

Laudatio

on

the Doctor Honoris Causa

academic title awarding

to

Prof. Eric Saint-Aman



**Stimate Domnule
Profesor Eric Saint-Aman,
Stimați membri ai Senatului
Universității POLITEHNICA
din București,**

Distinși Oaspeți,

Doamnelor și Domnilor,

Am onoarea și deosebita plăcere de a vă prezenta, la această ocazie festivă, câteva aspecte ale vieții și activității distinsului Profesor doctor inginer Eric Saint-Aman, Prorector al Universității *Joseph Fourier* din Grenoble.

S-a născut în 8 octombrie 1958 în Besançon (Doubs, Franța). A obținut titlul de inginer la *Ecole Nationale Supérieure d'Electrochimie et d'Electrometallurgie* din Institut National Polytechnique de Grenoble, unde în 1981 a absolvit și ciclul de master, în specialitatea Electrochimie.

La Institutul Politehnic din Grenoble finalizează în 1983 o primă teză de doctorat, *Dizolvarea anodică a staniului în mediu bazic și a aurului în mediu acid*, iar ulterior devine doctorand în Științe Fizice în cadrul Universității *Joseph Fourier* astfel că în 1989 obține al doilea titlu de Doctor, cu teza intitulată *Studii electrochimice ale*

**Most esteemed
Professor Eric Saint-Aman,
Esteemed members of the
University POLITEHNICA
of Bucharest Senate,**

High distinguished Guests,

Ladies and Gentlemen,

We have the honor and the exquisite pleasure to present at this ceremony some aspects of the life and career of the distinguished Professor Dr. Engineer Eric Saint-Aman, Vice-President of "Joseph Fourier" University from Grenoble, France.

He was born on October 8, 1958, and grew up in Besançon (Doubs, France). He received his B.S. as engineer from "Ecole Nationale Supérieure d'Electrochimie et d'Electrometallurgie", which is a Faculty belonging to Institut National Polytechnique de Grenoble; he also graduated here the Master courses in Electrochemistry specialty, in 1981.

He finalized in 1983 a first PhD thesis at National Institute of Grenoble entitled "Anodic dissolution of tin in basic medium and of gold in acidic medium". Thereafter, he has been enrolled as PhD student in Physical Sciences at „Joseph Fourier" University Grenoble, and obtained in 1989 his second title of

compușilor de inclusiune în ciclodextrine.

Întreaga carieră profesională a desfășurat-o la Universitatea Joseph Fourier Grenoble, în care a fost titularizat pe rând ca lector (1984-1990), conferențiar (1990-1998) și profesor titular (după 1998). Lucrează în departamentul de *Chimie moleculară* al Facultății de Chimie. A fost ales Prorector (Vicepreședinte) al Universității, cu sarcini de cercetare, respectiv în domeniul: Chimie, Științele vieții și Sănătate. Ca profesor în cadrul departamentului, conduce o echipă cu numeroși tineri cercetători, având subiecte de cercetare legate de *Electrochimia sistemelor moleculare cu efect de tip bio (bio-inspired systems)* și *dispozitive capabile de convertire moleculară (switchable molecular devices)*. Este un cadru didactic și conducător de doctorat foarte apreciat.

Domenii de cercetare

Cariera sa de cercetare a început cu o teză de doctor-inginer. Avea un subiect foarte original și riscant, practic neexplorat combinând electrochimia cu termodinamica și studiul materialelor. S-a interesat de studiul structurilor de dizolvare anodică, în cadrul general al studiului unor sisteme cu mai multe stări de echilibru. Caracteristica de răspuns electrochimic la

Doctor with PhD thesis: „Electrochemical studies of inclusion compounds in cyclodextrins”.

He has conducted his entire professional career at the „Joseph Fourier” University from Grenoble, where he was lecturer (1984-1990), associate professor (1990-1998) and full professor (since 1998). He works at Molecular Chemistry Department from Chemistry Faculty. He was elected as Vice-President of his University, having management activities for the research in the field of Chemistry, Life Sciences and Health. As professor, he is in charge of a team with numerous young researchers studying subjects regarding “Electrochemistry of bio-inspired molecular systems” and “switchable molecular devices”. He is much appreciated as teacher and PhD advisor.

Research fields

His research career began with an engineer doctoral thesis. It had a very original and risky subject, virtually unexplored then combining electrochemistry, thermodynamics and materials study. He was interested in the study of structures of anodic dissolution in the general framework of the study of systems with multiple steady states. The characteristic electrochemical res-

oxidarea anodică a staniului într-un mediu bazic sau a aurului în mediu de acid clorsulfonic prezintă tranziții bruște de curent, asociate cu un fenomen de pasivare-reactivare. Când această curbă este trasată folosind un echipament original pentru acel moment și care permite să se varieze panta dreptei de încărcare, aceasta este în formă de Z, manifestând o multivarianță care este caracteristică existenței mai multor stări de echilibru. În asociere cu aceste stări de echilibru multiple a evidențiat existența unor structuri neregulate de dizolvare. Acest rezultat de pionierat a fost explicitat printr-un model care se bazează pe termodinamica de demixiune.

Dornic de a-și extinde gama de abilități, s-a interesat de unele aspecte ale electrochimiei supramoleculare, în momentul când chimia supramoleculară a luat naștere, ca urmare a Premiului Nobel acordat lui Jean-Marie Lehn.

