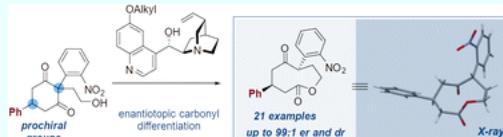


Complexes with short intermetallic distances between transition metal fragments and lanthanide (Ln) fragments are fascinating objects of study, owing to the ambiguity of the nature of the interaction. The addition of the divalent lanthanide fragments  $Cp^*_2Ln(OEt_2)$  ( $Ln = Sm$  or  $Yb$ ) to a Pd(II) complex bearing the deprotonated form of the redox-active, non-symmetrical ligand, 2-pyrimidin-2-yl-1*H*-benzimidazole (Hbimp), leads to two isostructural complexes, of the general formula  $(Cp^*_2Ln)_2[\mu\text{-Pd}(\text{pyridyl})_2]$  ( $Ln = Sm$  (**4**) and  $Yb$  (**5**)). These adducts have interesting features, such as unique linear Ln–Pd–Ln arrangements and short Ln–Pd distances, which deviate from the expected lanthanide contraction. A mixed computational and spectroscopic study into the formation of these adducts gathers important clues as to their formation. At the same time, thorough characterization of these complexes establishes the +3 oxidation state of all the involved Ln centers. Detailed theoretical computations demonstrate that the apparent deviation from lanthanide contraction is not due to any difference in the intermetallic interaction between the Pd and the Ln, but that the fragments are joined together by electrostatic interactions and dispersive forces. This conclusion contrasts with the findings about a third complex,  $Cp^*_2Yb(\mu\text{-Me})_2\text{Pd}Cp^*$  (**6**), formed during the reaction, which also possesses a short Yb–Pd distance. Studies at the CASSCF level of theory on this complex show several orbitals containing significant interactions between the 4f and 4d manifolds of the metals. This demonstrates the need for methodical and careful analyses in gauging the intermetallic interaction and the inadequacy of empirical metrics in describing such phenomena.

## Organocatalyzed enantio- and diastereoselective isomerization of prochiral 1,3-cyclohexanediones into nonalactones bearing distant stereocenters

Antoine d'Aleman, Oscar Gayraud, Catherine Fressigné, Emilie Petit, Laetitia Bailly, Jacques Maddaluno and Michaël De Paolis\* *Chem. Sci.* **2023**, *14*, 2107.

<https://doi.org/10.1039/D2SC06842G>

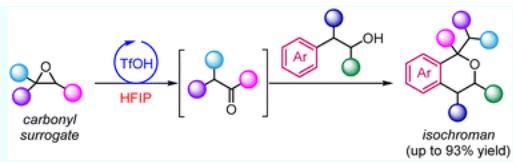


The lactonization of 2-(2-nitrophenyl)-1,3-cyclohexanediones containing an alcohol side chain and up to three distant prochiral elements is reported by isomerization under the mediation of simple organocatalysts such as quinidine. Through a process of ring expansion, strained nonalactones and decalactone are produced with up to three stereocenters in high er and dr (up to 99 : 1). Distant groups, including alkyl, aryl, carboxylate and carboxamide moieties, were examined.

## Synthesis of functionalised isochromans: epoxides as aldehyde surrogates in hexafluoroisopropanol

Cyprien Muller, Filip Horký, Marie Vayer, Andrei Golushko, David Lebœuf\* and Joseph Moran\* *Chem. Sci.* **2023**, *14*, 2983.

<https://doi.org/10.1039/D2SC06692K>

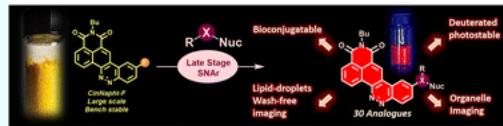


The oxa-Pictet–Spengler reaction is arguably the most straightforward and modular way to construct the privileged isochroman motif, but its scope is largely limited to benzaldehyde derivatives and to electron-rich  $\beta$ -phenylethanols that lack substitution along the aliphatic chain. Here we describe a variant of this reaction starting from an epoxide, rather than an aldehyde, that greatly expands the scope and rate of the reaction (<1 h, 20 °C). Besides facilitating the initial Meinwald rearrangement, the use of hexafluoroisopropanol (HFIP) as a solvent expands the electrophile scope to include partners equivalent to ketones, aliphatic aldehydes, and phenylacetyl aldehydes, and the nucleophile scope to include modestly electronically deactivated and highly substituted  $\beta$ -phenylethanols. The products could be easily further derivatised in the same pot by subsequent ring-opening, reductions, and intra- and intermolecular Friedel–Crafts reactions, also in HFIP. Finally, owing to the high pharmacological relevance of the isochroman motif, the synthesis of drug analogues was demonstrated.

