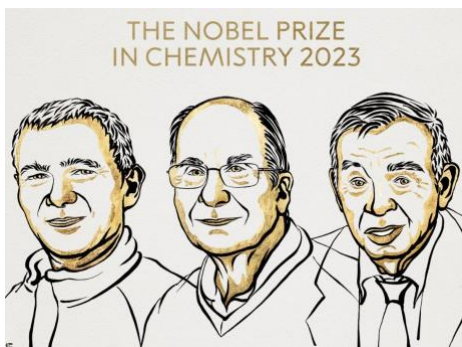


SOMMAIRE

- Le mot du président 1
- Actualités récentes 2
- À vos agendas 3
- Un point sur... 4
- À la rencontre de... 5
- Notre sélection d'articles 6



NOBELPRICE.ORG

LE MOT DU PRÉSIDENT

Cher.ère.s sociétaires,

Notre bureau est très heureux de vous proposer déjà le troisième numéro de notre gazette semestrielle, *La SupInfo*.

Ce numéro est l'occasion de revenir sur la 2^{ème} édition des Journées de Chimie Supramoléculaire (JCS 2023) qui s'est tenue en Juin dernier à Montpellier. Cette très belle édition a été une occasion unique non seulement pour notre communauté de se retrouver, mais également pour les plus jeunes de présenter leurs travaux remarquables. Je peux déjà vous dire ici en exclusivité que la prochaine édition des JCS se tiendra à Strasbourg en 2025 !

En attendant, nous espérons vous voir nombreux à Paris du 15 au 17 mai 2024 pour Supr@Paris. Notre congrès international, caractérisé par un programme couvrant l'ensemble des domaines de la chimie supramoléculaire, offre la participation de conférencier.ère.s de renom tels que Hanadi Sleiman, Dean Toste, Luisa de Cola ou encore Paolo Samori.

Vous retrouverez aussi ici deux nouvelles rubriques initiés dans le dernier numéro de *La SupInfo*: « Un point sur... » qui propose aujourd'hui la présentation du concept d'induction de chiralité par effet « Sergents-et-Soldats », et « À la rencontre de... » qui propose de connaître un peu mieux Jeanne Crassous, médaille d'argent du CNRS en 2023.

Finalement, ne manquez pas « Notre sélection d'articles » publiés au cours des 6 derniers mois par nos sociétaires.

Au nom des membres du bureau de SupraSCF, je vous souhaite une bonne lecture.

Bien cordialement,

Laurent Vial, Président du Groupe Supr@SCF



ACTUALITÉS RÉCENTES

Les Journées de Chimie Supramoléculaire 2023

Organisée par le groupe thématique de chimie supramoléculaire de la Société Chimique de France, la seconde édition des Journées de chimie supramoléculaire (JCS 2023) s'est tenue les 1er et 2 juin 2023 à l'ENSC Montpellier. Cet événement a réuni plus de soixante participants venus de toute la France qui ont eu le plaisir d'assister à quatre conférences plénières, vingt et une communications orales, et à une session de dix-huit présentations par posters qui ont donné une très grande part aux interventions de jeunes chercheurs doctorant(e)s et postdoctorant(e)s. Quatre prix de communication sponsorisés par Chemistry Europe/EurJOC ont été remis à Laora Boulo (IPCM, Paris) et José García Coll (IBMM, Montpellier) pour les meilleures communications orales, et à Soussana Azar (MOLTECH-Anjou, Angers) et David Delleme (Laboratoire de Chimie des matériaux nouveaux, CMN, UMONS, Belgique) pour les meilleurs présentations posters. Les conférences plénières ont été données par Anne-Marie Caminade (LCC, CNRS, Toulouse) et Thomas Hermans (Université de Strasbourg) qui se sont vu décerner respectivement les prix André Collet et Christiane Dietrich-Buchecker. Mihail D. Barboiu (IEM, CNRS, Université de Montpellier) a montré la contribution de la chimie montpelliéraine à la discipline. Enfin, l'apothéose du congrès a été l'intervention de Jean-Marie Lehn (Université de Strasbourg), prix Nobel de chimie 1987, qui nous a fait l'honneur de sa visite et qui a donné une magnifique conférence de clôture intitulée « Adaptive chemistry: if order can be, order will be! ».

Cet événement a été une magnifique occasion pour la communauté française des chimistes supramoléculaires de se retrouver, de partager ses résultats dans une atmosphère stimulante et conviviale, et d'imaginer le futur de cette discipline qui est née en France et dont la contribution a déjà été reconnue par deux prix Nobel de chimie – Jean-Marie Lehn (1987) et Jean-Pierre Sauvage (2016). Le dynamisme de la jeune génération laisse entrevoir de magnifiques perspectives futures. Nous vous donnons rendez-vous en 2024 à Paris pour le prochain congrès Supr@Paris.

Ce texte écrit par Sébastien Ulrich et Damien Bourgeois fait partie d'un retour détaillé sur ces JCS 2023 que vous pouvez retrouver dans le numéro de septembre de l'actualité chimique ([lien](#))



Remise de la médaille du Prix André Collet 2022 à Anne-Marie Caminade (à gauche) et de la médaille du prix Christiane Dietrich-Buchecker 2022 à Thomas Hermans (à droite) aux JCS 2023 à Montpellier.

À VOS AGENDAS

Supr@Paris 2024

Supr@Paris est le troisième congrès d'une série qui a débuté à Lyon en 2018, puis est passée à Strasbourg en 2021. Cet événement se tiendra à Sorbonne Université, au cœur de Paris, du 15 au 17 mai 2024. Nous aurons 4 conférences plénières, 10 conférences principales, 23 communications orales et 20 communications courtes ainsi que de nombreux posters pour donner l'opportunité à un maximum de personnes à différents stades de leur carrière de présenter leur science.

Nous avons construit un programme qui englobe les différents domaines de la chimie supramoléculaire : catalyse, machines, assemblages, surfaces, nanotechnologie, molécules entrelacées, polymères... Tout le monde devrait y trouver son compte !

Les inscriptions sont ouvertes @ <https://supraparis2024.sciencesconf.org>

Nous vous attendons à Paris !!!!

Matthieu Sollogoub
Président du comité d'organisation de Supr@Paris 2024



UN POINT SUR...L'INDUCTION DE CHIRALITE PAR EFFET « SERGENTS-ET-SOLDATS »

La chiralité ne s'exprime pas seulement au niveau moléculaire, elle est présente à toutes les échelles : dans les particules (« spin », radiations), les atomes, mais également à plus grande échelle au niveau macroscopique dans les macromolécules, les systèmes vivants, les objets, et même dans la forme particulière des galaxies spirales. Contrôler la chiralité au niveau moléculaire, par exemple dans la construction de principes actifs, est le terrain de jeu des chimistes de synthèse qui ont élaboré un grand nombre de stratégies pour obtenir des produits optiquement purs, notamment via des méthodes de catalyse asymétrique. En chimie supramoléculaire, l'association de constituants complémentaires va générer une supramolécule qui peut posséder une conformation chirale qui lui est propre. On parlera alors de chiralité supramoléculaire. Cette chiralité est inhéremment réversible, elle n'existe que lorsque l'objet supramoléculaire est assemblé et « disparaît » lorsque ses constituants sont dissociés. Elle dépend donc de la force d'association entre les constituants, c.-à-d. des conditions expérimentales (température, concentration, etc...). L'association de deux brins d'ADN sous forme d'une double hélice est un exemple typique d'assemblage supramoléculaire chirale, pour lequel la chiralité ponctuelle présente dans les sucres est transférée à l'échelle supramoléculaire par l'obtention d'une double hélice droite (pour l'ADN B le plus courant). Il est néanmoins remarquable que les duplex formés par l'ADN Z, une forme plus rare d'ADN, adoptent une double hélice gauche, bien que possédant la même chiralité au niveau des sucres. Clairement, la nature chimique des bases et la conformation adoptée par l'enchaînement de ces bases dans les brins d'ADN Z ont une influence plus importante pour dicter le sens de rotation de la double hélice que la chiralité des sucres. Contrôler la chiralité des objets supramoléculaires est donc un enjeu majeur qui nécessite une bonne connaissance de la structure de l'assemblage ainsi que l'utilisation de stratégies robustes permettant la formation d'objets supramoléculaires homochiraux c.-à-d. optiquement purs.