Studiul electrochimic al compușilor de inclusiune în ciclodextrine a fost subiectul tezei sale de doctorat de stat. A demonstrat eficacitatea unui studiu electrochimic pentru caracterizarea asocierilor substrat-cyclodextrină. În această lucrare a reușit să combine date termodinamice și cinetice privind asocierea dintre ciclodextrine

ponse of the anodic oxidation of tin in a basic medium or gold in chlorosulfuric acid medium has abrupt transitions of current associated with a phenomenon of passivation-reactivation. When this curve is plotted using an original equipment at that time and which allows to vary the slope of the load, it has a Z-shaped multivocity which is characteristic of the existence of multiple steady states. Associated with these multiple steady states, he has highlighted the existence of irregular dissolution structures. This pioneering result has been explained by a model which is based on the thermodynamics of demixing.

Anxious to open his range of skills, he has been interested in some aspects of supramolecular electrochemistry when supramolecular chemistry, following the Nobel Prize awarded to Jean-Marie Lehn took its rise.

The electrochemical study of inclusion in cyclodextrins compounds has been the subject of his PhD thesis state. He has showed the effectiveness of an electrochemical study for the characterization of substrate-cyclodextrin associations. He was able to combine thermodynamic and kinetic data on the association with cyclodextrins several series of homologous species to establish large 'kinetic and thermodynamic' lines electro-

și mai multe serii de specii omoloage pentru a stabili caracteristicile principale "cinetice și termodinamice" ale electrochimiei în medii cu ciclodextrine.

La sfârșitul anilor 80, cercetările sale s-au reorientat tematic. Într-adevăr, limitările sistemelor bazate pe ciclodextrine într-un mediu omogen l-au determinat să ia în considerare problema recunoașterii dintr-un unghi diferit, prin funcționalizarea speciilor gazdă cu electrofori și adaptarea situsului de complexare la țintă. În plus, deoarece aplicația avută în vedere se afla în domeniul senzorilor, a fost de asemenea necesar să se ia în considerare problema imobilizării elementului de recunoaștere pe suprafața unui electrod fie furnizându-i o anumită funcțiune (de exemplu electropolimerizabil), fie incluzându-l într-un material depus pe suprafață. Astfel, în această perioadă s-a familiarizat cu sinteza organică și cu elaborarea de electrozi modificați și de suprafete funcționalizate.

A abordat problema pregătirii și utilizării electrozilor modificați, interesându-se în primul rând de electrozii funcționalizați cu filme de poli (pirol-complecși de coordonare) și explorând activitatea acestor electrozi în procesele electrocatalitice. Si-a extins apoi domeniul de expertiză spre electrochimia moleculară și, în

chemistry mid-cyclodextrins.

At the end of 1980s a thematic reorientation of his research field occurred. Indeed, the limitations of systems based on cyclodextrins in a homogeneous medium led him to consider the problem of recognition from a different angle, by functionalizing the host species by electrophores and adapting the complexation site to the target. In addition, since the intended application lies in the field of sensors, it has been also appropriate to consider the problem of immobilization of the recognition element on the surface of an electrode either by providing it with a particular function (for example electropolymerizable) or allowing its engagement within a material deposited on the surface. So he opened himself to organic synthesis and to the development of modified and functionalized surface electrodes.

He entered the problem of the preparation and use of modified electrodes being interested initially by the electrodes functionalized films of poly(pyrrole-coordination complexes) and exploring the activity of such electrodes with respect to electrocatalytic processes. Then he extended his field of expertise to molecular electrochemistry, and more particularly, to the coordination complexes. This expertise in modified electrodes

special, către complecșii de coordinare. Această expertiză în domeniul electrozilor modificați a fost testată prin dezvoltarea de materiale de electrod înzestrate cu proprietăți de recunoaștere moleculară. De exemplu, a arătat că un electrod modificat cu film de polipirol funcționalizat cu o grupă chirală derivată din alfa-D-glucoză este capabil în procesul de dopaj să distingă izomerii (R) și (S) din dopant sau că electrodul modificat obținut prin electropolimerizarea de pirol-ciclodextrină are proprietățile unui senzor amperometric al cărui proces de recunoaștere electrochimică se bazează pe fenomenul de inclusiune competitivă dintre substrat și o sondă electroactivă. Aceste două exemple au pus bazele pentru recunoașterea electrochimică folosind materiale moleculare de electrod și au continuat lucrările lui P.D. Beer și P. Gale din Anglia, respectiv Statele Unite ale Americii.

În colaborare cu grupul lui J.L. Pierre, s-a interesat de studiile de analogi sintetici ai sistemelor enzimatici și, în special, ale modelelor de superoxid dismutază și galactozoxidază. Într-adevăr, tehnicele electrochimice și spectroelectrochimice au apărut inevitabil în acest domeniu de studiu al fenomenelor biologice care implică transferuri succesive de electroni. A fost implicat în dezvoltarea de modele structurale și funcționale ale

was tested by developing electrode materials gifted with molecular recognition properties. For example, he has shown that a modified polypyrrole film functionalized with a chiral electrode group derived from alpha-D-glucose is capable, in its doping process to distinguish isomers (R) and (S) of dopant, or, that the modified electrode resulting from electropolymerization of pyrrole-cyclodextrin has properties of an amperometric sensor with an electrochemical recognition phenomenon process is based on a of competitive inclusion between a substrate and an electroactive probe. These two examples have laid the groundwork for the electrochemical recognition proven by molecular electrode materials and extended the work of P.D. Beer and P. Gale in England and the United States.

