

## Interview de Mae Robin

Propos recueillis en juin 2021 par Armance, François et Priscille pour le Cercle



Mae Robin

Source : lefevreresearchgroup.com

**Le Cercle : Merci beaucoup d'avoir accepté de réaliser cette interview ! Tout d'abord, pourriez-vous nous présenter votre parcours ?**

**Mae Robin :** J'ai un parcours qui est à la fois classique et pas si classique que cela. Comme beaucoup d'élèves, j'ai fait une classe préparatoire dans un petit lycée : c'était le lycée Charlemagne à Paris en PCSI et PC\*. J'ai khubé d'ailleurs, j'ai aussi fait ma 5/2 à Charlemagne. A l'issue de ma troisième année j'ai intégré l'ENS Saclay (anciennement ENS Cachan). J'ai intégré sur dossier parce que les maths et moi au concours ça n'a pas très bien fonctionné donc je l'ai raté ! Je suis rentrée au département de chimie en tant qu'étudiante mais sans le statut auquel vous pensez certainement de fonctionnaire rémunérée par l'ENS. Cependant, au département de chimie de l'ENS, et c'est spécifique à l'ENS Paris-Saclay et au département de chimie quasiment, il existe un genre de "concours de la seconde chance" dans lequel on ne passe que sa majeure, donc la chimie pour moi. J'ai passé ce concours à la fin de ma deuxième année à l'ENS pour obtenir le statut de normalienne. C'est un concours où on ne passe que des épreuves de chimie quand on est au département de chimie. J'ai donc pu rentrer en tant que fonctionnaire ! J'ai ensuite passé et obtenu l'agrégation après un an de préparation à l'ENS Paris-Saclay dans une classe préparatoire pour l'agrégation. Après tout ça, l'ENS étant une école en 4 ans et non en 3 ans comme la plupart des écoles d'ingénieurs, j'ai quand même fait un master de recherche à l'École polytechnique coordonné à la fois par l'École polytechnique et par l'ENS Paris-Saclay, mais beaucoup par l'X quand même ! Il s'agissait d'un master de chimie organique et organométallique international donc,



comme tous les masters internationaux, en anglais et avec beaucoup d'intervenants venant des labos de l'École polytechnique. Voilà pour la formation académique.

A l'issue de mon stage de M2 un petit peu bouleversé par le covid, je suis arrivée directement dans le laboratoire dans lequel je comptais faire ma thèse et qui est l'Institute of Chemistry for Life & Health Sciences dans l'équipe CSB2D (**Catalysis, Synthesis of Biomolecules and Sustainable Development Team**). J'y effectue maintenant ma thèse pour les 3 prochaines années avec le docteur Guillaume Lefèvre au sein d'une petite équipe de 4 personnes.

**L.C. : Vous nous avez parlé de votre stage de M2, est-ce que vous aviez fait d'autres stages avant ?**

**M.R. :** Oui bien sûr, j'en ai fait un en L3 (donc en 1A) dans le laboratoire de chimie de Paris-Saclay qui s'appelle le PPSM (Laboratoire de Photophysique et Photochimie Supramoléculaires et Macromoléculaires) qui est orienté sur la photochimie. Il s'agissait vraiment d'un stage de photochimie dans lequel l'objectif, plus ou moins réussi ou plus ou moins raté suivant comment on voit les choses, était d'isomériser des doubles liaisons en envoyant de la lumière dessus. C'était très sympa et très coloré comme stage et j'ai passé un très bon moment. C'était très axé sur la chimie organique avec des études photophysiques bien sûr. Ensuite, en M1, j'ai décidé de complètement changer de domaine, non pas parce que ça ne m'avait pas plu, au contraire j'avais beaucoup aimé l'expérience en laboratoire, mais parce que je voulais une approche beaucoup plus théorique de la chimie. J'ai donc fait de la chimie théorique au LCP (Laboratoire de Chimie Physique) sur le campus de l'université d'Orsay. J'essayais de modéliser l'effet tunnel dans un système comprenant deux molécules d'eau et un

proton par des méthodes vraiment pas simples à comprendre. L'idée c'est que le proton allait d'une molécule d'eau à l'autre et moi j'essayais de montrer que cela pouvait se faire par effet tunnel. C'était un peu compliqué mais c'était très intéressant également. Ensuite si vous vous souvenez bien en fin de M1, j'ai

passé l'agrégation donc pas de stage mais vraiment beaucoup de travail : j'avais un peu l'impression de retourner en prépa. Mon stage de M2 est finalement très lié à ma thèse puisqu'elle en est le prolongement. Le stage m'a permis d'obtenir des résultats préliminaires.

