

### Le fer aux degrés d'oxydation élevés pour la catalyse d'oxydation

**Résumé** La Nature réalise dans des conditions douces des réactions très difficiles, telles que l'oxydation du méthane, grâce aux sites actifs élaborés de nombreuses enzymes au fer dont l'efficacité catalytique est liée à leur capacité à former des espèces fer-oxo à haut degré d'oxydation. Des recherches abondantes ont été menées pour comprendre cette réactivité et créer des catalyseurs bio-inspirés fonctionnels qui puissent reproduire les propriétés fascinantes de ces enzymes. Une nouvelle approche est basée sur des dimères  $\mu$ -nitruro de phthalocyanines et de porphyrines de fer. Leurs espèces dimériques fer-oxo, caractérisées par des méthodes spectroscopiques et théoriques, montrent une réactivité sans précédent, en particulier en oxydation du méthane et en défluorination oxydante des composés aromatiques poly- et perfluorés.

**Mot-clés** Oxydation biomimétique, catalyse bio-inspirée, fer à haut degré d'oxydation, dimères  $\mu$ -nitruro, phthalocyanines, porphyrines.

**Abstract** High-valent iron for oxidation catalysis

Nature performs challenging reactions (e.g. methane oxidation) under mild conditions due to elaborated active sites of various iron-containing enzymes. Their catalytic efficiency is associated with their ability to form very reactive high-valent iron oxo species. Tremendous research has been performed to understand the mechanistic background of their reactivity with the ultimate objective to create practical bio-inspired catalysts reproducing the fascinating catalytic properties of enzymes. A novel approach is based on N-bridged diiron phthalocyanine and porphyrin complexes. Their diiron-oxo species characterized by spectroscopic and computational methods exhibit unprecedented reactivity exemplified by the oxidation of methane and the oxidative defluorination of poly- and perfluorinated aromatics.

**Keywords** Biomimetic oxidation, bio-inspired catalysis, high-valent iron species,  $\mu$ -nitrido dimers, phthalocyanines, porphyrins.

#### Le fer, un métal clé dans la bio-oxydation et l'oxydation biomimétique

L'un des défis majeurs en catalyse est la création de systèmes chimiques capables d'effectuer des réactions très difficiles, comme l'oxydation des liaisons C-H, dans des conditions douces à l'image de ce que fait la Nature. La biodisponibilité du fer, couplée à sa capacité d'accéder à des états d'oxydation multiples, fait de lui un des métaux les plus utilisés en bio-oxydation par l'oxygène moléculaire. Les enzymes avec un site actif au fer catalysent l'oxydation des alcanes, des alcools, des aldéhydes, des amines, des sulfures, ainsi que l'époxydation des oléfines, les réactions de désalkylation et de déshydrogénation. Elles sont impliquées dans des processus vitaux tels que la synthèse d'hormones, le métabolisme des médicaments ou la détoxification. Toute cette chimie extrêmement riche et variée est directement liée à la capacité de ces enzymes à former des espèces fer-oxo à haut degré d'oxydation :  $(L)Fe^{IV}=O$  ou  $(L^{+})Fe^{IV}=O$  (L représentant les ligands du fer dans le site actif).

Deux grandes familles d'enzymes mononucléaires catalysent ces réactions d'oxydation (figure 1A) : les hémoprotéines, avec comme site actif une protoporphyrine IX de fer coordonné en position axiale par une cystéine (cytochrome P450, chloroperoxydase), une tyrosine ou une histidine (peroxydases, catalases) ; et les enzymes non hémiques [1]. Le motif structural commun des enzymes non hémiques est composé de deux histidines et un carboxylate.

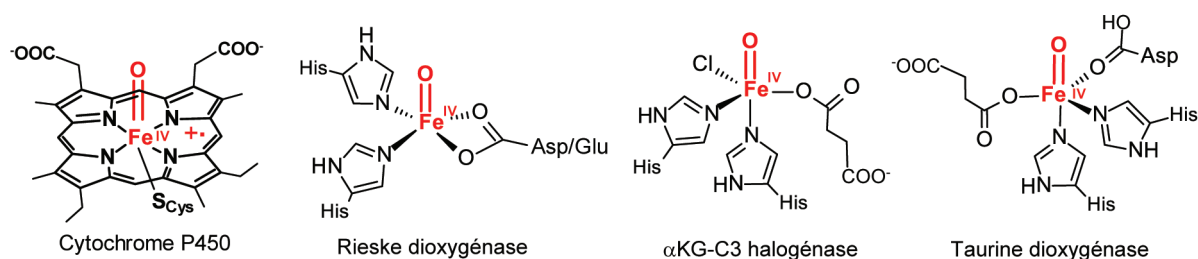
D'autres enzymes non hémiques contiennent deux atomes de fer dans leur site actif, typiquement coordonnés par deux histidines et quatre ligands carboxylates : par exemple la ribonucléotide réductase la, les désaturases d'acides gras,

l'oxygénase déformylante d'aldéhyde, la toluène monooxygénase et la méthane monooxygénase soluble [2]. Parmi elles, la méthane monooxygénase soluble (sMMO) est particulièrement intéressante car elle catalyse l'oxydation du méthane en méthanol en conditions douces (figure 1B).