In collaboration with the group of J.L. Pierre, he was interested in studies of synthetic analogues of enzyme systems and, in particular, models for superoxide dismutase and galactose oxidase. Indeed, electrochemical techniques and spectroelectrochemical appeared inevitable in this field of study of biological phenomena involving transfers "electron by electron." He was involved in building structural and functional models of the active center. Therefore, his research

centrului activ. Prin urmare, în grupul său de cercetare s-au investigat și caracterizat mai multe serii de complecși originali macrocyclici, macrobicyclici, mononucleari, homobinucleari sau heterobinucleari. Dincolo de aceasta, s-a angajat într-o nouă provocare legată de modelarea metaloenzimelor (de exemplu galactozoxidaza) capabile să transfere mai mulți electroni și care implică un radical organic. Din acest punct de vedere, a propus primul exemplu de model sintetic de galactozoxidază a cărei oxidare de un electron conduce la o specie de tip Cu(II)-radical organic. Acest aspect al cercetării sale se va descrie în detaliu în continuare.

Cu toate acestea, cel mai important accent al cercetărilor sale este legat de "recunoașterea electrochimică", care a fost centrul preocupărilor sale. La sfârșitul anilor '90, a avut dorința să dezvolte o temă de cercetare nouă, în curs de dezvoltare în acel moment în laboratorul său, concentrându-se pe recunoașterea electrochimică cu receptori redox activi și, mai general, pe electroanaliză. Toată această activitate a fost posibilă prin colaborări de succes, în special cu colegii de la Universitatea POLITEHNICA din București. A condus studii de o importanță semnificativă în cadrul

group investigated and characterized several series of original macrocyclic complexes, macrobicycllic, mononuclear, homobinuclear or heterobinuclear. Beyond that, he was engaged in a new challenge, modeling metalloenzymes (eg galactose oxidase) capable of transferring several electrons and involving an organic radical. From this point of view, he proposed the first example of synthetic model of galactose oxidase which by one-electron oxidation leads to a type species Cu(II)-organic radical. This aspect of his research will be described in detail later.

However, the most important point in his research remains the 'electrochemical recognition' which was the heart of his business. In the late 90s, his ambition was to develop a research theme emerging at this time in his lab, focusing on the electrochemical recognition by redox active receptors and, more generally, on the electroanalysis. All this activity was made possible through successful collaborations in particular with colleagues from the University Politehnica of Bucharest. He conducted significant studies in the frame of more research scientific projects. His scientific approach is based on the following concept. A molecular receptor recognizes a spe-

mai multor proiecte de cercetare. Abordarea sa are la bază următorul concept: un receptor molecular recunoaște o specie prin interacțiuni specifice la nivel molecular (coordinare, legături de hidrogen, interacțiuni electrostatice și hidrofobe/hidrofile). Pentru a-l face potrivit pentru detectarea și testarea unui substrat țintă, receptorul trebuie să fie dotat cu o particularitate suplimentară prin substituirea cu o grupare funcțională care prezintă un semnal ușor exploabil, cum ar fi activitate optică sau electrochimică. Receptorii moleculari redox-activi, care constau din ansamblul dintre un situs de complexare și un situs electroactiv, pot recunoaște electrochimic (amperometric sau potențiometric, în special) o substanță țintă atunci când complexarea produce o schimbare semnificativă în activitatea redox. Legătura eficientă între locul de complexare și centrul redox este o condiție prealabilă pentru o transmisie bună (măsurabilă prin spațiu sau prin rețea de legături conjugate) a informațiilor asupra "complexării" între aceste două subunități. Acești receptori redox sunt deosebit de interesanți pentru capacitatea lor de a detecta speciile electroinactive.

În acest context, pe lângă sinteza și studiul unor noi receptori redox pentru detectarea și determinarea cationilor metalici

cies developing specific interactions at the molecular level (coordination, hydrogen bonds, electrostatic and hydrophobic/hydrophilic interactions). To make it suitable for detecting and assaying a target substrate, the receptor must be provided by an additional feature through substitution with a functional group which gives an easily readable signal, such as an optical or electrochemical activity. The redox-active molecular receptors, consisting of an assembly between the complexation site and the electroactive site, can recognize electrochemically (amperometrically or by potentiometry in particular) a target substance if the complexation causes a significant change in their redox activity. Effective connection between the site of complexation and the redox center is a prerequisite for good transmission (measurable through space or through a network of conjugated bonds) information on the 'complexation' between these two subunits. These redox receptors are particularly interesting in their ability to detect electroinactive species.

In this context, adjacent to the synthesis and study of new redox receptors for detection and determination of metal cations and anions, he directed his research

și a anionilor, cercetările sale au fost îndreptate spre funcționalizarea de electrozi cu acești receptori, în scopul dezvoltării de senzori chimici noi. Aceasta este un pas dificil, datorită denaturării fenomenelor de recunoaștere și de transmitere a informațiilor care pot să apară la imobilizare. Cu toate acestea, s-au obținut rezultate remarcabile. Receptorii redox cuprinzând o unitate de complexare de tip eter coroană au fost deosebit de bine adaptați pentru recunoașterea de cationi alcalini și alcalino-pământosi, grupul său dezvoltând o serie de astfel de ionofori redox. Acest studiu a fost extins la receptorii derivați din ferocen, tris (bipiridina) ruteniu și baze Schiff în fază omogenă sau imobilizate.