**IUPAC Periodic Table of the Elements**

1 H hydrogen 1.00784(7)																	2 He helium 4.002602(2)	
3 Li lithium 6.941(1)	4 Be beryllium 9.012182(2)											5 B boron 10.811(7)	6 C carbon 12.0107(8)	7 N nitrogen 14.00643(4)	8 O oxygen 15.999(4)	9 F fluorine 18.9984032(3)	10 Ne neon 20.1797(6)	
11 Na sodium 22.98976928(2)	12 Mg magnesium 24.304(6)											13 Al aluminum 26.9815386(8)	14 Si silicon 28.0855(8)	15 P phosphorus 30.973762(3)	16 S sulfur 32.06(5)	17 Cl chlorine 35.45(3)	18 Ar argon 39.948(1)	
19 K potassium 39.0983(1)	20 Ca calcium 40.078(4)	21 Sc scandium 44.955912(2)	22 Ti titanium 47.88(7)	23 V vanadium 50.9415(1)	24 Cr chromium 51.9961(6)	25 Mn manganese 54.938044(1)	26 Fe iron 55.845(2)	27 Co cobalt 58.933195(5)	28 Ni nickel 58.6934(4)	29 Cu copper 63.546(3)	30 Zn zinc 65.38(2)	31 Ga gallium 69.723(1)	32 Ge germanium 72.630(8)	33 As arsenic 74.9216(2)	34 Se selenium 78.9718(8)	35 Br bromine 79.904(1)	36 Kr krypton 83.798(2)	
37 Rb rubidium 85.468(4)	38 Sr strontium 87.62(1)	39 Y yttrium 88.90584(2)	40 Zr zirconium 91.224(2)	41 Nb niobium 92.90638(2)	42 Mo molybdenum 95.94(1)	43 Tc technetium 98(1)	44 Ru ruthenium 101.07(2)	45 Rh rhodium 102.9055(3)	46 Pd palladium 106.42(1)	47 Ag silver 107.8682(4)	48 Cd cadmium 112.411(8)	49 In indium 114.818(8)	50 Sn tin 118.710(7)	51 Sb antimony 121.757(3)	52 Te tellurium 127.603(2)	53 I iodine 126.905(4)	54 Xe xenon 131.29(4)	
55 Cs caesium 132.905(5)	56 Ba barium 137.327(7)	lanthanoids		72 Hf hafnium 178.49(2)	73 Ta tantalum 180.94788(2)	74 W tungsten 183.84(1)	75 Re rhenium 186.207(1)	76 Os osmium 190.23(4)	77 Ir iridium 192.222(1)	78 Pt platinum 195.084(5)	79 Au gold 196.966569(4)	80 Hg mercury 200.59(2)	81 Tl thallium 204.38(3)	82 Pb lead 207.2(1)	83 Bi bismuth 208.9804(1)	84 Po polonium 209	85 At astatine 210	86 Rn radon 222
87 Fr francium 223	88 Ra radium 226	actinoids		104 Rf rutherfordium 261	105 Db dubnium 262	106 Sg seaborgium 263	107 Bh bohrium 264	108 Hs hassium 265	109 Mt meitnerium 266	110 Ds darmstadtium 271	111 Rg roentgenium 272	112 Cn copernicium 285	113 Nh nihonium 286	114 Fl flerovium 289	115 Mc moscovium 289	116 Lv livermorium 293	117 Ts tennessine 294	118 Og oganeson 294

▪ **Abundance; costs in Earth's crust of**

- Pd : 0.0063 ppm ; 10<sup>3</sup> \$/ounce
- Pt : 0.0037 ppm ; 10<sup>3</sup> \$/ounce
- Rh : 0.0007 ppm ; 10<sup>3</sup> \$/ounce
- Ir : 0.0004 ppm ; 10<sup>3</sup> \$/ounce

▪ **Iron**

- Naturally abundant (63000 ppm, Earth's crust)
- Low cost
- Ecocompatibility

Figure 1 : Tableau périodique et propriétés de quelques métaux

**L.C. : Est-ce que vous pouvez nous présenter un peu votre sujet de stage et de thèse de facto ?**

M.R. : Ma thèse porte sur le développement de nouveaux complexes de fer qui utilisent des ligands non innocents pour catalyser des réactions d'activation C-H. C'est un sujet qui regroupe plusieurs aspects.