L'hélicité, une forme spéciale de chiralité planaire, est la forme la plus courante de chiralité exprimée à l'échelle supramoléculaire. Celle-ci est due à l'arrangement spatial des constituants assemblés via des interactions non covalentes autour d'un axe, cet arrangement n'étant pas superposable à son image. La chiralité hélicoïdale est caractérisée par spectroscopie chiroptique et peut dans certains cas être observée par microscopie électronique. La méthode la plus logique pour contrôler l'hélicité d'un assemblage supramoléculaire, c.-à-d. son sens de rotation et sa pureté optique, consiste à utiliser des composants eux-mêmes énantio-purs (comme dans le cas de l'ADN mentionné ci-dessus). Cependant, cette approche a des limitations notamment en termes de coût de synthèse. Une approche plus élégante pour contrôler l'hélicité des macromolécules a été découverte par l'équipe de Mark Green en 1989 : ces chercheurs ont démontré qu'une petite quantité de monomères chiraux (de l'ordre de quelques %) était suffisante pour obtenir une seule hélicité dans des macromolécules pourtant majoritairement constituées de monomères achiraux !¹ Ceci est rendu possible par la capacité des monomères énantio-purs, appelés « sergents », à imposer leur conformation au sein du polymère à un grand nombre de monomères achiraux, appelés « soldats ». Cet effet « sergents-et-soldats » a depuis été observé pour un grand nombre d'objets supra(macro)moléculaires adoptant une conformation hélicoïdale, il est particulièrement fort dans les polymères supramoléculaires longs et dynamiques. Des exemples récents montrent que la quantité de « sergents » permettant d'obtenir un polymère supramoléculaire homochiral peut être abaissée au dixième de pourcent, en jouant notamment sur la nature des monomères mis en jeu.²

Cette appellation de « sergents-et-soldats » peut prêter à sourire dans le contexte des sciences moléculaires. Elle a néanmoins un avantage indéniable : elle permet à l'ensemble de la communauté de s'entendre pour un effet qui peut être observé pour un grand nombre de molécules différentes. Elle permet surtout d'éviter le terme « amplification de chiralité », à la fois vague et inapproprié (la chiralité est structurelle, elle ne peut pas être augmentée, réduite...), ainsi que d'autres termes dérivés tout aussi confus. L'effet « sergents-et-soldats » a permis de mettre au point des matériaux émetteurs de lumière polarisée circulairement,³ des polymères servant de « filtres de spin »,⁴ ainsi des catalyseurs asymétriques opérant avec une quantité faible d'inducteurs chiraux.⁵ Des applications futures dans le contexte des matériaux chiraux sont attendues.

Cet article a été rédigé par **Matthieu Raynal**, chargé de recherches au CNRS à Sorbonne Université, Paris

matthieu.raynal@sorbonne-universite.fr

¹ M.M. Green, M. P. Reidy, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 6452-6454.

² (a) T. Kim, T. Mori, T. Aida, D. Miyajima, *Chem. Sci.*, **2016**, *7*, 6689-6694. (b) Y. Li, A. Hammoud, L. Bouteiller, M. Raynal, *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, *142*, 5676-5688.

³ L. Ji, Y. Sang, G. Ouyang, D. Yang, P. Duan, Y. Jiang, M. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 844-848.

⁴ W. Mtangi, F. Tassinari, K. Vankayala, A. Vargas Jentzsch, B. Adelizzi, A. R. A. Palmans, C. Fontanesi, E. W. Meijer, R. Naaman, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *139*, 2794-2798.

⁵ (a) M. Raynal, L. Bouteiller, « Polymères Supramoléculaires et Catalyse Asymétrique », *L'Actualité Chimique*, **2018**, N°430-431, 37-41. (b) Y. Li, L. Bouteiller, M. Raynal, *ChemCatChem*, **2019**, *11*, 5212-5226.

À LA RENCONTRE DE...JEANNE CRASSOUS

Carrière:

2005- Chargée puis directrice de recherche CNRS, ISC Rennes
1998-05 Chargée de recherche CNRS, Laboratoire de Chimie de l'ENS Lyon
1997-98 Post-doctorante, Laboratoire du Pr. François DIEDERICH, ETH Zürich, Suisse
1996-97. Enseignante en Classes Préparatoires BCPST 2, Clermont-Ferrand

Formation:

1993-96 Doctorat de Chimie Organique, Laboratoire du Pr. André COLLET, ENS LYON
1992-93 DEA de Chimie Organique Fine, Université Lyon I
1991-92 Agrégation de Sciences Physiques (option Chimie)
1989-93 Élève de l'E.N.S. Lyon



L'aspect principal de ma personnalité est le calme, l'attention et la persévérance. J'ajouterai la timidité, que je réussis à dépasser grâce à mon activité scientifique, un terrain idéal pour m'exprimer et faire des rencontres riches et variées.

En regardant ma carrière, je m'étonne du chemin parcouru et de la reconnaissance dont je bénéficie...

À mes heures perdues, je cuisine, lis des romans, fais du shopping, me promène, vaque à mes occupations de mère de famille. Une vie très terre à terre pour contrebalancer le travail cérébral d'une scientifique !

Les jeunes devraient s'intéresser à la chimie supramoléculaire car elle représente le champ des possibles notamment grâce à son caractère pluridisciplinaire; elle ouvre des horizons et champs d'applications variés et en même temps permet de mieux appréhender les fonctions fondamentales qui régissent le vivant.

Ma réaction préférée est la photocyclisation oxydante car elle m'a permis de développer la chimie des hélicènes et a changé le cours de ma carrière scientifique.

La chose la plus importante que j'ai apprise de mes étudiants est l'écoute et la bienveillance.

Si je n'avais pas fait carrière dans la chimie, je serais certainement professeure de mathématiques. Les sciences toujours les sciences...

Mes molécules préférées sont bien évidemment les molécules chirales, quelles qu'elles soient !

Ma cuisine préférée est, de par mes origines, la cuisine italienne bien sûr !

Intérêts de recherche : Chiralité fondamentale et appliquée

Matériaux moléculaires chiraux. Chiralité supramoléculaire. Hélicènes hétéroatomiques et organométalliques. Complexes métalliques pour l'observation de la violation de la parité. Spectroscopies chiroptiques (dichroïsme circulaire électronique et vibrationnel, luminescence polarisée circulairement). Optoélectronique et spintronique.