În particular, a demonstrat valoarea unei măsurători de impedanță în cazul unor filme de receptori redox; această tehnică permite creșterea semnificativă a intervalului de concentrații măsurabile. În plus a demonstrat, de asemenea, potențialul complexanților de tip ferocen-polipiridină. În afara de capacitatea lor pentru detectarea multor cationi de metale tranziționale, astfel de liganzi sunt modele bune pentru studierea cuplajului electronic dintre centrele heterometalice în diferite stări de oxidare. Ei stau, de asemenea, la baza unei chimii

towards the electrode by functionalizing these receptors, the purpose of these studies being the development of novel chemical sensors. This is a difficult step, due to the denaturing the phenomenon of recognition and transmission of information which can occur during the immobilisation. However, remarkable achievements have been obtained. Redox receptors comprising a complexing crown ether unit were particularly well suited to the recognition of alkali and alkaline earth cations and his group have developed a series of such redox ionophores. This study was extended to receptors derived from ferrocene, tris (bipyridine) ruthenium and Schiff bases in homogeneous or supported phase.

In particular, he demonstrated the value of a detection impedance measurement when considering films of redox receptors; this technique can significantly increase the range of measurable concentrations. In addition, he demonstrated the potential of ferrocene - polypyridine type complexes. Besides their interest for the detection of many transition metal cations, such ligands are good models for studying an electronic coupling between heterometallic centers in different

și electrochimii de coordinare foarte bogate. Un exemplu semnificativ este complexarea originală de fier(II) cu liganzi ferocenici de bis (2,2'-bipiridina sau 1,10-fenantrolină), ceea ce duce la complecși neobișnuiți și stabili de tipul $[Fe(II)\text{-bis(bipy)}]^{2+}$ și $[Fe(II)\text{-bis(phen)}]^{2+}$.

S-a confruntat mai apoi cu provocări speciale, ca detectarea lantanidelor de către receptori redox, un domeniu care a fost abordat doar foarte rar până atunci. S-a dezvoltat un ligand tripododal cu structură foarte simplă care are proprietăți remarcabile pentru detectarea lantanidelor și actinidelor în mediu apă. Rezultatul l-a constituit detectarea unei evoluții clare a electroactivității ligandului în prezență de cationi, cum ar fi Sm^{3+} , Y^{3+} , Eu^{3+} sau La^{3+} . Ea se bazează pe un mod original de transmitere a informațiilor de complexare. Coordinarea ionului metalic țintă conduce la o modificare semnificativă a comunicării electrochimice între grupările ferocenice ale ligandului.

Rolul central al anionilor în multe procese chimice și biologice, precum și în problemele de mediu, explică interesul tot mai mare care a fost acordat cercetărilor sistemelor capabile să detecteze anioni printr-o tehnică simplă.

oxidation states. They are also the basis of a chemistry and electrochemistry of a very rich coordination. A significant example is the original complexation of iron (II) by bis (2,2'-bipyridine or 1,10-phenanthroline) ferrocene ligands, which results in unusual and stable complexes of the type $[Fe(II)\text{-bis(bipy)}]^{2+}$ and $[Fe(II)\text{-bis(phen)}]^{2+}$.

He then faced to particularly "challenging" targets: the detection of lanthanides by redox receptors, an area that had been only very occasionally addressed to then. He developed a very simple structure, tripododal ligand with remarkable properties for the detection of lanthanides and actinides in aqueous medium. The detection result of a clear evolution of the electroactivity of the ligand in the presence of cations such as Sm^{3+} , Y^{3+} , Eu^{3+} or La^{3+} . It is based on an original mode of transmission of complexation information. Indeed, the coordination of the targeted metal ion leads to a significant modification of the electrochemical communication between the ferrocene groups of the ligand.

The central role of anions in many chemical and biochemical processes, as well as environmental issues, explains the growing interest given to systems capable of detecting anions by a simple technique.

Receptorii neutri derivați de ferocen pot complexa și recunoaște electrochimic anioni printr-o combinație de diferite interacțiuni: acid - bază Lewis, hidrofil/hidrofob, electrostatice, legături de hidrogen. A dezvoltat receptori originali, sofisticăți, construiți pe o unitate structurală de ciclotriveratrilenă conținând trei grupări ferocen și un situs de complexare (donor de legături de H) format din 3-6 grupuri amide. În acești receptori (și, de asemenea, în cei de tip bipyridină-ferocen - acceptori de legături de hidrogen, conținând, de asemenea, funcțiuni amidă), interacțiunile electrostatice (formarea de perechi de ioni ferricinium-anion) joacă un rol esențial în procesul de recunoaștere a anionilor cum ar fi H_2PO_4^- , HSO_4^- sau ATP^{2-} în mediu organic. Această observație l-a condus la testarea unor derivați extrem de simpli de ferocen ca "sondă" de anioni (cationul de ferocenilmethyltrialchilammoniu).