En revanche, on ne connaît pas d'enzymes dont le site actif est composé de deux porphyrines de fer liées entre elles. Dans les cytochromes c peroxydases, les enzymes MauG et BthA contiennent deux hèmes à une distance supérieure à 20 Å et leurs fonctions catalytiques sont différentes [3].

Les enzymes hémiques et non hémiques, mono- et binucléaires, réagissent avec  $O_2$  ou  $H_2O_2$  pour former des espèces fer-oxo à un état d'oxydation élevé possédant des propriétés oxydantes fortes (figure 2). L'activation de l'oxygène moléculaire a lieu sur le site  $Fe^{II}$  par transfert de deux électrons. L'intermédiaire hydroperoxo  $(L)Fe^{III}-OOH$  est commun à toutes ces enzymes et une coupure hétérolytique de la liaison O-O mène à la formation des espèces fer-oxo  $(L)Fe^{IV}=O$ ,  $(L^{+})Fe^{IV}=O$  (espèce appelée « compound I » dans le cas du cytochrome P450, très performante en oxydation [4]) ou  $(L)Fe^{V}=O$ , en fonction de la structure du ligand et de la sphère de coordination. La formation d'espèces  $Fe^{V}=O(OH)$  a été proposée dans les oxygénases de Rieske [5] et des espèces  $Fe^{V}=O$  ont été décrites dans plusieurs complexes biomimétiques non hémiques [6]. L'atome d'oxygène de toutes ces espèces, appelé « oxène », est inséré dans les liaisons C-H aliphatiques, benzyliques, aromatiques et dans les oléfines. La réactivité des complexes fer-oxo est très riche : ils catalysent l'oxydation des aldéhydes et des amines, les réactions d'halogénéation et de désaturation, le transfert d'électron et la génération de radicaux tyrosyles (figure 2) [1-2, 4].

### A Enzymes hémiques et non-hémiques mononucléaires



### B Enzymes non-hémiques binucléaires

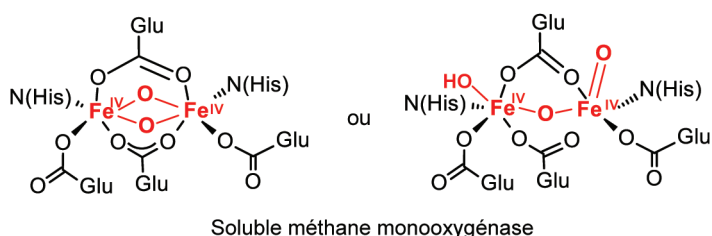


Figure 1 - Les sites actifs des principales enzymes hémiques et non hémiques.

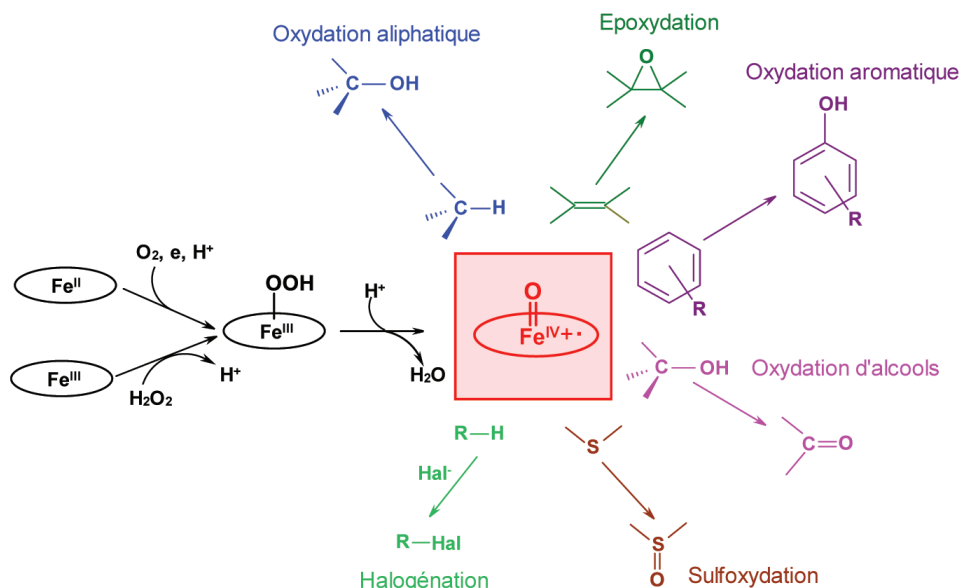


Figure 2 - Formation des complexes fer-oxo à haut degré d'oxydation et principales réactions d'oxydation impliquant ces espèces.