Quelques prix et distinctions : Membre distinguée de la Société Chimique de France catégorie juniors (première promotion, 2013), Prix de la Division de Chimie Organique de la SCF (2020), Membre élue de l'Académie Européenne des Sciences (2021-), Éluée Chemistry Europe Fellow (Classe de 2020/2021), Médaille d'Argent du CNRS (2023) – Talent du CNRS.

Cinq références significatives :

R. Rodríguez, C. Naranjo, A. Kumar, P. Matozzo, T.-K. Das, Q. Zhu, N. Vanthuyne, R. Gómez, R. Naaman, L. Sánchez, J. Crassous. Mutual Monomer Orientation to Bias the Supramolecular Polymerization of [6]Helicenes and the Resulting Circularly Polarized Light and Spin Filtering Properties. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 7709.

E. S. Gauthier, L. Abella, N. Hellou, B. Darquié, E. Caytan, T. Roisnel, N. Vanthuyne, L. Favereau, M. Srebro-Hooper, J. A. G. Williams, J. Autschbach, J. Crassous. Long-lived circularly-polarized phosphorescence in helicene-NHC-rhenium(I) complexes: the influence of helicene, halogen and stereochemistry on emission properties. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 8394.

K. Dhbaibi, L. Favereau, J. Crassous. Enantioenriched helicenes and helicoids containing main-group elements (B,Si,N,P). *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 8846.

C. Shen, G. Loas, M. Srebro-Hooper, N. Vanthuyne, L. Toupet, O. Cador, F. Paul, J. T. López Navarrete, F. J. Ramírez, B. Nieto-Ortega, J. Casado, J. Autschbach, M. Vallet, J. Crassous, Iron-alkynyl-helicenes: redox-triggered chiroptical tuning in the vibrational and telecommunication domain. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 8062.

A. Collet, J. Crassous, J.-P. Dutasta, L. Guy. Molécules Chirales : Stéréochimie et Propriétés. EDP Sciences, **2006**.

NOTRE SÉLECTION D'ARTICLES

Le bureau du Groupe SupraSCF met en avant chaque semestre une sélection d'articles dont les auteurs sont membres de notre groupe thématique.

Vous trouverez ici un choix d'articles publiés sur la période Avril. 2023 - Septembre 2023 dans les journaux suivants :

- *J. Am. Chem. Soc.*
- *Nat. Chem.*
- *Chem. Sci.*
- *Angew. Chem. Int. Ed.*
- *Chem. Comm.*
- *Chem. Eur. J.*

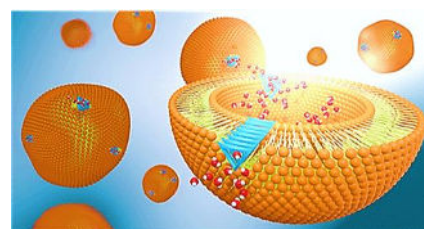
Cette sélection est évidemment subjective. N'hésitez pas à nous soumettre des propositions de travaux à mettre en avant.

Selective Water Pore Recognition and Transport through Self-Assembled Alkyl-Ureido-Trianglamine Artificial Water Channels

I. M. Andrei, A. Chaix, B. T. Benkhaled, R. Dupuis, C. Gomri, E. Petit, M. Polentarutti, A. van der Lee, M. Semsarilar, M. Barboiu

J. Am. Chem. Soc. **2023**, *145*, 21213-21221

DOI: [10.1021/jacs.3c02815](https://doi.org/10.1021/jacs.3c02815)



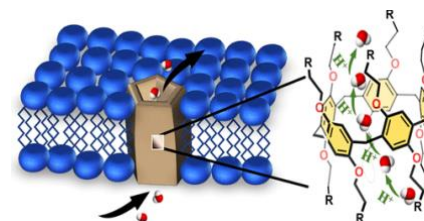
Abstract: In nature, aquaporins (AQPs) are proteins known for fast water transport through the membrane of living cells. Artificial water channels (AWCs) synthetic counterparts with intrinsic water permeability have been developed with the hope of mimicking the performances and the natural functions of AQPs. Highly selective AWCs are needed, and the design of selectivity filters for water is of tremendous importance. Herein, we report the use of self-assembled trianglamine macrocycles acting as AWCs in lipid bilayer membranes that are able to transport water with steric restriction along biomimetic H-bonding-decorated pores conferring selective binding filters for water. Trianglamine [(±)Δ], (mixture of diastereoisomers) and (R,R)₃Δ and (S,S)₃Δ, trianglamine hydrochloride (Δ.HCl), and alkyl-ureido trianglamines (*n* = 4, 6, 8, and 12) [(±)ΔC4, (±)ΔC8, (±)ΔC6, and (±)ΔC12] were synthesized for the studies presented here. The single-crystal X-ray structures confirmed that trianglamines form a tubular superstructure in the solid state. The water translocation is controlled via successive selective H-bonding pores (a diameter of 3 Å) and highly permeable hydrophobic vestibules (a diameter of 5 Å). The self-assembled alkyl-ureido-trianglamines achieve a single-channel permeability of 10⁸ water molecules/second/channel, which is within 1 order of magnitude lower than AQPs with good ability to sterically reject ions and preventing the proton transport. Trianglamines present potential for engineering membranes for water purification and separation technologies.

Proton- versus Cation-Selective Transport of Saccharide Rim-Appended Pillar[5]arene Artificial Water Channels

I. M. Andrei, W. Z. Chen, M. Baaden, S. P. Vincent, M. Barboiu

J. Am. Chem. Soc. **2023**, *145*, 21904-21914

DOI: [10.1021/jacs.3c06335](https://doi.org/10.1021/jacs.3c06335)



Abstract: Transport of water across cell membranes is a fundamental process for important biological functions. Herein, we focused our research on a new type of symmetrical saccharide rim-functionalized pillar[5]arene (PA-S) artificial water channels with variable pore structures. To point out the versatility of PA-S channels, we systematically varied the nature of anchoring/gate keepers d-mannoside, d-mannuronic acid, or sialic acid H-bonding groups on lateral pillar[5]arene (PA) arms, known as good membrane adhesives, to best describe the influence of the chemical structure on their transport activity. The control of hydrophobic membrane binding–hydrophilic water binding balance is an important feature influencing the channels' structuration and efficiency for a proper insertion into bilayer membranes. The glycosylated PA channels' transport performances were assessed in lipid bilayer membranes, and the channels were able to transport water at high rates (~10⁶–10⁷ waters/s/channel within 1 order of magnitude as for aquaporins), serving as selective proton railways with total Na⁺ and K⁺ rejection. Molecular simulation substantiates the idea that the PAs can generate supramolecular pores, featuring hydrophilic carbohydrate gate-keepers that serve as water–sponge relays at the channel entrance, effectively absorbing and redirecting water within the channel. The present channels may be regarded as a rare biomimetic example of artificial channels presenting proton vs cation transport selectivity performances.