Interacțiunea electrostatică care se dezvoltă în starea redusă cu anumiți anioni este foarte consolidată în forma lor tetraalchilamoniu-ferriciniu. În prezența anionilor H_2PO_4^- și ATP^{2-} , apariția unui sistem redox specific a permis testul lor amperometric. Au rezultat versiuni imobilizabile și electrozi modificați, ușor de obținut prin electropolimerizare

Neutral ferrocene derivatives receptors can complex and electrochemically recognize anions through a combination of different interactions: Lewis acid - base, hydrophilic/hydrophobic, electrostatic, hydrogen bonding. He developed the original receptors, sophisticated built on cyclotriveratrilenene structuring unity comprising three ferrocene groups and a complexing site (H bond donor) formed from 3-6 amide groups. In these receptors (and also in those of the type bipyridine-ferrocene - H bonds acceptors - also containing amide functions), electrostatic interactions (ion pair formation between anion and ferricinium ion) play an essential role in the recognition process of anions such as H_2PO_4^- , HSO_4^- or ATP^{2-} in organic medium. This observation led them to test extremely simple ferrocene derivatives as anion "probe": the ferrocenylmethyltrialkylammonium cation.

The electrostatic interaction they develop in the reduced state with certain anions is highly enhanced in their ferricinium tetraalkyl ammonium-form. In the presence of H_2PO_4^- and ATP^{2-} anions, the occurrence of a specific redox system allowed their amperometric assay. The resulting immobilisable versions and the modified electrodes were easily obtained by

de derivați pirol care conțin matriță complexantă și, astfel, filmele de polipirol funcționalizate au prezentat proprietăți selective față de detectarea de ioni dihidrogenfosfat în mediu organic.

De asemenea, trebuie remarcat faptul că cele mai multe dintre studiile privind recunoașterea electrochimică se efectuează în mediu molecular, în solvenți care permit dezvoltarea de interacțiuni de intensitate rezonabilă (legături de hidrogen, perechi de ioni etc.) între receptorul molecular și anioni, aceste interacțiuni fiind foarte favorizate în mediu apă. Transpunerea conceptului într-un mediu apă reprezintă încă o provocare pe care a abordat-o. Un prim succes a fost realizat cu receptori ferocen-bis-viologen care au avantajul de preorganizare a situsului prin "cușca" hexacationică de complexare asociată cu dezvoltarea de interacțiuni de tip transfer de sarcină, care să permită determinarea ionilor ATP^{2-} într-un mediu apă. Acest dozaj este posibil, de asemenea, prin utilizarea unui material polimeric corespunzător, care amplifică prin efect macromolecular schimbările de electroactivitate ale centrilor ferocenici în prezența anionului țintă.

Cu toate acestea, dincolo de căutarea pentru "cel mai bun" situs de complexare, optimizarea

electropolymerization of pyrrole derivatives containing a complexing pattern and thus functionalized polypyrrole films exhibited selective properties vis-a-vis the detection of dihydrogenphosphate ions in organic medium.

It should also be noted that most of the studies on the electrochemical molecular recognition are performed in molecular medium, in solvents that allow the development of reasonable intensity of interactions (hydrogen bonds, ion pairs, etc.) between the receptor and the molecular anion; these interactions are widely favored in an aqueous medium. The transposition of the concept in an aqueous medium was another challenge he decided to meet. A first success was achieved with receptors ferrocene-bis-viologen that take advantage of the preorganization site through the hexacationic complexation 'cage' associated with the development of charge transfer type interactions, enabling the determination of ions ATP^{2-} in aqueous medium. This assay is also possible by using the corresponding polymer material which amplifies through a macromolecular effect 'the changes in the electroactivity of ferrocene centers in the presence of the target anion.

However, beyond the search for 'best' complexation site, optimizing a receptor redox structure also

unei structuri receptoare redox necesită, de asemenea, luarea în considerare a diferitelor moduri de transmitere a informației între centrul redox și situsul de complexare. De exemplu, autoasamblarea ferocen-porfirinei conjugate funcționalizate - cuplată cu o comunicare intramoleculară electrică eficientă permite detectarea cantitativă a unei baze neutre, tradusă electrochimic de către centrul ferocenic, printr-un proces de tip "tail on - tail off" care implică metaloporfirina.

La începutul anilor 2000, a găsit o altă aplicație a recunoașterii electrochimice, care constă în dezvoltarea de comutatori moleculari care pot avea aplicații utile în domeniul de stocare a informației binare. În plus, unele dintre aceste comutatoare, deoarece dispun de mobilitate, pot fi privite ca motoare moleculare. Aceasta este un domeniu de cercetare în expansiune, inițiat de grupurile Stoddart, Fabrizzi și Wild. A făcut legătura între lucrările acestora și expertiza colectivului său în domeniul recunoașterii electrochimiei într-o aventură pe calea nano-electrochimiei supramoleculare.

Sub efectul unui impuls extern (electrochimic, în acest caz), comutatorul trece de la o configurație la alta, aceasta fiind însotită de o mișcare și o schimbare a unei proprietăți fizico-chimice măsurabile,

requires consideration of the various modes of transmission of information between the redox center and the site of complexation. For example, self-assembly of conjugate functionalized ferrocene - porphyrin coupled to an effective intramolecular electronic communication allows for the quantitative detection of a neutral base, electrochemically translated by the ferrocene center, via a "tail on-tail off" type process involving the metalloporphyrin.

In the early 2000s, he found another application of the electrochemical recognition which lies in the development of molecular switches that may find useful applications in the field of binary information storage. In addition, some of these switches, since they are endowed with movement, can be regarded as molecular motors. This is an area of growing research, initiated by groups Stoddart, Fabrizzi, and Wild. So he made the bridge between these outstanding works and his group expertise in electrochemical recognition to venture on the path of supramolecular nanoelectrochemistry.