## Unprecedented perspectives on the application of CinNapht fluorophores provided by a "late-stage" functionalization strategy

Eléonore Tacke, Minh-Duc Hoang, Kevin Tatoueix, Benoît Keromnes, Elsa Van Eslande, Philippe Durand, Gregory Pieters and Arnaud Chevalier\* *Chem. Sci.* **2023**, *14*, 6000.

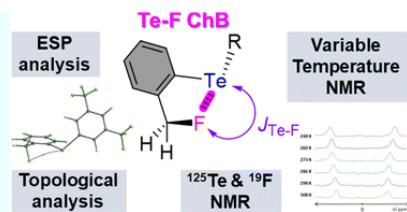
<https://doi.org/10.1039/D3SC01365K>



A simple and easy-to-implement process based on a nucleophilic aromatic substitution reaction with a wide variety of nucleophiles on a fluorinated CinNapht is described. This process has the key advantage of introducing multiple functionalities at a very late stage, thus providing access to new applications including the synthesis of photostable and bioconjugatable large Stokes shift red emitting dyes and selective organelle imaging agents, as well as AIEE-based wash-free lipid droplet imaging in live cells with high signal-to-noise ratio. The synthesis of bench-stable CinNapht-F has been optimized and can be reproduced on a large scale, making it an easy-to-store starting material that can be used at will to prepare new molecular imaging tools.

## Evidence for and evaluation of fluorine–tellurium chalcogen bonding

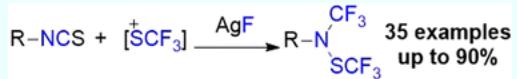
Robin Weiss, Emmanuel Aubert, Loïc Groslambert, Patrick Pale\* and Victor Mamane\* *Chem. Sci.* **2023**, *14*, 7221.  
<https://doi.org/10.1039/D3SC00849E>



In the field of noncovalent interactions, chalcogen bonding (ChB) involving the tellurium atom is currently attracting much attention in supramolecular chemistry and in catalysis. However, as a prerequisite for its application, the ChB should be studied in solution to assess its formation and, if possible, to evaluate its strength. In this context, new tellurium derivatives bearing  $\text{CH}_2\text{F}$  and  $\text{CF}_3$  groups were designed to exhibit  $\text{Te}\cdots\text{F}$  ChB and were synthesized in good to high yields. In both types of compounds,  $\text{Te}\cdots\text{F}$  interactions were characterized in solution by combining  $^{19}\text{F}$ ,  $^{125}\text{Te}$  and HOESY NMR techniques. These  $\text{Te}\cdots\text{F}$  ChBs were shown to contribute to the overall  $J_{\text{Te}-\text{F}}$  coupling constants (94–170 Hz) measured in the  $\text{CH}_2\text{F}$ - and  $\text{CF}_3$ -based tellurium derivatives. Finally, a variable temperature NMR study allowed us to approximate the energy of the  $\text{Te}\cdots\text{F}$  ChB, from 3  $\text{kJ mol}^{-1}$  for the compounds with weak Te  $\sigma$ -holes to 11  $\text{kJ mol}^{-1}$  for Te  $\sigma$ -holes activated by the presence of strong electron withdrawing substituents.

## Novel $N(\text{SCF}_3)(\text{CF}_3)$ -amines: synthesis, scalability and stability

Yi Yang, Nathalie Saffon-Merceron, Julien C. Vantourout and Anis Tlili\* *Chem. Sci.* **2023**, *14*, 3893.  
<https://doi.org/10.1039/D2SC06542H>



- New motif - 2 sets of conditions - Scalable

We disclosed herein a straightforward strategy for the synthesis of unprecedented  $N$ -(trifluoromethylthio),  $N$ -(trifluoromethyl) amines using a combination of isothiocyanates with a fluoride source and an electrophilic trifluoromethylthiolation reagent. More interestingly, the scalability of the methodology has been demonstrated and the stability of the new motif has been studied.