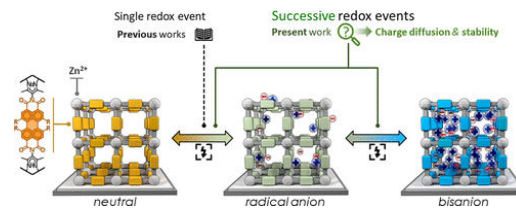
Exploring the Impact of Successive Redox Events in Thin Films of Metal-Organic Frameworks: An Absorptiometric Approach

V. Monnier, F. Odobel, S. Diring

J. Am. Chem. Soc. **2023**, *145*, 19232-19242

DOI: [10.1021/jacs.3c04114](https://doi.org/10.1021/jacs.3c04114)

Abstract: Metal-organic frameworks (MOFs) featuring redox activity are highly appealing for electrocatalytic or charge accumulation applications. An important aspect in this field is the ability to address as many redox centers as possible in the material by an efficient diffusion of charges. Herein, we investigate for the first time the charge diffusion processes occurring upon two sequential one-electron reductions in an MOF thin film. Two pyrazolate-zinc(II)-based MOFs including highly electro-deficient perylene diimide (PDI) ligands were grown on conducting substrates, affording thin films with double *n*-type electrochromic properties as characterized by spectroelectrochemical analysis. In depth electrochemical and chronoabsorptometric investigations were carried out to probe the charge diffusion in the MOF layers and highlighted significant differences in terms of diffusion kinetics and material stability between the first and second successive reduction of the redox-active PDI linkers. Our results show that MOFs based on multiredox centers are more sensitive to encumbrance-related issues than their monoredox analogues in the context of electrochemical applications, an observation that further underlines the fundamental aspect of careful pore dimensions toward efficient and fast ion diffusion.



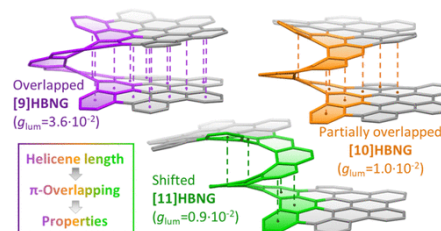
Helical Bilayer Nanographenes: Impact of the Helicene Length on the Structural, Electrochemical, Photophysical, and Chiroptical Properties

P. Izquierdo-García, J. M. Fernández-García, S. M. Rivero, M. Sámal, J. Rybáček, L. Bednářová, S. Ramírez-Barroso, F. J. Ramírez, R. Rodríguez, J. Perles, D. García-Fresnadillo, J. Crassous, J. Casado, I. G. Stará, N. Martín

J. Am. Chem. Soc. **2023**, *145*, 11599-11610

DOI: [10.1021/jacs.3c01088](https://doi.org/10.1021/jacs.3c01088)

Abstract: Helical bilayer nanographenes (HBNGs) are chiral π -extended aromatic compounds consisting of two π - π stacked hexabenzocoronenes (HBCs) joined by a helicene, thus resembling van der Waals layered 2D materials. Herein, we compare [9]HBNG, [10]HBNG, and [11]HBNG helical bilayers endowed with [9], [10], and [11]helicenes embedded in their structure, respectively. Interestingly, the helicene length defines the overlapping degree between the two HBCs (number of benzene rings involved in π - π interactions between the two layers), being 26, 14, and 10 benzene rings, respectively, according to the X-ray analysis. Unexpectedly, the electrochemical study shows that the lesser π -extended system [9]HBNG shows the strongest electron donor character, in part by interlayer exchange resonance, and more red-shifted values of emission. Furthermore, [9]HBNG also shows exceptional chiroptical properties with the biggest values of g_{abs} and g_{lum} (3.6×10^{-2}) when compared to [10]HBNG and [11]HBNG owing to the fine alignment in the configuration of [9]HBNG between its electric and magnetic dipole transition moments. Furthermore, spectroelectrochemical studies as well as the fluorescence spectroscopy support the aforementioned experimental findings, thus confirming the strong impact of the helicene length on the properties of this new family of bilayer nanographenes.



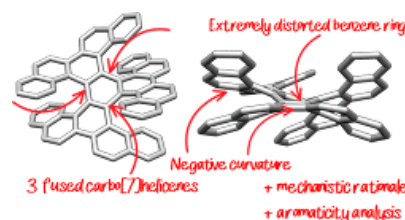
Overcrowded Triply Fused Carbo[7]helicene

A. Artigas, F. Rigoulet, M. Giorgi, D. Hagebaum-Reignier, Y. Carissan, Y. Coquerel

J. Am. Chem. Soc. **2023**, *145*, 15084-15087

DOI: [10.1021/jacs.3c05415](https://doi.org/10.1021/jacs.3c05415)

Abstract: This paper presents the synthesis and comprehensive analysis of a highly contorted and doubly negatively curved multihelicene compound, composed of three carbo[7]helicene units fused within a central six-membered ring. The synthesis of this compound involved a [2 + 2 + 2] cycloaddition reaction of 13,14-picyne, employing a Ni(0) catalyst, which exhibited superior performance compared to conventional Pd(0) catalysts. The evaluation of aromaticity in this triple carbo[7]helicene, utilizing magnetic and electronic criteria, led to noteworthy insights challenging the limitations of Clar's model of aromaticity.



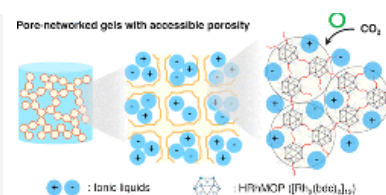
Pore-Networked Gels: Permanently Porous Ionic Liquid Gels with Linked Metal-Organic Polyhedra Networks

Z. Wang, A. Ozcan, G. A. Craig, F. Haase, T. Aoyama, D. Poloneeva, K. Horio, M. Higuchi, M.-S. Yao, C. M. Doherty, G. Maurin, K. Urayama, A. Bavykina, S. Horike, J. Gascon, R. Semino, S. Furukawa

J. Am. Chem. Soc. **2023**, *145*, 14456-14465

DOI: [10.1021/jacs.3c03778](https://doi.org/10.1021/jacs.3c03778)

Abstract: Pore-networked gels with accessible porosity



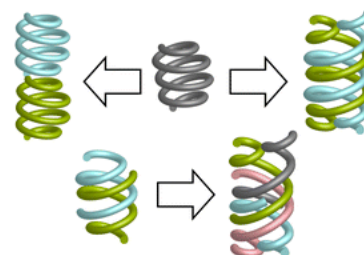
Abstract: Porous liquids (PLs) are attractive materials because of their capability to combine the intrinsic porosity of microporous solids and the processability of liquids. Most of the studies focus on the synthesis of PLs with not only high porosity but also low viscosity by considering their transportation in industrial plants. However, a gap exists between PLs and solid adsorbents for some practical cases, where the liquid characteristics and mechanical stability without leakage are simultaneously required. Here, we fill in this gap by demonstrating a new concept of pore-networked gels, in which the solvent phase is trapped by molecular networks with accessible porosity. To achieve this, we fabricate a linked metal-organic polyhedra (MOPs) gel, followed by exchanging the solvent phase with a bulky liquid such as ionic liquids (ILs); the dimethylformamide solvent trapped inside the as-synthesized gel is replaced by the target IL, 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, which in turn cannot enter MOP pores due to their larger molecular size. The remaining volatile solvents in the MOP cavities can then be removed by thermal activation, endowing the obtained IL gel (Gel_IL) with accessible microporosity. The CO₂ capacities of the gels are greatly enhanced compared to the neat IL. The exchange with the IL also exerts a positive influence on the final gel performances such as mechanical properties and low volatility. Besides ILs, various functional liquids are shown to be amenable to this strategy to fabricate pore-networked gels with accessible porosity, demonstrating their potential use in the field of gas adsorption or separation.