D'un point de vue écologique et environnemental, vous savez que la plupart des réactions catalysées en chimie utilisent des métaux assez nobles et donc généralement assez chers car assez rares. Donc finalement en catalyse, dans une approche un peu plus verte qui est maintenant celle de l'UMR i-CLeHS, on a plutôt tendance à remplacer ces métaux par des métaux plus abondants comme ceux de la première série du tableau périodique. (Figure 1) Et en particulier le fer qui est particulièrement abondant. C'est le deuxième métal le plus abondant dans la croûte terrestre après l'aluminium et il est très peu cher donc forcément très éco-compatible. Par ailleurs, le fer a beaucoup de propriétés à la fois électroniques et nucléaires. Il est particulièrement intéressant et pratique pour l'ensemble des caractérisations et pour

la détermination mécanistique des réactions. C'est pour cela finalement que ma thèse est orientée vers de nouveaux complexes de fer et non d'un autre métal.

En termes d'applications, je travaille sur l'activation de liaisons C-H. Les liaisons C-H sont très intéressantes parce qu'elles sont très peu réactives contrairement à d'autres liaisons comme les liaisons C-X (Figure 2). Elles sont donc très difficiles à activer mais aussi très différentes les unes des autres à cause de l'hybridation des carbones. Ainsi, entre une liaison C-H sp<sup>2</sup> et une liaison C-H sp<sup>3</sup>, on n'aura pas tout à fait le même type de chimie et de stratégies d'activation. Ajoutez à cela que les approches qui existent aujourd'hui dépendent bien entendu du réactif de couplage ainsi que du substrat et ça commence à faire une chimie qui est très complexe et très riche. Si on arrive à bien activer les liaisons C-H, les applications consistent à développer de nouveaux schémas de rétrosynthèse. Cela peut être très intéressant notamment pour la synthèse totale de molécules relativement complexes. D'ailleurs, puisque les liaisons C-H se retrouvent dans toutes les molécules organiques, on a un très large choix de substrat à activer.

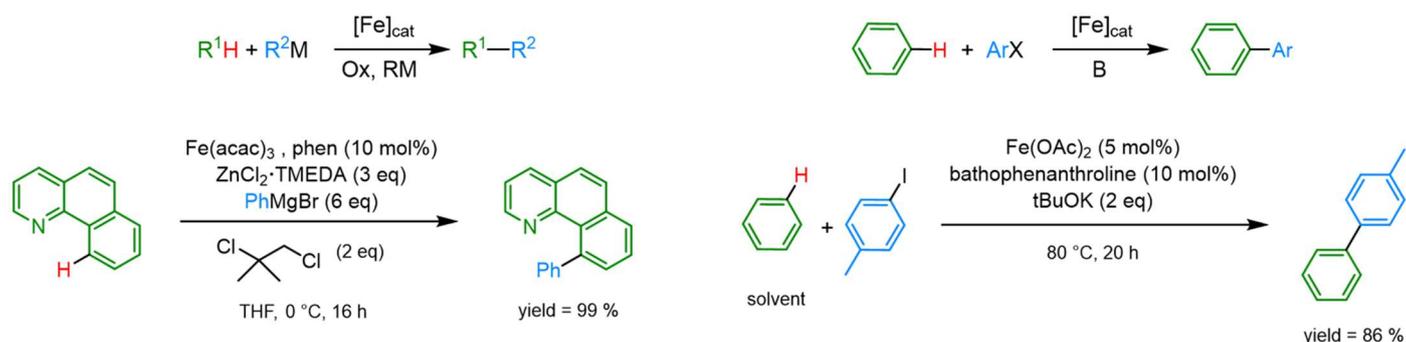


Figure 2 : quelques exemples de la réactivité de la liaison C-H activée par le Fer  
E. Nakamura et al, Chem. Asian.J., 2011 & A.B. Charrette et al, JACS, 2010.