Il est à noter qu'il est aussi possible d'obtenir ces espèces actives fer-oxo selon une réaction directe des complexes (L)Fe<sup>III</sup> avec un oxydant autre que O<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ROOH, PhIO...), appelée couramment « court-circuit peroxydique ». Cette propriété est largement utilisée pour créer des systèmes catalytiques biomimétiques ou bio-inspirés. Ainsi, depuis une quarantaine d'années, de nombreux travaux ont été consacrés à mimer les propriétés catalytiques des enzymes à l'aide de complexes synthétiques tétrapyrroliques, en particulier à base de porphyrines [4], de phthalocyanines [7], ou de complexes non hémiques [8]. Ces catalyseurs ont montré des performances remarquables dans l'éventail de réactions présenté plus haut. Les propriétés catalytiques des complexes fer-oxo à haut état d'oxydation sont discutées dans de nombreuses et excellentes revues [1-2, 4-8]. Dans la suite de cet article, nous décrivons une nouvelle approche bio-inspirée qui a permis

de développer des catalyseurs d'oxydation très performants à base de dimères μ-nitrure de phthalocyanines et porphyrines de fer.

### Les complexes macrocycliques biferriques μ-nitrure : un nouveau motif en catalyse bio-inspirée

Les enzymes les plus performantes pour l'oxydation de liaisons C-H sont d'une part celles contenant deux atomes de fer dans un environnement non hémique (comme dans la sMMO), et d'autre part les systèmes mononucléaires de fer à base de porphyrines (comme dans le cytochrome P450). Nous avons cherché à réunir ces deux caractéristiques dans une même entité : des complexes binucléaires dans lesquels le fer est complexé par des ligands macrocycliques, comme des porphyrines ou des phthalocyanines, les deux centres

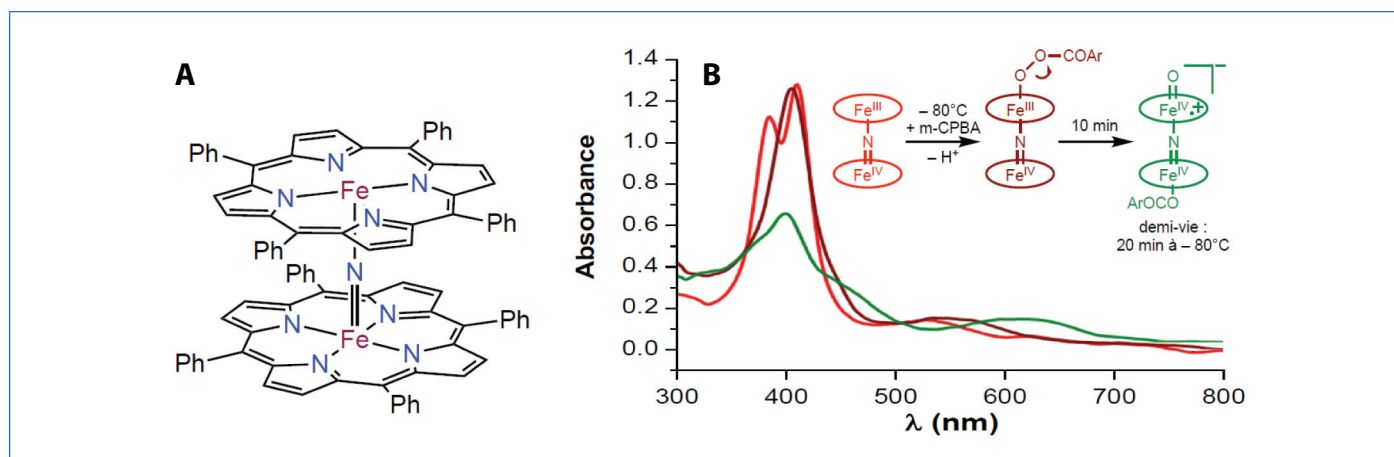


Figure 3 - Structure de dimère  $\mu$ -nitruro et ses propriétés : (A) schéma du complexe  $[(\text{TPP})\text{Fe}(\mu\text{-N})\text{Fe}(\text{TPP})]$ ; (B) suivi par spectroscopie UV-visible de la formation à  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  du complexe oxo  $[(\text{ArCOO})(\text{TPP})\text{Fe}(\mu\text{-N})(\text{Fe}=\text{O})(\text{TPP}^+)]$  en utilisant l'acide *m*-chloroperbenzoïque comme oxydant.

fer étant liés par un pont  $\mu$ -nitruro (figure 3A). Le premier complexe de cette famille, le composé  $[(\text{TPP})\text{Fe}(\mu\text{-N})\text{Fe}(\text{TPP})]$  ( $\text{H}_2\text{TPP}$  : tétraphénylporphyrine) contenant un ion  $\text{Fe}^{\text{III}}$  et un ion  $\text{Fe}^{\text{IV}}$ , donc un nombre impair d'électrons, a été préparé et caractérisé en 1976 [9]. Aucun système analogue n'existe en biologie et aucun système synthétique n'avait été testé en catalyse.