Controlling aromatic helix dimerization in water by tuning charge repulsions

B. H. Teng, P. K. Mandal, L. Allmendinger, C. Douat, Y. Ferrand, I. Huc

Chem. Sci. **2023**, *14*, 11251-11260

DOI: [10.1039/d3sc02020g](https://doi.org/10.1039/d3sc02020g)



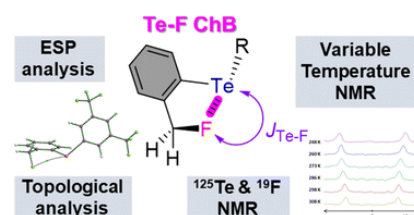
Abstract: Several helically folded aromatic oligoamides were designed and synthesized. The sequences were all water-soluble thanks to the charged side chains borne by the monomers. Replacing a few, sometimes only two, charged side chains by neutral methoxy groups was shown to trigger the formation of various aggregates which could be tentatively assigned to head-to-head stacked dimers of single helices, double helical duplexes and a quadruplex, none of which would form in organic solvent with organic-soluble analogues. The nature of the aggregates was supported by concentration and solvent dependent NMR studies, ¹H DOSY experiments, mass spectrometry, and X-ray crystallography or energy-minimized models, as well as analogies with earlier studies. The hydrophobic effect appears to be the main driving force for aggregation but it can be finely modulated by the presence or absence of a small number of charges to an extent that had no precedent in aromatic foldamer architectures. These results will serve as a benchmark for future foldamer design in water.

Evidence for and evaluation of fluorine-tellurium chalcogen bonding

R. Weiss, E. Aubert, L. Gros Lambert, P. Pale, V. Mamane

Chem. Sci. **2023**, *14*, 7221-7229

DOI: [10.1039/d3sc00849e](https://doi.org/10.1039/d3sc00849e)



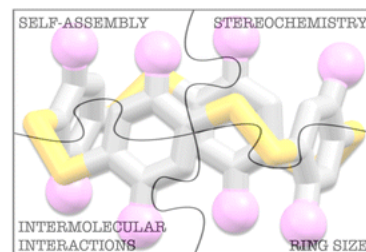
Abstract: In the field of noncovalent interactions, chalcogen bonding (ChB) involving the tellurium atom is currently attracting much attention in supramolecular chemistry and in catalysis. However, as a prerequisite for its application, the ChB should be studied in solution to assess its formation and, if possible, to evaluate its strength. In this context, new tellurium derivatives bearing CH₂F and CF₃ groups were designed to exhibit Te...F ChB and were synthesized in good to high yields. In both types of compounds, Te...F interactions were characterized in solution by combining ¹⁹F, ¹²⁵Te and HOESY NMR techniques. These Te...F ChBs were shown to contribute to the overall *J*_{Te-F} coupling constants (94–170 Hz) measured in the CH₂F- and CF₃-based tellurium derivatives. Finally, a variable temperature NMR study allowed us to approximate the energy of the Te...F ChB, from 3 kJ mol⁻¹ for the compounds with weak Te σ-holes to 11 kJ mol⁻¹ for Te σ-holes activated by the presence of strong electron withdrawing substituents.

Self-assembly of achiral building blocks into chiral cyclophanes using non-directional interactions

Y. Zhang, B. Ourri, P.-T. Skowron, E. Jeamet, T. Chetot, C. Duchamp, A. M. Belenguer, N. Vanthuyne, O. Cala, E. Dumont, P. K. Mandal, I. Huc, F. Perret, L. Vial, J. Leclaire

Chem. Sci. **2023**, *14*, 7126-7135

DOI: [10.1039/d3sc01235b](https://doi.org/10.1039/d3sc01235b)



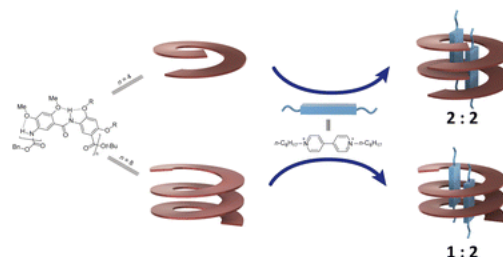
Abstract: The diastereoselective assembly of achiral constituents through a single spontaneous process into complex covalent architectures bearing multiple stereogenic elements still remains a challenge for synthetic chemists. Here, we show that such an extreme level of control can be achieved by implementing stereo-electronic information on synthetic organic building blocks and templates and that non-directional interactions (*i.e.*, electrostatic and steric interactions) can transfer this information to deliver, after self-assembly, high-molecular weight macrocyclic species carrying up to 16 stereogenic elements. Beyond the field of supramolecular chemistry, this proof of concept should stimulate the on-demand production of highly structured polyfunctional architectures.

High-affinity single and double helical pseudofoldaxanes with cationic guests

Y. Zhong, T. A. Sobiech, B. Kauffmann, B. Song, X. Li, Y. Ferrand, I. Huc, B. Gong

Chem. Sci. **2023**, *14*, 4759-4768

DOI: [10.1039/d3sc00524k](https://doi.org/10.1039/d3sc00524k)



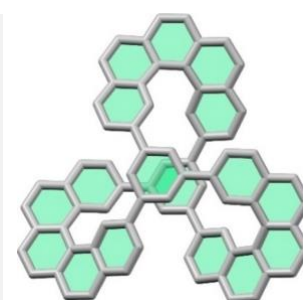
Abstract: Two aromatic oligoamides, the 8-residue **H8** and 16-residue **H16**, that adopt stable, cavity-containing helical conformations were examined for their complexation of a rodlike dicationic guest, octyl viologen (**OV²⁺**) and *para*-bis(trimethylammonium)benzene (**TB²⁺**). Studies based on 1D and 2D ¹H NMR, isothermal titration calorimetry (ITC), and X-ray crystallography demonstrated that **H8** and **H16** wraps around two **OV²⁺** ions as a double helix and a single helix, respectively, resulting in 2:2 and 1:2 complexes. Compared to **H8**, the longer **H16** binds the **OV²⁺** ions with much higher binding affinity and with extraordinary negative cooperativity. In contrast to its 1:2 binding with **OV²⁺**, the binding of helix **H16** with the bulkier guest **TB²⁺** shows a 1:1 ratio. Host **H16** also selectively binds **OV²⁺** in the presence of **TB²⁺**. This novel host–guest system features pairwise placement of the otherwise strongly repulsive **OV²⁺** ions in the same cavity, strong negative cooperativity, and mutual adaptability of hosts and guests. The resultant complexes are highly stable [2]⁻, [3]⁻, and [4]pseudo-foldaxanes with few known precedents.