Voilà disons tout le potentiel qu'il y a dans l'activation de liaisons C-H. Mais pour le moment les catalyseurs pour ce type de réactions sont essentiellement basés sur des métaux nobles alors qu'avec le fer la situation est souvent un petit peu plus compliquée voire même beaucoup plus. On distingue pour le moment deux approches distinctes dans l'activation de liaisons C-H avec du fer (exemples figure 3 et 4). Une première approche s'intéresse aux réactions utilisant un nucléophile, de nature organométallique, en tant que partenaire de couplage. Ce sont des réactions qui se font en présence d'un oxydant sacrificiel et d'une base organométallique. Par ailleurs, une autre approche consiste cette fois-ci à utiliser un partenaire de couplage qui serait électrophile.

Malheureusement, pour l'instant avec le fer les substrats sont assez limités parce qu'ils sont obligés d'être construits pour que l'activation CH fonctionne dans le cas où l'on utilise un partenaire de couplage nucléophile. Quant à l'autre méthode avec les partenaires de couplage électrophiles, pour le moment on a très peu d'exemples pour ce genre de réactions. Cela fonctionne pour quelques molécules mais là je vous ai mis un des rares exemples qui fonctionne. De plus la plupart des réactifs organométalliques limitent les groupes fonctionnels que peuvent contenir les substrats et les divers réactifs. Il faut également ajouter que l'utilisation d'une base dans cette stratégie implique qu'elle ne doit pas réagir avec l'électrophile. Ainsi, ou bien la base est vraiment dénuée de toute nucléophilie, ou bien l'électrophile est très peu réactif, ce qui pose beaucoup de problèmes. Ensuite la première méthode nécessitait un oxydant sacrificiel. Et bien sûr un oxydant sacrificiel, souvent très toxique, en quantité stœchiométrique, ça ne fait pas bon ménage avec l'écologie de la même façon que les conditions expérimentales (c'est à dire chauffage, excès de substrats etc..) ont aussi beaucoup d'impacts sur l'environnement. Enfin, toujours dans la première

stratégie on est souvent obligé d'ajouter une sorte d'additif dont le rôle n'est pas bien déterminé mais sans lesquels les réactions ne se produisent pas.

D'un point de vue mécanistique, et c'est assez important, ces deux approches (avec un partenaire de couplage électrophile et nucléophile) suivent deux cycles catalytiques complètement différents. Le premier repose sur la "deprotonative metalation". Cela consiste en la formation d'une liaison carbone fer réactive et nucléophile tandis que dans l'autre approche, donc avec un électrophile, c'est une approche qui est radicalaire et qui repose sur une substitution nucléophile radicalaire ( $S_{NR}$ ).

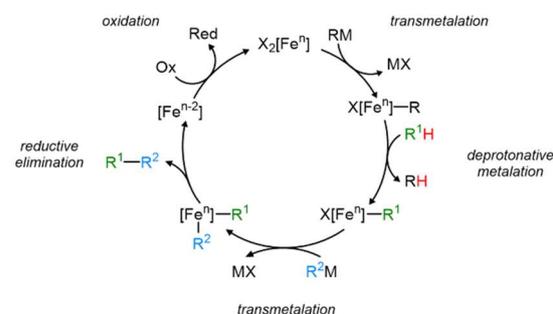


Figure 3 : Mécanisme de la première approche, dans le cas de l'utilisation d'un nucléophile

Pour résumer, dans la première approche (schéma de gauche) après une étape de transmétallation qui sert à former le catalyseur, l'atome d'hydrogène du substrat est "déprotoné" par le complexe de fer. Cela aboutit à la formation d'une liaison carbone/fer réactive. C'est ensuite par une seconde transmétallation avec un réactif organométallique qu'on aboutit au complexe de fer qui va pouvoir, par élimination réductrice, former le produit de couplage. L'oxydant dont je vous ai parlé tout à l'heure intervient en dernière étape pour effectivement effectuer le turnover du catalyseur.

Dans la seconde approche on n'a la formation d'une liaison fer carbone à aucune étape du cycle catalytique. Finalement, le métal joue ici uniquement le rôle de réducteur. Après une première étape de réduction radicalaire, on en arrive enfin à l'étape clé : la substitution nucléophile radicalaire avec le substrat. Elle aboutit à la formation du radical (en bas) puis après recombinaison des radicaux on obtient finalement le produit de couplage. C'est la base dont je vous ai parlé tout à l'heure qui intervient pour effectuer le turnover du catalyseur. Le problème de cette approche est que la substitution nucléophile radicalaire est très endothermique comme étape. On est ainsi obligé de travailler dans des conditions de hautes températures, large excès de réactifs etc...