Les études par diffraction des rayons X ou par spectroscopie d'absorption X montrent que le cœur  $\text{Fe-N-Fe}$  est linéaire avec des longueurs de liaison  $\text{Fe}-(\mu\text{-N})$  équivalentes de l'ordre de 1,65 Å. La distance  $\text{Fe}\cdots\text{Fe}$  est donc assez courte, autour de 3,3 Å. La forte interaction entre ces trois atomes confère une grande stabilité à cette structure dimérique. La spectroscopie Mössbauer confirme que dans le complexe originel dit à valences délocalisées, avant oxydation, les deux ions fer sont indiscernables avec un degré d'oxydation + 3,5 [10].

### Mise en évidence et caractérisations spectroscopiques des espèces oxo

La préparation et la caractérisation des espèces oxo des complexes de fer à haut état d'oxydation est très difficile même à très basse température, surtout dans le cas d'espèces extrêmement réactives. Par exemple, le complexe oxo du cytochrome P450 n'a été préparé et caractérisé qu'en 2010 [11]. Ce fut l'aboutissement des efforts de nombreuses équipes pendant des dizaines d'années [4]. Les systèmes mononucléaires enzymatiques ou biomimétiques forment des espèces oxo à partir des systèmes  $\text{Fe}^{\text{II}}$  ou  $\text{Fe}^{\text{III}}$ . Partir d'un degré d'oxydation plus élevé, en l'occurrence + 3,5 pour les systèmes  $\mu$ -nitruro, peut sembler un handicap. Mais on peut aussi espérer former des composés à plus haut degré d'oxydation par comparaison aux composés mononucléaires, et donc des espèces encore plus fortement oxydantes [12].

En utilisant le complexe  $[(\text{TPP})\text{Fe}(\mu\text{-N})\text{Fe}(\text{TPP})]$  avec la tétraphénylporphyrine comme ligand et l'acide méta-chloroperbenzoïque (*m*-CPBA) comme oxydant, nous avons réussi à préparer le complexe oxydé et à le caractériser à  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  [13] (figure 3B). L'ensemble d'études poussées atteste de la formation du complexe  $[(\text{ArCOO})(\text{TPP})\text{Fe}^{\text{IV}}(\mu\text{-N})(\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O})(\text{TPP}^+)]^-$  où deux ions  $\text{Fe}^{\text{IV}}$  identiques sont hexacoordonnés. Ils sont fortement couplés entre eux par une interaction antiferromagnétique pour former le cœur  $\{\text{Fe}^{\text{IV}}(\mu\text{-N})\text{Fe}^{\text{IV}}\}^{5+}$ , et peu couplés au radical centré sur le macrocycle. Cette analyse a été complétée par des calculs quantiques [14-17]. De telles

espèces binucléaires bas spin avec de forts couplages antiferromagnétiques sont notoirement difficiles à décrire en DFT. Quel que soit leur degré de sophistication, les calculs convergent toujours vers un état fondamental comportant un cœur  $\{\text{Fe}(\mu\text{-N})(\text{Fe}=\text{O})\}$  avec les ions  $\text{Fe}^{\text{IV}}$  et l'oxygène radicalaire, et l'état correspondant à un radical sur le macrocycle – cohérent avec les données expérimentales – est plus haut en énergie de 10 kcal/mol [16-17]. Cela illustre la difficulté d'établir les propriétés électroniques d'espèces à haut degré d'oxydation.

Ces composés sont les seuls complexes oxo binucléaires de fer avec des ligands macrocycliques à avoir été caractérisés. Ceci est lié à la présence du pont nitruro qui apporte à la fois une stabilisation importante de la structure binucléaire et l'accès à des hauts degrés d'oxydation du fer. Par ailleurs, les ligands macrocycliques semblent partie prenante en jouant le rôle de réservoir électronique supplémentaire pour le stockage d'équivalents oxydants.

### Application en catalyse d'oxydation : une activité inégale

Pour vérifier l'effet d'une structure binucléaire sur la réactivité catalytique, des complexes oxo mono- et binucléaire ayant le même ligand macrocyclique,  $\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{TPP}^+)=\text{O}$  et  $(\text{TPP})\text{Fe}^{\text{IV}}(\mu\text{-N})\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{TPP}^+)=\text{O}$ , ont été comparés dans l'oxydation de plusieurs alcanes. À  $-60\text{ }^\circ\text{C}$ , le complexe binucléaire est respectivement 26 et 130 fois plus actif que le complexe mononucléaire pour l'oxydation de l'éthylbenzène et de l'adamantane (figure 4).