Under the effect of an external pulse (electrochemical in this case), the switch switches from one configuration to another, this being accompanied by a tilting movement and a change in a measurable

care permite evaluarea stării sistemului. Primul sistem proiectat este construit pe complexe de cupru cu liganzi de tip ferocen-cyclam. Forța motrice a mișcării, care se caracterizează prin comutarea controlată a substituenților cyclamului de o parte și de alta a planului său, se bazează pe preferințele geometrice diferite ale sferei de coordinare a cuprului în funcție de starea sa redox. Sistemul dezvoltat prezintă toate caracteristicile unui comutator redox înzestrat cu mișcare, în ceea ce privește reversibilitatea, cinetica și stabilitatea.

Cu toate acestea, rezultatele cele mai spectaculoase pe care le-a publicat în jurul anului 2010, se referă la consolidarea electrochimiei moleculare ca instrument pentru procesele de activare și transducție la scară moleculară. În acest context, s-a orientat spre două direcții: prima se referă la formarea, activarea prin transfer de electroni și controlul mișcărilor moleculare în arhitecturi comutabile; a doua este dedicată dezvoltării de strategii originale de inginerie electrochimică în domeniul sintezei de analogi porfirinici.

A exploatat proprietățile electrochimice pentru structuri de viologen care în formă mono redusă se pot asocia în mod spontan pentru a forma dimeri π . Acești complexe sunt caracterizați

physical chemical property which enables reading the state of the system. The first system he designed is built on copper complexes with ferrocene-cyclam ligands. The driving force of the movement, which is characterized by controlled switching of cyclam substituents on either side of its midplane, is based on the preferences of the different geometric sphere of coordination of copper according to its redox state. The system he has developed has all the characteristics of a redox switch endowed with motion, in terms of reversibility, kinetics, stability

The most spectacular results he published around 2010, reside however in the valorization of molecular electrochemistry as a tool for activation and transduction processes at molecular scale. In this context, he focused on two directions: the first concerns the formation, the electron transfer activation and the control of molecular movements in switchable architectures; the second is dedicated to developing innovative strategies of electrochemical engineering in the field of porphyrin analogues' synthesis.

So he has exploited the electrochemical properties of the viologen motifs, which could associate spontaneously in mono-reduced state to form π - dimers. These complexes are characterized

de un aranjament față în față al radicalilor produși prin reducerea catodică a viologenului. Această forță motrice, activată de transferul de electroni, stă la baza comutatorului molecular care a fost dezvoltat. Această strategie, extrem de originală, a fost pusă în aplicare pentru două tipuri de arhitecturi originale, bis- porfirine "pacman" și derivați ai ferocenului bis - funcționalizați, care vizează două tipuri diferite de mișcări intramoleculare electroinduse. S-au sintetizat astfel pensetele moleculare "pacman" care asociază un fragment de propil bis - viogen, care mimează articulația pensetei, prin niște distanțatori de tip fenil, cu doi cromofori porfirinici liberi sau metalați. A demonstrat fără echivoc că reducerea electrochimică a unităților viogen de la articulația pensetei, realizată la temperatură camerei și în solvenți organici uzuali, produce o dimerizare intramoleculară π . Activarea acestor pensete moleculare prin transfer de electroni este, prin urmare, însotită de schimbarea de la o geometrie deschisă la una închisă. Acest efect de pensetă a fost valorificat pentru a complexa un ligand bi-dentat prins în "sandvici" între două unități metalo - porfirinice.

De asemenea, a abordat problema mișcării de rotație care fusese doar puțin investigată.

by a face to face arrangement of radicals formed by cathodic reduction of the viologens. It is this driving force that maintains the assembly of molecular switcher that he has developed. This highly original strategy has been implemented for two types of original architectures, bis-porphyrins "pacman" and bis-functionalized ferrocene derivatives, targeting two different types of intramolecular electron - induced movements. He synthesized the "pacman" molecular tweezers that associate a propyl-bis-viogen moiety, the hinge clamp, linked by phenyl spacers to two porphyrin chromophores - free base or metallated. He demonstrated unambiguously that the electrochemical reduction of the hinge viogen units, performed at room temperature and in common organic solvents results in a intramolecular π - dimerization. The activation of these molecular tweezers by electron transfer is therefore accompanied by the switching from an open to a closed geometry. This pincer effect has been used for the complexation of a bi-dentate ligand "sandwiched" between the two metallo-porphyrin units.

He also discussed the rotational movement hitherto only a little explored.

The second part of the theme of electrochemical activation he

Cea de a doua parte a temei de activare electrochimică pe care a abordat-o se referă la procesul de ciclizare prin cuplare oxidativă care implică formarea de legături carbon-carbon. Mai exact, abordarea grupului său de cercetare a constat în dezvoltarea unor strategii de inginerie electrochimică pentru a avea acces la porfirine extinse. Identificarea unui agent de oxidare adecvat pentru sinteza unui anumit macrociclu este într-adevăr o problemă recurrentă în sinteza acestor molecule. Rezultatele obținute au demonstrat că metodele electrochimice, datorită ușurinței de punere în aplicare și a naturii lor modulabile (gamă largă de potențiale accesibile, materiale de electrod variate), sunt potrivite pentru această problematică. Abordarea originală a permis evitarea formării polimerilor de pirol și orientarea reactivității radical cationilor electrogenerați către arhitecturi macrociclice.