Mon projet de recherche consiste un peu à prendre des deux méthodes.

On essaye aussi de faire la création de liaisons C-C par activation de liaisons C-H en essayant d'une part de créer une liaison Fe-C réactive mais d'autre part en introduisant un partenaire de couplage électrophile. On utilise donc finalement un peu des deux approches. Pour cela, on a aussi ajouté l'utilisation de ligands non innocents. Les ligands non innocents sont des ligands qui ne permettent pas de définir complètement le degré d'oxydation du centre métallique. C'est à dire qu'une partie de la densité électronique est délocalisée sur le ligand de telle sorte que finalement un fer au degré d'oxydation II n'est pas vraiment au degré II.

Vous voyez que le bilan réactionnel qu'on essaye d'obtenir est exactement le même que dans mes exemples mais on a tout à découvrir, tout à faire. On s'inspire des deux approches mais il faut vraiment repartir depuis le début. Bien sûr travaillant sur le fer, on a la chance de pouvoir utiliser tout un tas de techniques dont la diffraction aux rayons X pour pouvoir caractériser les différents complexes, les différentes molécules qu'on peut synthétiser.

D'autres techniques sont :

- La RMN paramagnétique (alors oui on peut utiliser de la RMN paramagnétique si vous vous posez la question et notamment avec le fer, c'est juste beaucoup plus compliqué).
- La spectroscopie de Mössbauer dont vous n'avez peut-être pas trop entendu parler qui est très spécifique de certains centres métalliques dont le fer. On peut faire de la spectroscopie de Mössbauer ce qui nous

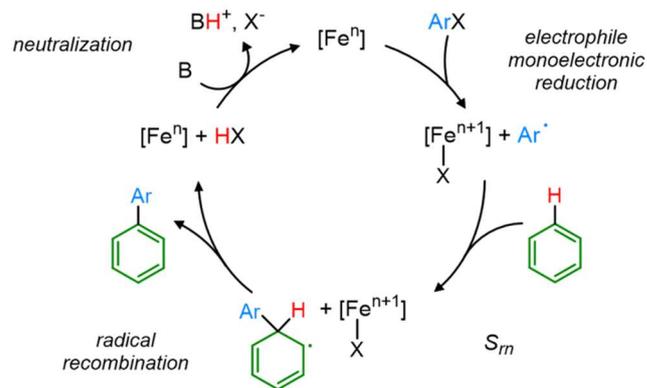


Figure 4 : Mécanisme de la seconde approche, dans le cas de l'utilisation d'un électrophile

permet notamment de déterminer le degré d'oxydation et l'état de spin d'un centre métallique. (La spectroscopie de Mössbauer consiste à irradier les noyaux atomiques de rayon gamma et à mesurer les fréquences ayant traversé l'échantillon. On récupère des informations sur le voisinage d'un atome spécifique.)

- De la spectroscopie RPE pour essayer de trouver les états de spins du centre métallique.
- Et de nombreuses mesures de magnétisme parce qu'avec le fer forcément on a tout ce qui est couplages ferro/antiferromagnétiques.

On a donc beaucoup de travail là-dessus.

### L.C. : Quel est l'intérêt de modifier le degré d'oxydation du fer avec les ligands innocents ?

M.R. : Cela peut permettre une stabilisation de certains degrés d'oxydation du fer qui ne sont pas courants. Par exemple, le fer au degré 0, ce n'est pas stable du tout, avec des ligands non innocents on peut éventuellement le stabiliser un peu plus. Je vous ai fait un petit résumé des approches qui existent déjà n'utilisant pas forcément de ligands non innocents et qui finalement reposent sur des degrés d'oxydation du fer assez classiques. Le problème c'est que si on veut mélanger ces deux approches, on se heurte assez vite au problème du degré d'oxydation du fer d'une manière générale. S'il y a deux approches séparées, ce n'est pas pour rien, c'est parce qu'elles ne sont pas compatibles. Etant donné que l'on essaye de prendre un peu des deux approches, il faut faire des compromis et les ligands innocents nous y aident.