À noter que plus l'énergie de la liaison C-H ( $E_{\text{C-H}}$ ) est élevée, plus la différence de réactivité est grande. À  $-60\text{ }^\circ\text{C}$ , tandis que  $\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{TPP}^+)=\text{O}$  ne réagit pas avec le cyclohexane ( $E_{\text{C-H}} = 99\text{ kcal mol}^{-1}$ ),  $(\text{TPP})\text{Fe}^{\text{IV}}(\mu\text{-N})\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{TPP}^+)=\text{O}$  oxyde cet alcane avec une constante de vitesse  $k = 0,079\text{ M}^{-1}\text{ s}^{-1}$ . Une extrapolation en température indique une réactivité très élevée de  $(\text{TPP})\text{Fe}^{\text{IV}}(\mu\text{-N})\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{TPP}^+)=\text{O}$  à  $25\text{ }^\circ\text{C}$  pour l'oxydation de cette liaison forte ( $k_{25^\circ\text{C}} = 3,4\text{ M}^{-1}\text{ s}^{-1}$ , une valeur supérieure à celles publiées pour les autres complexes bio-inspirés) [18]. Les complexes binucléaires  $\mu$ -nitruro à base de phtalocyanines (Pc) montrent également une rare efficacité dans l'oxydation du méthane et dans la défluoration oxydante des composés aromatiques riches en fluor, contrairement aux complexes bio-inspirés mononucléaires qui ne sont pas actifs vis-à-vis de ces composés.

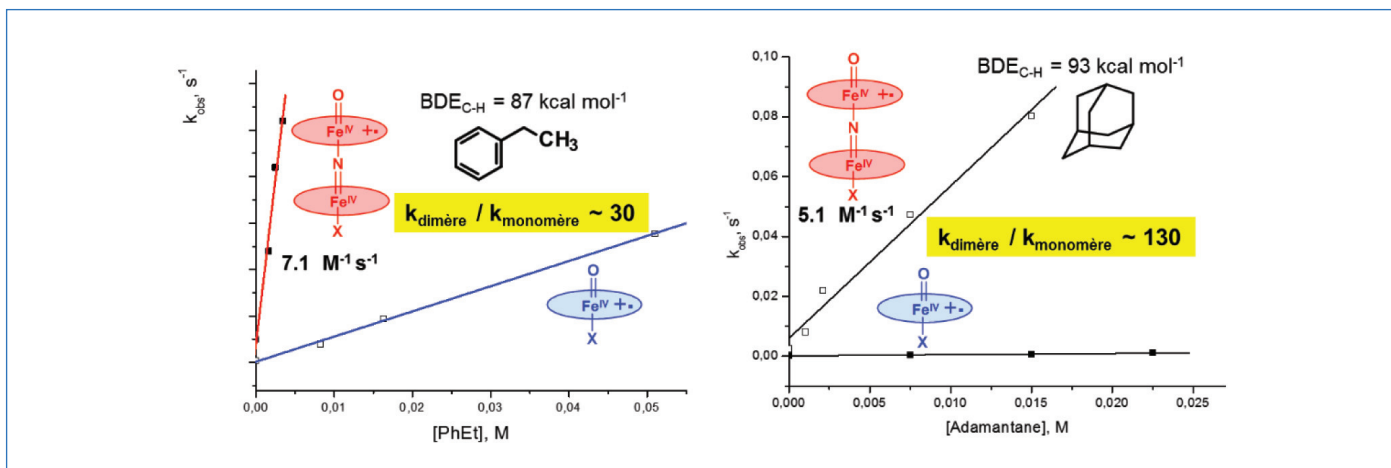


Figure 4 - Comparaison de la réactivité de deux espèces oxo pour l'oxydation d'éthylbenzène et de l'adamantane.

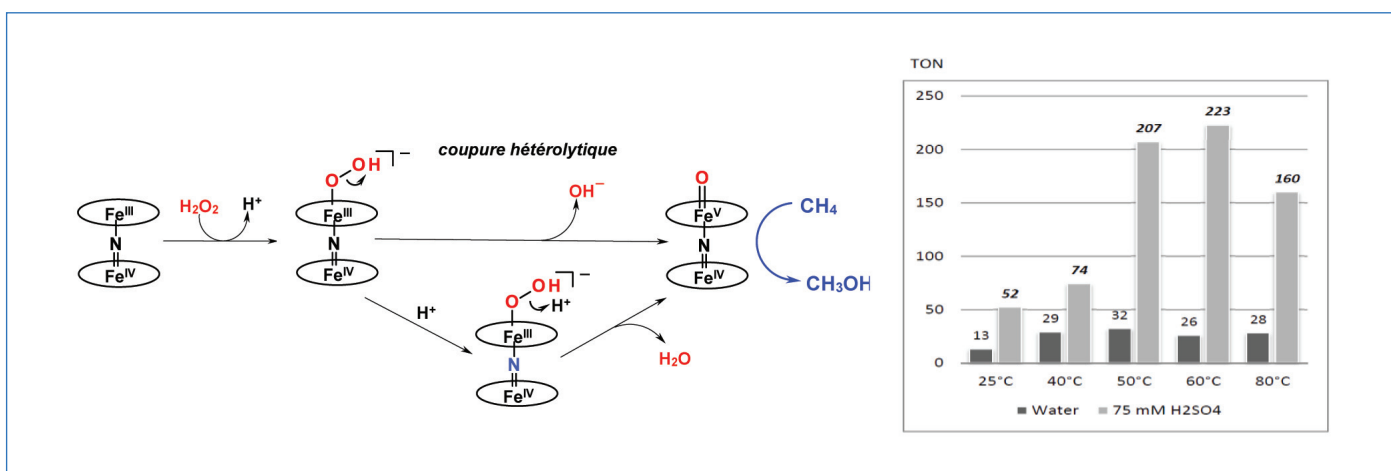


Figure 5 - Influence de l'acide et de la température sur l'efficacité en oxydation du méthane et mécanisme proposé pour la formation du complexe oxo : coupure hétérolytique de la liaison O-O du complexe hydroperoxo favorisée en présence d'acide par la protonation et le départ d'eau.