Înainte de a încheia descrierea parcursului său științific, trebuie să menționăm activitatea din anii 1998-2003 în domeniul sistemelor metalo-enzimatice implicate într-o transformare de tip redox care influențează ciclul catalitic al transferurilor monoelectronice successive. Aceste lucrări au fost, de fapt, realizate în colaborare cu echipa lui J.L. Pierre, pionier în

studied addresses the issue of cyclization processes by oxidative coupling involving the formation of carbon-carbon bonds. More specifically, his group approach has been to develop electrochemical engineering strategies to access the expanded porphyrins. The identification of a suitable oxidizing agent for the synthesis of a particular macrocycle is indeed a recurring problem in the synthesis of these molecules. The obtained results demonstrated that the electrochemical methods, due to their ease of implementation and their modular nature (wide range of potential accessible, various electrode materials) are well suited to this problem. The original approach that he used avoids the formation of polymers of pyrrole and directs the reactivity of the electrogenerated radical cations to macrocyclic architectures.

However, before concluding his scientific career, it must be briefly come back at the work he has done in the years 1998-2003 in the field of metallo-enzyme systems involved in a redox transformation which influences their catalytic cycle of successive monoelectronic transfers. These works were in fact carried out in collaboration with the team of J.L. Pierre, pioneer in the field. In this theme, two broad categories of proteins are identified:

domeniu. În această tematică se identifică două mari categorii de proteine: cele pentru care numărul de electroni necesari pentru conversia enzimatică este egal cu cel care poate fi eliberat de către centrul metalic și cele pentru care este necesar să se ia în considerare o intervenție a unui radical organic al haloproteinei. Scopul cercetărilor a fost acela de a oferi acestor modele proprietăți de recunoaștere care pot face posibilă selecția unui substrat adecvat pentru enzima care este mimată și, pe de altă parte, de a sintetiza și caracteriza speciile de tip metal-radical organic cuplate. În acest context, a descris primul model funcțional de galactozoxidază care oxidează selectiv alcooli primari la aldehyde, prin intermediul unui metal-radical organic. În plus, s-au sintetizat și caracterizat electrochimic noi modele de fosfatază acidă purpurie sau de catecholază. Este de menționat că mecanismul de acțiune al modelelor de catecholază care au fost studiate implică, de asemenea, intervenția unei specii de tip metal-radical organic.

Profesorul Saint-Aman este o personalitate științifică activă. A organizat și presidat numeroase manifestări internaționale despre tehnici analitice noi, a prezentat lucrări de înaltă ținută științifică în Franța, Germania, Austria, Italia, Olanda, Grecia, Cehia, Finlanda, Chile și România.

those for which the number of electrons required for the enzymatic conversion is equal to that which can be delivered by the metal center and those for which it is necessary to consider the intervention of an organic radical of the holoprotein. His goal was to give these models some recognition properties which could enable the selection of the proper substrate of the enzyme that could mimic and on the other hand, to synthesize and characterize the coupled organic radical metal species. In this context, he has described the first functional model of galactose oxidase which selectively oxidizes primary alcohols to aldehydes via a metal-organic radical species. In addition, new models of purple acid phosphatase or of catecholase, for example, have been synthesized and electrochemically characterized. Note that the mechanism of action of catecholase models that were studied also involves a kind of metal-organic radical.

Professor Saint-Aman is an active scientific personality. He organized and presided numerous international events concerning new analytical techniques, he presented work of a high scientific level in France, Germany, Austria, Italy, Holland, Greece, Czech Republic,

A susținut cercetările colaboratorilor săi de la Universitatea din Chișinău, Institutul Leiden, Concepcion Chile, Universitatea POLITEHNICA din București, rezultând astfel numeroase articole comune. Cercetările curente sunt acum îndreptate spre dezvoltarea și implementarea acestei noi clase de sisteme moleculare de inspirație *bio* și ale dispozitivelor capabile de interconversie moleculară, fapt ce conduce la îmbunătățiri semnificative ale performanțelor dispozitivelor electronice și optoelectronice (*plastic electronics*).

Profesorul Saint-Aman este implicat în cercetare în direcțiile: Electrochimie, Senzori electrochimici, Metode electrochimice, Analiză electrochimică.

Profesorul Saint-Aman a publicat peste 120 de articole în reviste ISI cu impact, lucrările sale au fost citate de circa 2500 ori și are un indice Hirsh egal cu 28. A prezentat numeroase lucrări invitate, key-note și plenare la diverse manifestări științifice internaționale incluzând manifestări organizate în Romania (Journée d'Electrochimie, Atelier NOMARES, RSE-SEE 3, RICCCE). Este director al laboratorului Redox and Organic Chemistry (28 de angajați permanenti) și al Laboratorului de Excelență ARCANE (o rețea de 9 laboratoare cu 150 de angajați permanenti).

Finland, Chili and Romania.

He supported the research activities of collaborators from University of Chișinău, Leiden Institute, Concepcion Chile, University POLITEHNICA of Bucharest, resulting in several articles. The current researches are focused on the development and implementation of this new class of molecular bio-systems and of devices capable of molecular interconversion, which leads to important improvement of the performances of electronic devices and optoelectronics ("plastic" electronics).

Prof. Saint-Aman is involved in research in the areas of: Electrochemistry, Electrochemical Sensors, Electrochemical Methods, and Electrochemical Analysis.