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

F. Aribot, A. Merle, P. Dechambenoit, H. Bock, A. Artigas, N. Vanthuyne, Y. Carissan, D. Hagebaum-Reignier, Y. Coquerel, F. Durola

Angew Chem. Int. Ed. **2023**, *62*, e202304058

DOI: [10.1002/anie.202304058](https://doi.org/10.1002/anie.202304058)



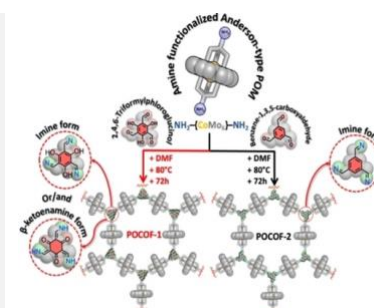
Abstract: A [5]helicene-bridged (1,3,5)cyclophane has been synthesized, in which the triply locked central benzene rings are parallel to each other, perfectly superimposed and rather close. These two benzene rings show abnormally low aromaticity, which is possibly due to the existence of an aromatic 78 π -electron macrocyclic circuit.

New Anderson-Based Polyoxometalate Covalent Organic Frameworks as Electrodes for Energy Storage Boosted Through Keto-Enol Tautomerization

D. Pakulski, A. Gorczyński, D. Brykczyńska, V. Montes-García, W. Czepa, I. Janica, M. Bielejewski, M. Kubicki, V. Patroniak, P. Samori, A. Ciesielski

Angew Chem. Int. Ed. **2023**, *62*, e202305239

DOI: [10.1002/anie.202305239](https://doi.org/10.1002/anie.202305239)



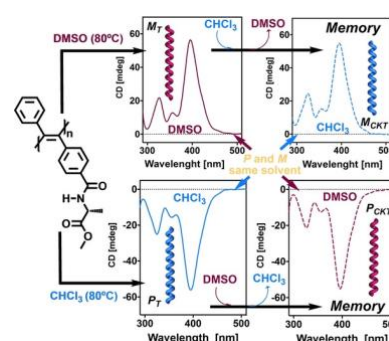
Abstract: The engineering of novel nanostructured electrode materials represents a viable strategy to obtain devices with high energy and power density. We present the synthesis of two novel polyoxometalate-covalent organic frameworks (POCOF) with superior electrochemical performance in terms of specific capacitance (125 F/g), energy and power density (56.2 Wh/kg and 3.7 kW/kg, respectively) and high cyclability (5000 cycles).

Conformational Kinetics in Chiral Poly(diphenylacetylene)s: A Dynamic P/M Memory Effect

J. J. Tarrío, R. Rodríguez, J. Crassous, E. Quiñoá, F. Freire

Angew Chem. Int. Ed. **2023**, *62*, e202307059

DOI: [10.1002/anie.202307059](https://doi.org/10.1002/anie.202307059)



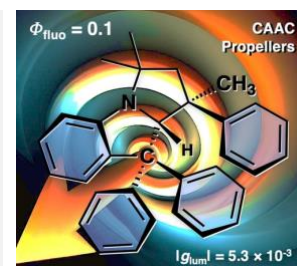
Abstract: The combination between the conformational control of the pendant group in a chiral poly(diphenylacetylene) with the steric hindrance at the poly(diphenylacetylene) main chain results in the selective memorization of either *P* or *M* helical senses in the polymer.

Circularly Polarized Luminescence from Cyclic (Alkyl)(Amino) Carbene Derived Propellers

J. Lorkowski, D. Bouetard, P. Yorkgitis, M. Gembicky, T. Roisnel, N. Vanthuyne, D. Munz, L. Favereau, G. Bertrand, M. Mauduit, R. Jazzar

Angew Chem. Int. Ed. **2023**, *62*, e202305404

DOI: [10.1002/anie.202305404](https://doi.org/10.1002/anie.202305404)



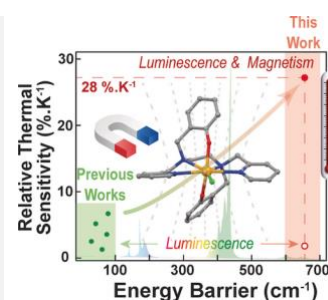
Abstract: Singlet carbenes have emerged as attractive building blocks for functional materials. Herein we show that cyclic(alkyl)(amino) carbenes (CAACs)—a class of highly ambiphilic singlet carbenes—provide access to organic circularly polarized luminescence (CPL)-active molecular emitters. These propeller-like luminophores exhibit through-space arene-arene π -delocalization and rapid intramolecular inter-system crossing (ISC).

Luminescent Single-Molecule Magnets as Dual Magneto-Optical Molecular Thermometers

S. Zanella, M. Aragon-Alberti, C. D. S. Brite, F. Salles, L. D. Carlos, J. Long

Angew Chem. Int. Ed. **2023**, *62*, e202306970

DOI: [10.1002/anie.202306970](https://doi.org/10.1002/anie.202306970)



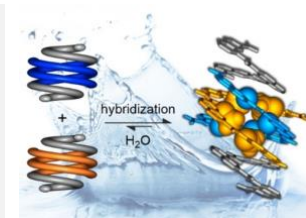
Abstract: A dual magneto-optical thermometer is demonstrated using a high-performance single-molecule magnet. A multiparametric approach based on the independent magneto-optical readouts makes possible a 10-fold improvement in the relative thermal sensitivity of the thermometer, allowing the limitations inherent to Boltzmann thermometers to be overcome.

High-Affinity Hybridization of Complementary Aromatic Oligoamide Strands in Water

V. Koehler, G. Bruschera, E. Merlet, P. K. Mandal, E. Morvan, F. Rosu, C. Douat, L. Fischer, I. Huc, Y. Ferrand

Angew Chem. Int. Ed. **2023**, *62*, e202311639

DOI: [10.1002/anie.202311639](https://doi.org/10.1002/anie.202311639)



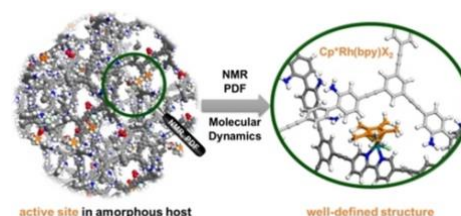
Abstract: Various aromatic oligoamide strands were designed to self-assemble as homomeric double helices in water. We found that chemically inequivalent aromatic strands were able to hybridize selectively and quantitatively to form heteromeric double helices. The steric effects in the double helix cavity were found to be the main reason explaining the high selectivity of the hybridization.

Unravelling the Molecular Structure and Confining Environment of an Organometallic Catalyst Heterogenized within Amorphous Porous Polymers

R. Jabbour, C. W. Ashling, T. C. Robinson, A. Hossain Khan, D. Wisser, P. Berruyer, A. C. Ghosh, A. Ranscht, D. A. Keen, E. Brunner, J. Canivet, T. D. Bennett, C. Mellot-Draznieks, A. Lesage, F. M. Wisser

Angew Chem. Int. Ed. **2023**, *62*, e202310878

DOI: [10.1002/anie.202310878](https://doi.org/10.1002/anie.202310878)



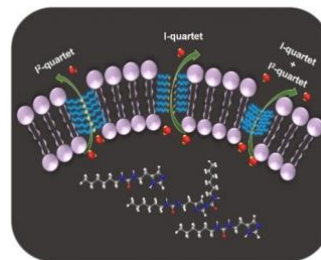
Abstract: Structural elucidation of active sites in amorphous host materials is demonstrated by combining cutting-edge NMR techniques with pair distribution function analysis and computational chemistry. The detailed structure of the heterogenized organometallic complex and its confinement within two amorphous porous organic polymers is revealed by computation and confirmed by dedicated NMR techniques.