## Une réaction notoirement difficile : l'oxydation ménagée du méthane

L'oxydation du méthane à basse température est un challenge industriel fondamental. Ce « gaz inerte de la chimie organique » est le composant du gaz naturel à la fois le plus répandu et le moins réactif ( $E_{C-H} = 104,9 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). La sMMO oxyde  $\text{CH}_4$  en  $\text{CH}_3\text{OH}$  dans l'eau à température ambiante à l'aide d'une espèce fer-oxo, mais des systèmes chimiques biomimétiques capables d'oxyder le méthane n'avaient encore jamais été décrits.

Le complexe dimérique à base de tetra-*t*-butylphthalocyanine ( $\text{FePc}^t\text{Bu}_4)_2\text{N}$  supporté sur  $\text{SiO}_2$  oxyde le méthane en un mélange d'acide formique (produit principal), de formaldéhyde et de méthanol dans l'eau pure, même à 25 °C, avec un « turnover number » (TON) de 13. Cette réactivité vis-à-vis du méthane a été observée uniquement avec le dimère  $\mu$ -nitruro grâce aux propriétés oxydantes fortes du complexe oxo ( $(\text{Pc})\text{Fe}^{\text{IV}}(\mu\text{-N})\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{Pc}^+)=\text{O}$ ). Celui-ci est formé par la coupure hétérolytique de la liaison O-O du complexe hydroperoxo, qui est favorisée en présence d'acide via la protonation et le départ d'eau, un meilleur groupe partant par rapport à l'anion hydroxyde (figure 5) [10, 12].

En présence d'une faible quantité d'acide sulfurique, une forte augmentation de l'activité catalytique a été observée (figure 5). La meilleure activité catalytique (TON = 223) a été

obtenue à 60 °C dans 0,075 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Le catalyseur hétérogène peut être utilisé dans trois cycles successifs. Au total, 495 molécules de méthane ont été transformées par molécule de catalyseur. C'est un résultat remarquable qui montre une grande efficacité de ce catalyseur dans ces conditions fortement oxydantes. La performance de ce système, qui fonctionne dans l'eau avec  $\text{H}_2\text{O}_2$  comme oxydant, est comparable à celle du système de Periana, le plus efficace dans l'activation du  $\text{CH}_4$  à « basse température », mais qui nécessite un métal noble (palladium ou platine) et des conditions beaucoup plus sévères (oléum, 220 °C) [19].

Les complexes  $\mu$ -nitruro sont également performants dans l'oxydation d'autres alcanes, de composés aromatiques et alkylaromatiques. Par exemple, ces dimères  $\mu$ -nitruro supportés sur  $\text{SiO}_2$ , charbon ou Nafion montrent une performance prometteuse pour l'oxydation douce de l'éthane directement en acide acétique, et ce dans l'eau [10].

Pour mettre en lumière les différences de réactivité entre le site mononucléaire du « compound I » et le complexe binucléaire  $(\text{L})\text{Fe}^{\text{IV}}(\mu\text{-N})(\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O})(\text{L}^+)$ , le mécanisme d'hydroxylation du méthane a été modélisé en DFT [16, 20]. Les profils réactionnels montrent que l'énergie libre d'activation pour l'espèce active binucléaire est bien plus faible (15,7 kcal/mol pour le complexe avec porphyrine, 12,6 kcal/mol pour le complexe avec porphyrine) que pour l'espèce oxo enzymatique (27,2 kcal/mol) (figure 6).