Professor Saint-Aman has published over 120 articles in important ISI publications, his works being cited about 2500 times and he has a Hirsh index of 28. He presented numerous invited papers, key-notes and plenary at several international scientific events including some in Romania (Journées d'Electrochimie, Atelier NOMARES, RSE-SEE 3, RICCCE). He is the director of the Redox and Organic Chemistry Laboratory (28 permanent employees) and of the Excellence Laboratory ARCANE (a network of 9 laboratories with 150 permanent employees).

Contribuția la promovarea colaborării cu Universitatea POLITEHNICA din București

În ceea ce privește contribuția Profesorului Saint-Aman la antrenarea grupurilor de cercetare din cadrul Facultății de Chimie Aplicată și Știința Materialelor din Universitatea POLITEHNICA din București (UPB – CASM), precum și la creșterea vizibilității sale internaționale se pot menționa următoarele:

- participarea la stagii de cercetare în Grenoble, cu susținerea finanțieră din partea Universității Joseph Fourier și a Regiunii Rhone-Alpes (prin programe TEMPRA), a numeroși tineri (doctoranzi, cercetători, cercetători postdoc, cadre didactice) și a unor cadre didactice cu experiență: Eleonora-Mihaela Ungureanu, Angela Popescu, Teodor Vișan, Mihai Buda, Ion Ion, Ion Alina Catrinel, Ion Ana, Adriana Iordache, Lidia Marin, George-Octavian Buică.

- sprijin la organizarea de conferințe internaționale de prestigiu (2nd International Symposium on Electrochemistry – A frontier field of theoretical an practical interest ELFI 2000 Universitatea POLITEHNICA din București, Journee d'Electrochimie Sinaia 2009, RSE-SEE 3, București 2012) și a workshop-ului internațional NOMARES, edițiile 2010 și 2012;

- rezolvarea unor programe de cercetare comune, susținute

Contribution to promote collaboration with University POLITEHNICA of Bucharest

Regarding the contribution of Professor Saint-Aman in the formation of the research groups from Faculty of Applied Chemistry and Science of Materials, University POLITEHNICA of Bucharest (UPB – CASM), as well as in enhancing its international visibility there are some aspects to be mentioned:

- participation in research stages in Grenoble, France with the financial support of University Joseph Fourier and of Rhone-Alpes Region (by TEMPRA programs) of many PhD students, researchers, Postdoctoral researchers, and professors like: Eleonora-Mihaela Ungureanu, Angela Popescu, Teodor Vișan, Mihai Buda, Ion Ion, Ion Alina Catrinel, Ion Ana, Iordache Adriana, Marin Lidia, Buica George-Octavian.

- support in organizing important international conferences (2nd International Symposium on Electrochemistry – A frontier field of theoretical an practical interest ELFI 2000 Universitatea POLITEHNICA din București, Journee d'Electrochimie Sinaia 2009, RSE-SEE 3, București 2012) and international NOMARES workshop, 2010 and 2012 editions.

- solving of some important joining research programs, supported by bilateral programs (*Electrochemical recognition with*

prin programe bilaterale (*Recunoaștere electrochimică cu ajutorul ionoforilor redox-activi*: TEMPRA cu finanțare de la Région Rhône-Alpes, 1994-1997; *Sinteza și caracterizarea de liganzi redox-activi pe bază de polipiroli*, AUPELF-UREF (LAF 611) 2000-2001.

- colaborarea la lucrări de cercetare în cadrul a șapte granturi naționale
- elaborarea și participarea cu lucrări de cercetare comune (conferințe invitate, comunicări orale, postere) la manifestări internaționale de prestigiu (20 de lucrări, trei conferințe invitate) și publicate în reviste științifice de specialitate (26 lucrări publicate);
- între profesorul Saint-Aman și cadre didactice, cercetători și doctoranzi din Facultatea CASM au avut loc numeroase discuții și sugestii legate de inițierea și dezvoltarea de cercetări în domeniul materialelor pe bază de polipiroli pentru aplicații în domeniul senzorilor electrochimici.

În concluzie, se poate aprecia că realizările științifice ale Profesorului Eric Saint-Aman, precum și interesul său manifestat pentru sprijinul doctoranzilor, cercetătorilor și cadrelor didactice din Facultatea CASM a UPB în domenii de vîrf ale cercetărilor pe plan internațional justifică pe deplin acordarea titlului de Doctor Honoris Causa al Universității POLIETHNICA din București.

redox-active ionophores, TEMPRA, Région Rhône-Alpes, 1994-1997; *Synthesis et caractérisation de polypyridyl-based redox-active ligands*, AUPELF-UREF (LAF 611) 2000-2001.

- collaboration in research works in 7 national grants
- elaboration and participation with common research activities (conferences, oral presentations, posters) at important international events (20 papers, 3 invited conferences) and published in speciality scientific publications (26 published papers);
- between professor Saint-Aman and the academic staff, researchers, and PhD students of the Faculty of Applied Chemistry and Science of Materials there have been many discussions regarding the initiation and development of researches in the field of polypyrrole based materials with applications in electrochemical sensors.

As a conclusion, we consider that through prestigious scientific achievements and his continuous interest manifested to promote the UPB research team in international leading research domains, Prof Eric Saint-Aman totally fulfils the requirements for being conferred the title of *Doctor Honoris Causa* of the University POLITEHNICA of Bucharest.