Bis-Alkylureido Imidazole Artificial Water Channels

D.-D. Su, S. Ulrich, M. Barboiu

Angew. Chem. Int. Ed. **2023**, *62*, e202306265

DOI: [10.1002/anie.202306265](https://doi.org/10.1002/anie.202306265)



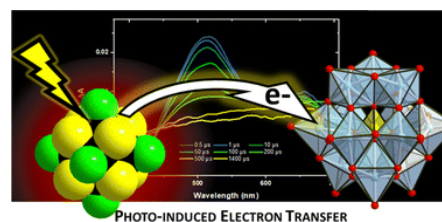
Abstract: Bis-alkylureido-imidazoles have been used to construct artificial water channels presenting increased water transport and lower H⁺ translocation activities than monosubstituted I-quartets across lipid bilayers. These studies shed light on potential mechanisms of biological proton/water translocation and inspire novel designs for engineering artificial water channels membranes.

Photoinduced electron transfer between a noble-metal-free [Mo₆I₈Cl₆]²⁻ cluster and polyoxometalates

A. Fatima, Y. Smortsova, C. Falaise, N. Leclerc, M. Haouas, E. Cadot, S. Cordier, Y. Molard, T. Pino, C. Dablemont, R. Méallet, K. Steenkeste, M.-H. Ha-Thi

Chem. Commun. **2023**, *59*, 10988-10991

DOI: [10.1039/D3CC03334A](https://doi.org/10.1039/D3CC03334A)



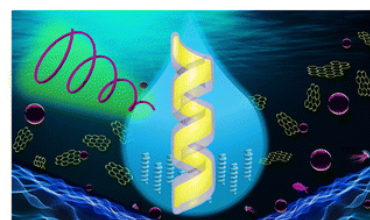
Abstract: Evidence for photoinduced intermolecular electron transfer from the excited state of the [Mo₆I₈Cl₆]²⁻ electron-rich cluster to polyoxometalates (POMs) is reported. We demonstrate that the global charge density of POMs affects the efficiency of electron transfer. This work paves the way for the rational design of photocatalytic systems using cluster-based complexes as robust noble-metal-free photosensitizers.

Sequential chiral induction between organic and inorganic supramolecular helical assemblies for the *in situ* formation of chiral carbon dots

P. Pranee, A. Scalabre, C. Labrugere, N. Ryu, A. Yano, N. Hano, D. Talaga, Y. Okazaki, E. Pouget, S. Nlate, S. Bonhommeau, M. Takafuji, T. Wada, H. Ihara, T. Buffeteau, D. M. Bassani, R. Oda

Chem. Commun. **2023**, *59*, 9762-9765

DOI: [10.1039/D3CC02057F](https://doi.org/10.1039/D3CC02057F)



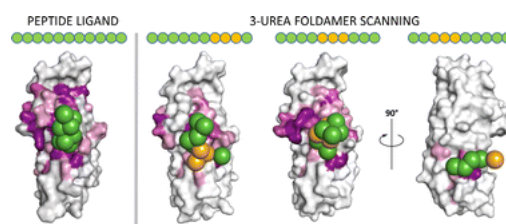
Abstract: Self-organised helical bilayers of dicationic gemini surfactants confined in helical silica nanospace were transformed *in situ* to carbon dots (CDots) *via* pyrolysis. These water-dispersible CDots exhibit electronic absorption spanning the UV and visible range and possess symmetrical circular dichroism (CD) signals, the sign of which depends on the handedness of the helices.

Unexpected binding modes of inhibitors to the histone chaperone ASF1 revealed by a foldamer scanning approach

M. E. Perrin, B. Li, J. Mbianda, M. Bakail, C. André, G. Moal, P. Legrand, V. Ropars, C. Douat, F. Ochsenbein, G. Guichard

Chem. Commun. **2023**, *59*, 8696-8699

DOI: [10.1039/D3CC01891A](https://doi.org/10.1039/D3CC01891A)



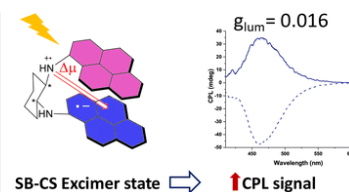
Abstract: In the search for foldamer inhibitors of the histone chaperone ASF1, we explored the possibility of substituting four α -residues (\approx one helix turn) by 3-urea segments and scanned the sequence of a short α -helical peptide known to bind ASF1. By analysing the impact of the different foldamer replacements within the peptide chain, we uncovered new binding modes of the peptide-urea chimeras to ASF1.

Strong circularly polarized luminescence *via* intramolecular excited-state symmetry-breaking charge separation

M. J. Álvaro-Martins, C. Billiaux, P. Godard, R. Oda, G. Raffy, D. M. Bassani

Chem. Commun. **2023**, *59*, 7963-7966

DOI: [10.1039/D3CC01802D](https://doi.org/10.1039/D3CC01802D)



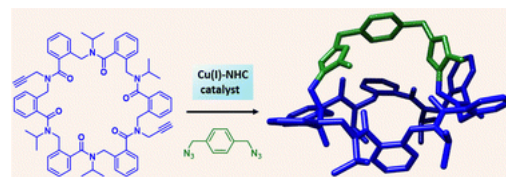
Abstract: *Trans*-1,2-di(1-pyrenylamino)cyclohexane was found to display circularly polarized excimer emission ($g_{lum} = 0.016$) both in polar and non-polar solvents that is assigned to charge separation symmetry breaking on the basis of its large transition state dipole moment (12.1 D).

Cage-like structures based on constrained cyclic arylopeptoids

A. Akhdar, L. Nauton, L. Jouffret, S. Faure, A. Gautier

Chem. Commun. **2023**, *59*, 8087-8090

DOI: [10.1039/D3CC01956J](https://doi.org/10.1039/D3CC01956J)



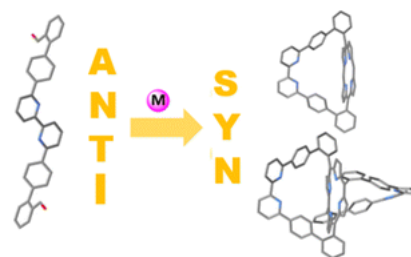
Abstract: The access to cupola-like or tube-like structures from *ortho*- and *meta*-arylopeptoid macrocycles was explored through CuAAC reaction using a partially flexible bis(azide) and Cu^I-N-heterocyclic carbene as catalyst. NMR studies showed that a bis-triazolium bicyclic compound in the *ortho*-series adopts well-defined structure in polar aprotic and protic solvents. Besides, preliminary study revealed its potential for oxoanion recognition.

Remote template effect in the synthesis of bipyridine-strapped porphyrins

M. Berthe, Y. Kagawa, A. Riquet, T. Hayashi, J. Weiss, J. A. Wytko

Chem. Commun. **2023**, *59*, 6718-6721

DOI: [10.1039/D3CC01697H](https://doi.org/10.1039/D3CC01697H)



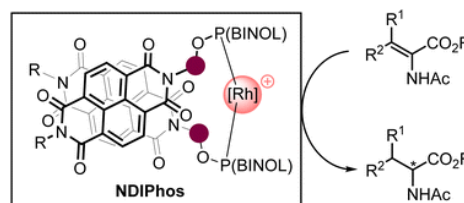
Abstract: A bipyridine-strapped porphyrin was prepared using a remote template effect of alkali or transition metal cations in the bipyridine subunit to enhance the yield 10-fold. The flexibility of the bipyridine-strap also allowed the synthesis of a doubly strapped porphyrin.