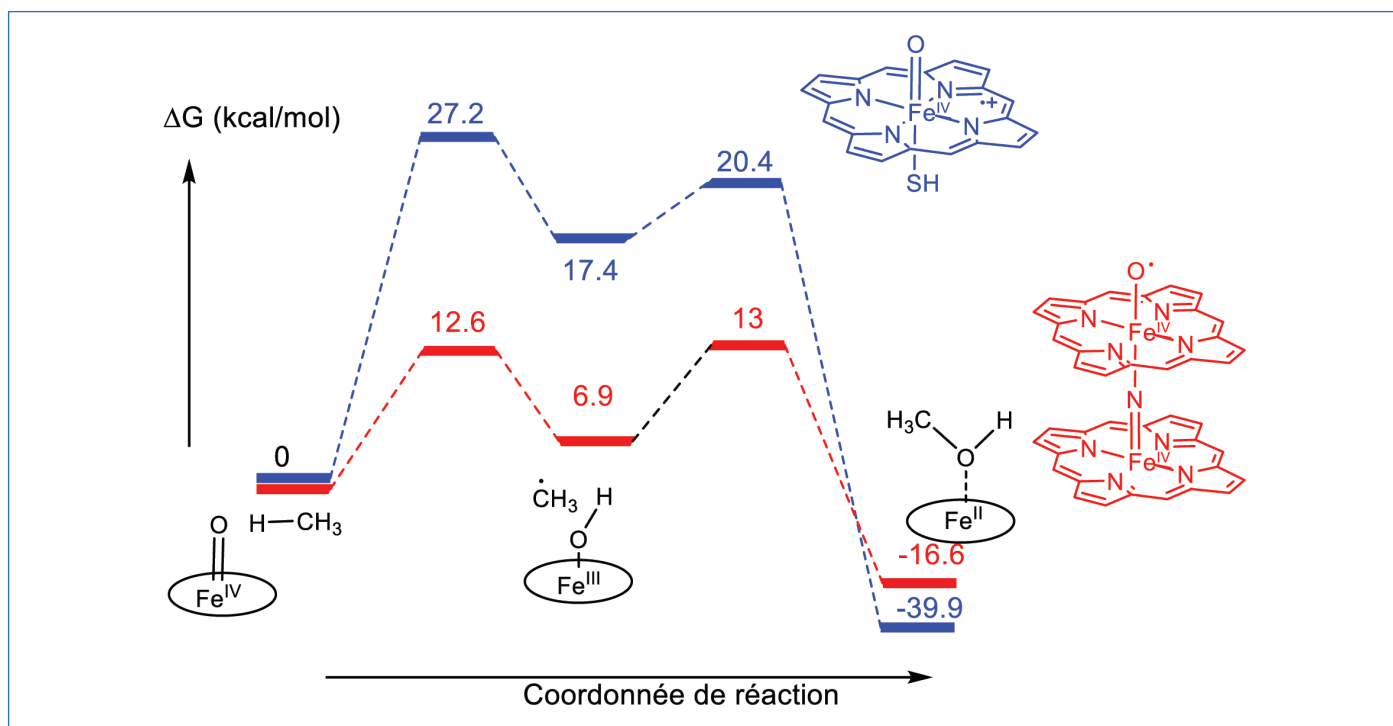


Figure 6 - Différences d'enthalpie libre (en kcal/mol) calculées par DFT par rapport aux réactants sur un modèle de site hémique (courbe bleue) et sur un complexe binucléaire  $\mu$ -nitruro avec des macrocycles porphyriniques (courbe rouge).

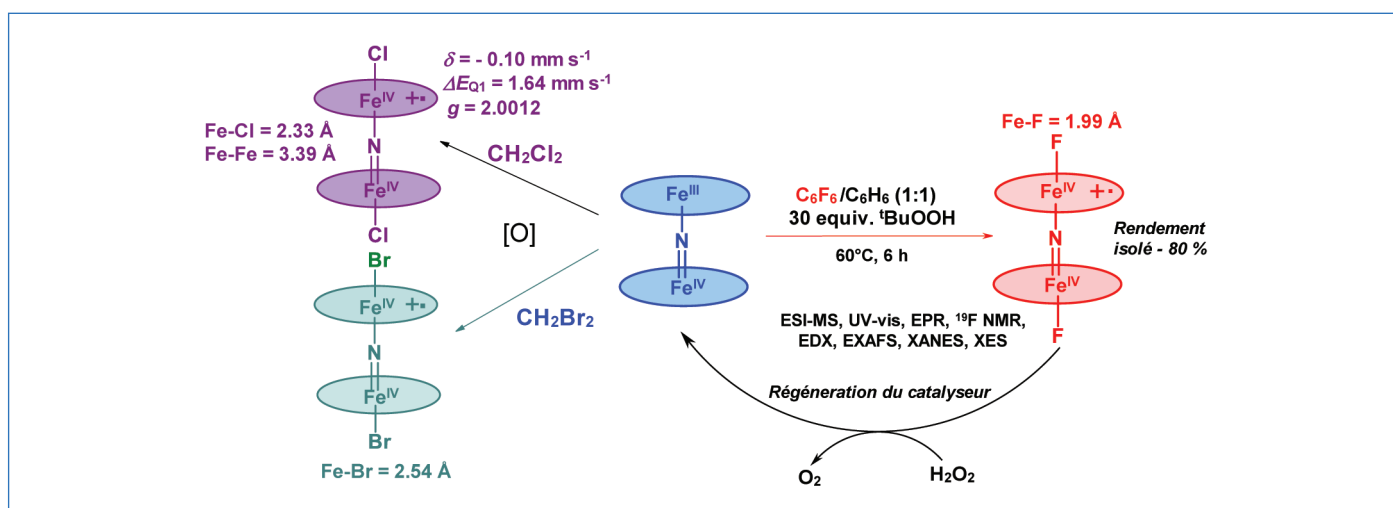


Figure 7 - Formation des complexes  $\text{Fe}^{\text{IV}}$  obtenus par déshalogénéation en conditions oxydantes.

