

Le fer en catalyse : un regard de la chimie appliquée

Les articles de ce dossier couvrent les principaux enjeux d'utilisation vertueuse des ressources naturelles et de développement de procédés à faible impact environnemental, non seulement pour des domaines d'applications majeures de l'industrie chimique (polymères, chimie pharmaceutique, silicones, produits biosourcés), mais aussi de l'énergie, avec un besoin crucial de développement de nouveaux catalyseurs sans métaux précieux ou rares pour convertir l'énergie chimique en énergie électrique (piles à combustible, électrocatalyseurs par exemple). La sélection des résultats présentés illustre souvent le fort potentiel des catalyseurs au fer, même si leurs performances sont encore inférieures à celles des procédés existants.

En catalyse moléculaire, on notera les réactions particulièrement prometteuses pour l'industrie que sont l'oligomérisation de l'éthylène pour la production d'alpha-oléfines, ou la polymérisation, l'hydrosilylation d'alcènes ou la réduction du CO₂. Nous avons nous-mêmes travaillé en catalyse d'oligomérisation par des complexes au fer qui présentaient une activité élevée. Les limitations que nous avons cependant relevées ont trait à une faible stabilité thermique et à la nécessité d'utiliser une grande quantité d'activateur de type MAO (méthylaluminoxane). La mise en œuvre du procédé avec le fer nécessiterait donc une adaptation des technologies actuellement au point avec d'autres métaux comme le nickel ou le zirconium : temps de séjour, gestion des exothermes et de la formation de cires...

L'importance de l'architecture des ligands comme « régulateur de la réactivité », bien décrite dans ce numéro spécial, est essentielle : le plus marquant est le développement des ligands pince tridente de type bis-imino-pyridine associés au Fe(0), Fe(II) ou Fe(III), ligand non innocent. Or, en catalyse homogène dans l'industrie, le plus coûteux, c'est souvent le ligand ! La quantité de métal est très faible. On vise de très fortes productivités en TOF ou TON en utilisant des ppm de métal par rapport à la charge, et le catalyseur n'est pas nécessairement recyclé. Ce que l'on demande au métal, c'est d'être supérieur en termes de sélectivité (sous-produits formés, cible rendement très élevée), car les étapes de séparation et de purification des produits sont coûteuses, et quelquefois en termes de robustesse face à la diversité des charges et de leur impuretés potentielles. Cela étant, un autre point important sont les rejets : il faut éviter des traces de métaux éventuellement toxiques dans les produits qui demandent des procédés de purification. C'est le cas en chimie pharmaceutique, mais aussi en pétrochimie avec l'utilisation du chrome ou du nickel. Pour cela, le fer a un rôle à jouer !

Le contrôle de la sélectivité et de la stabilité des catalyseurs via le contrôle de l'unicité du site actif est un enjeu majeur pour un transfert vers l'industrie. La complexité et la diversité des mécanismes réactionnels au fer (une richesse, mais aussi une difficulté) montrent l'importance de soutenir une recherche fondamentale allant vers la compréhension de ces mécanismes (et également des mécanismes d'activation et de désactivation). Comme indiqué dans l'article récent de Sun *et al.* sur l'hydrosilylation : « *Iron-catalyzed organic reactions have been attracting increasing research interest but still have serious limitations on*

activity, selectivity, functional group tolerance, and stability relative to those of precious metal catalysts. Progress in this area will require two key developments: new ligands that can impart new reactivity to iron catalysts and elucidation of the mechanisms of iron catalysis » [1]. Les apports de la chimie théorique et des avancées analytiques (*operando* ou *in situ*) seront très utiles pour mieux décrire les relations structure/réactivité. Il est par exemple important de comprendre pourquoi peu d'exemples de catalyse de métathèse ont été rapportés avec le fer, alors que les études théoriques prédisent que cela est possible [2-3].

On retrouve cet enjeu de sélectivité/stabilité dans l'engouement actuel en catalyse hétérogène des SAC (« single atom catalysts ») et de leur déclinaison en SAA (« single atom alloys ») aux propriétés électroniques et catalytiques inédites. On peut également souligner l'intérêt des catalyseurs bimétalliques, dont la clé du développement tiendra au contrôle de la taille et de la composition de ces particules. Plus généralement, le champ d'application des nanomatériaux au fer est potentiellement important et conditionné à la maîtrise des méthodes de préparation (contrôle des propriétés structurales, morphologiques et de surface). Une avancée marquante est l'utilisation des carbures de fer enrichies en nickel à leur surface pour la catalyse d'hydrogénation du CO₂ activée par induction magnétique (unité pilote de méthanation). D'autres applications émergent de ce concept en électrocatalyse (électrolyse de l'eau). Ce sont ces à-côtés, tirés des propriétés physiques du fer, qui peuvent se révéler différenciants.

Enfin, la réactivité des enzymes est une source d'inspiration importante pour la catalyse au fer, en particulier appliquée à la production électro-assistée d'hydrogène. De même pour les catalyseurs à base de fer-azote-carbone (Fe-N-C) dont la synthèse a été mise à l'échelle par la société Pajarito-Powder aux États-Unis [4]. À souligner, une application intéressante pour les piles à combustible à membrane conductrice de proton de type PAC-PEM, avec un défi majeur qui est la stabilité et la durabilité des catalyseurs en milieu acide, et un axe prometteur avec les développements des PAC à membrane conductrice d'anions PAC-AEM. Le point clé est évidemment ici le remplacement des métaux nobles.

[1] W. Sun, M.-P. Li, L.-J. Li, Q. Huang, M.-Y. Hua, S.-F. Zhu, Phenanthroline-imine ligands for iron-catalyzed alkene hydrosilylation, *Chem. Sci.*, **2022**, *13*, p. 2721-28. Traduction de l'extrait : « Les réactions organiques catalysées par le fer ont attiré un intérêt croissant en recherche mais présentent encore de sérieuses limitations en activité, sélectivité, tolérance vis-à-vis des groupes fonctionnels, et stabilité par rapport aux catalyseurs à base de métaux précieux. Les progrès dans ce domaine reposeront sur deux développements clés : de nouveaux ligands qui fourniront une nouvelle réactivité aux catalyseurs au fer, et l'éucidation des mécanismes de la catalyse au fer. »

[2] E. de Brito Sá, L. Rodríguez-Santiago, M. Sodupe, X. Solans-Monfort, Toward olefin metathesis with iron carbene complexes: benefits of tridentate σ -donating ligands, *Organometallics*, **2016**, *35*, p. 3914-23.

[3] D.S. Belov, L. Mathivathanan, M.J. Beazley, W. Blake Martin, K.V. Bukhryakov, Stereospecific ring-opening metathesis polymerization of norbornene catalyzed by iron complexes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, *60*, p. 2934-38.

[4] <https://pajaritopowder.com>

Hélène OLIVIER-BOURBIGOU,
Responsable de programme, Direction scientifique, IFPEN.

* helene.olivier-bourbigou@ifpen.fr