NDIPhos as a platform for chiral supramolecular ligands in rhodium-catalyzed enantioselective hydrogenation

G. Force, R. J. Mayer, M. Vayer, D. Lebcœuf

Chem. Commun. **2023**, *59*, 6231-6234

DOI: [10.1039/D3CC00695F](https://doi.org/10.1039/D3CC00695F)



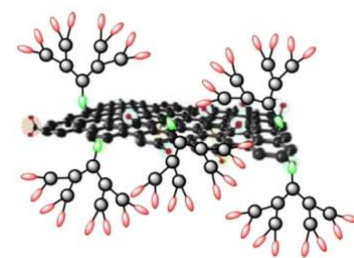
Abstract: Chiral naphthalene diimide ligands (NDIPhos) were exploited in rhodium-catalyzed enantioselective hydrogenation. The key feature of these ligands is their ability to self-assemble *via* π - π interactions to mimic bidentate ligands, offering a complementary method to traditional supramolecular strategies. This concept was further substantiated by computations with the composite electronic-structure method r^2 SCAN-3c.

"Click" Chemistry for the Functionalization of Graphene Oxide with Phosphorus Dendrons: Synthesis, Characterization and Preliminary Biological Properties

O. Alami, R. Laurent, M. Tassé, Y. Coppel, J. Bignon, S. El Kazzouli, J.-P. Majoral, N. El Brahmi, A.-M. Caminade

Chem. Eur. J. **2023**, *29*, e202302198

DOI: [10.1002/chem.202302198](https://doi.org/10.1002/chem.202302198)



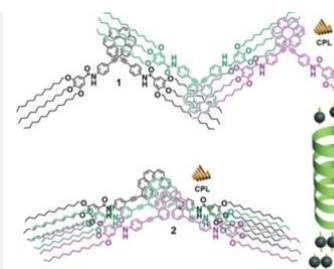
Abstract: Several dendrons were functionalized on their surface by different types of pyridine-imine functions, and at their core by either azide or alkyne. These dendrons were grafted to graphene oxide (GO) via "click" reactions between azide or alkyne at their core, and alkynes or azides on the surface of GO, respectively. The biological properties of these new materials were tested.

Weakly Self-Assembled [6]Helicenes: Circularly Polarized Light and Spin Filtering Properties

R. Rodríguez, C. Naranjo, A. Kumar, K. Dhbaibi, P. Matozzo, F. Camerel, N. Vanthuyne, R. Gómez, R. Naaman, L. Sánchez, J. Crassous

Chem. Eur. J. **2023**, *29*, e202302254

DOI: [10.1002/chem.202302254](https://doi.org/10.1002/chem.202302254)



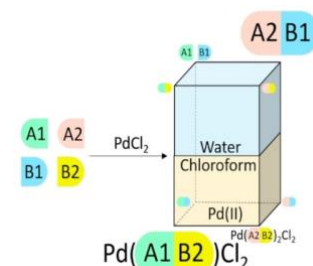
Abstract: Carbo[6]helicenes decorated with 3,4,5-tris(dodecyloxy)-*N*-(4-ethynylphenyl)benzamide moieties at their periphery give access to weak self-assemblies with circularly polarized luminescence and spin selectivity.

Behavior of a Dynamic Covalent Library Driven by Combined Pd(II) and Biphasic Effectors for Metal Transport between Phases

R. Moneuse, D. Bourgeois, X. Le Goff, J.-P. Lehn, D. Meyer

Chem. Eur. J. **2023**, *29*, e202302188

DOI: [10.1002/chem.202302188](https://doi.org/10.1002/chem.202302188)



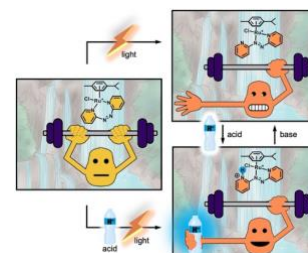
Abstract: Pd(II) acts as a chemical effector on an acylhydrazone-based dynamic covalent library (DCL) in a biphasic system. The introduction of Pd(II) leads to a significant increase in the constituent that is best suited for a transfer of Pd(II) into the organic phase. This study introduces a novel approach for liquid/liquid extraction and metal recovery by utilizing extractant species generated in situ by the DCL.

Light-Promoted Basic Nitrogen Unmasking in Arene Ruthenium Complexes Derived from Z-Configured 2,2'-Azobispyridine

J. Long, L. Rocard, E. Van Elslande, P. Retailleau, J. Xie, N. Bogliotti

Chem. Eur. J. **2023**, *29*, e202301301

DOI: [10.1002/chem.202301301](https://doi.org/10.1002/chem.202301301)



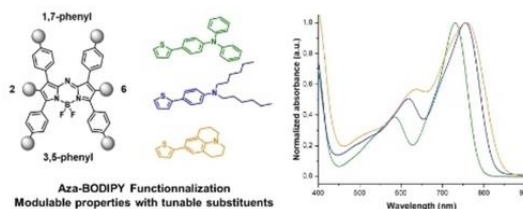
Abstract: Traceless release: A series of *E* and *Z* isomeric forms of arene Ru^{II} complexes bearing ligands derived from 2,2'-azobispyridine is disclosed. The stability of the uncommon *Z*-configured complexes exhibiting 7-membered chelate ring involving two pyridines allows single crystal X-ray diffraction study to be reported here for the first time. Upon action of light, irreversible *Z*→*E* isomerization with rearrangement of the coordination pattern occurs, thereby unmasking a basic nitrogen atom.

Tuning the Photophysical Properties of Aza-BODIPYs in the Near-Infrared Region by Introducing Electron-Donating Thiophene Substituents

T. Baron, V. Maffei, C. Bucher, B. Le Guennic, A. Banyasz, D. Jacquemin, G. Berginc, O. Maury, C. Andraud

Chem. Eur. J. **2022**, *28*, e202301357

DOI: [10.1002/chem.202301357](https://doi.org/10.1002/chem.202301357)



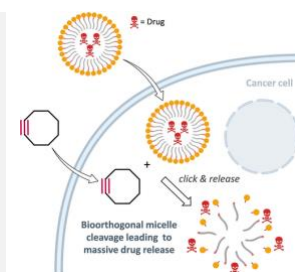
Abstract: New poly-substituted aza-bodipy NIR dyes: a combined photophysical, electrochemical and theoretical study.

Bioorthogonal Drug Release from Nanometric Micelles in Living Cells

L. Madegard, M. Girard, B. Riss Yaw, K. Porte, D. Audisio, S. Papot, F. Taran

Chem. Eur. J. **2022**, *28*, e202301359

DOI: [10.1002/chem.202301359](https://doi.org/10.1002/chem.202301359)



Abstract: Micelles constructed with sydnominines are cleaved upon addition of cyclooctynes in a bioorthogonal manner, leading to the massive release of an anticancer drug in living cells. Fast release of the drug triggered a stronger antiproliferative activity on tumor cells compared to the passive diffusion from the micelles core.