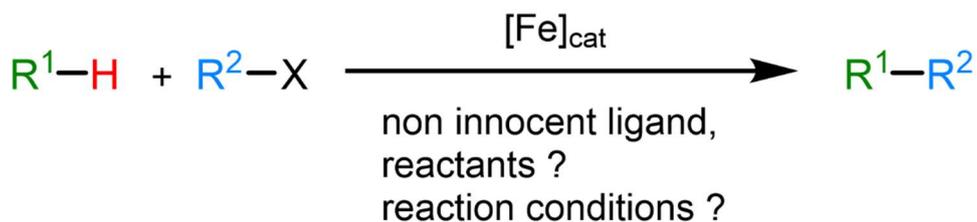


Figure 5 : réaction de création de liaisons C-C par activation de deux liaisons C-H

### L. C. : Et à quoi ressemble un ligand innocent ?

Il y en a plusieurs qui sont très connus, notamment les ligands dérivés des bis(imino)pyridines (exemple Figure 5). Ils sont souvent très conjugués. Je ne vous cache pas que les ligands non innocents, c'est à la fois très à la mode et à la fois très exploratoire parce que la recherche débute un petit peu dessus. Enfin, elle débute à l'échelle de la recherche... Cela fait 10 ans que des gens s'y intéressent, mais c'est encore assez récent. Ainsi, il est encore assez compliqué de trouver des sources claires.

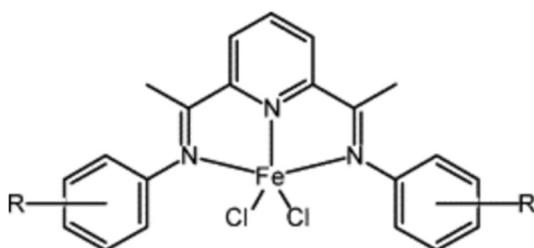


Figure 5 : Exemple de ligand innocent

### L. C. : Pourquoi avez-vous choisi de réaliser une thèse et pourquoi dans ce domaine en particulier ?

C'est une excellente question. A l'issue de mon agrégation j'avais le choix : ou bien enseigner immédiatement (c'est la première possibilité quand on est professeur.e agrégé.e) ou bien la possibilité d'effectuer un doctorat et de prendre mon poste d'enseignante plus tard. Et j'estime que pour enseigner dans le supérieur donc que ce soit en classe préparatoire, à l'université, aux ENS, en école d'ingénieurs tout ce que vous voulez, il faut avoir une expérience de recherche de longue durée en partie pour pouvoir bien orienter les élèves dans leur choix professionnel. Je sais que beaucoup d'élèves peuvent être un peu réfractaires à la thèse et cela se comprend. Mais cela peut aussi en intéresser certain.e.s et à mon

avis c'est bien d'avoir ce vécu là pour pouvoir orienter les élèves vers des parcours adaptés à leur personnalité. C'est la raison pour laquelle j'ai choisi de faire une thèse, ajoutez à cela bien sûr que ça m'intéresse de faire un petit peu de recherche.

Concernant le choix de ce laboratoire en particulier, c'est parce que je voulais absolument faire de la chimie organométallique qui soit orientée vers de la chimie verte. Et je dis bien orienté, parce que je suis loin de faire de la chimie verte pour l'instant. Je fais de la recherche fondamentale donc la recherche fondamentale n'est pas forcément la plus verte. Mais l'utilisation du fer, la catalyse ce sont des points très importants de la chimie verte. Je voulais un laboratoire qui s'intéresse à ces thématiques là et finalement il n'y en a pas tant que ça, parce que la chimie du fer est récente, elle fonctionne difficilement. Si c'était si simple de travailler avec du fer, on l'aurait fait depuis bien longtemps. Ce ne sont pas les sujets qui fonctionnent le mieux, pour lesquels on peut avoir pleins de résultats et qui fonctionnent très vite donc ce ne sont pas les plus attrayants, malheureusement. Ainsi, il est assez difficile de trouver un laboratoire qui réunit toutes ces conditions et j'ai eu la chance de rencontrer mon directeur de thèse presque par hasard disons, en cherchant des propositions et en m'intéressant à ses sujets de recherche. Il travaille sur le fer depuis un petit moment maintenant. J'ai regardé ce qu'il faisait et j'ai pensé que ça pourrait être très intéressant de travailler avec lui vue l'optique dans laquelle il dirigeait sa chimie.

---

Merci d'avoir lu la première partie de l'interview de Mae Robin ! Dans une seconde partie, vous découvrirez les réflexions qui l'ont conduite à choisir ce parcours et des conseils pour ceux souhaitant faire une thèse !