## Déshalogénéation en conditions oxydantes : une méthode de dépollution inédite

Une réaction entre  $(\text{FePc}^{\text{tBu}})_2\text{N}$  et  $^{\text{t}}\text{BuOOH}$  dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ou  $\text{CH}_2\text{Br}_2$  mène à la formation de complexes à haut degré d'oxydation avec deux halogénures comme ligands axiaux :  $\text{Cl}-(\text{Pc})\text{Fe}^{\text{IV}}(\mu\text{-N})\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{Pc}^{\text{+}})-\text{Cl}$  ou  $\text{Br}-(\text{Pc})\text{Fe}^{\text{IV}}(\mu\text{-N})\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{Pc}^{\text{+}})-\text{Br}$  avec des rendements de  $\sim 95\%$  (figure 7) [21]. Ils font partie des rares complexes de  $\text{Fe}^{\text{IV}}$  avec un cation-radical sur le ligand macrocyclique qui sont stables à température ambiante. Dans ces complexes isoélectroniques de l'espèce  $(\text{Pc})\text{Fe}^{\text{IV}}(\mu\text{-N})\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{Pc}^{\text{+}})=\text{O}$ , le fragment  $\text{Fe-N-Fe}$  est toujours symétrique avec deux atomes de fer identiques (un seul doublet en spectroscopie Mössbauer).

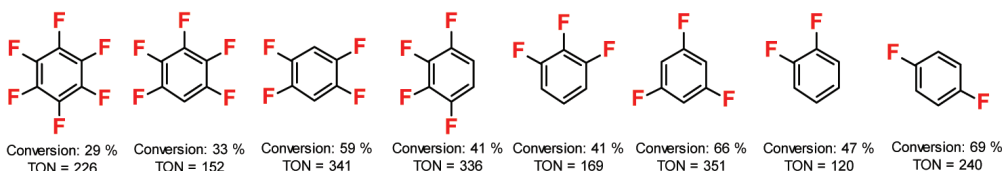
La formation de ces espèces signifie que le système  $(\text{FePc}^{\text{tBu}})_2\text{N}$ -peroxyde casse une liaison  $\text{C-Cl}$  de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , un composé très stable, habituellement utilisé comme solvant pour les réactions d'oxydation. De plus, cette réactivité

déshalogénante peut être étendue à des composés aromatiques fluorés. Les composés fluorés sont utilisés massivement et de façon croissante dans de nombreux domaines (agriculture, médicaments, solvants, produits spéciaux, etc.). Par exemple, 40 % des produits utilisés dans l'agriculture et 25 % des médicaments contiennent du fluor. Or ces polluants émergents très nocifs s'accumulent dans l'environnement et sont récalcitrants vis-à-vis de la biodégradation et des méthodes de dépollution usuelles. De plus, les méthodes traditionnelles de transformation des liaisons  $\text{C-F}$  par activation organométallique et par réduction demandent des conditions anhydres et inertes.

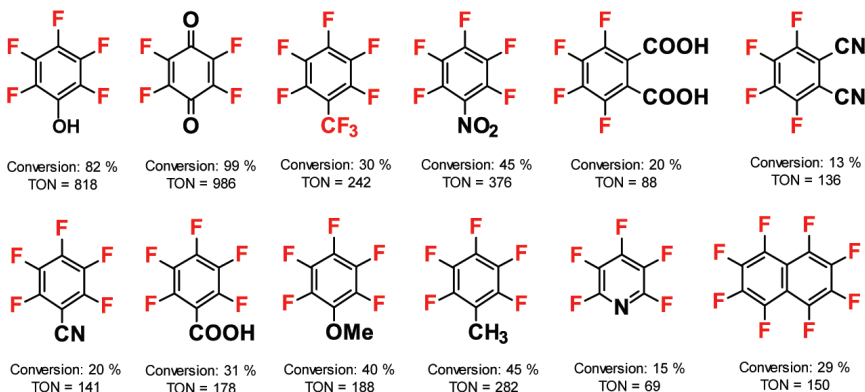
L'incubation du complexe  $(\text{FePc}^{\text{tBu}})_2\text{N}$  avec  $^{\text{t}}\text{BuOOH}$  en présence d'hexafluorobenzène ( $E_{\text{C-F}} = 154 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) mène à la formation d'un complexe  $\text{F}-(\text{Pc})\text{Fe}^{\text{IV}}(\mu\text{-N})\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{Pc}^{\text{+}})-\text{F}$  avec deux ions  $\text{Fe}^{\text{IV}}$  identiques coordonnés par deux anions  $\text{F}^-$  à une distance de 1,99 Å et une phthalocyanine radical cation [22]. De par l'électronégativité très élevée du fluor, l'activation des

## Défluoration homogène

### Benzènes fluorés

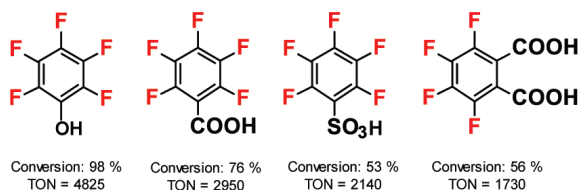


### Aromatiques fluorés fonctionnalisés



## Défluoration hétérogène

### Composés aromatiques fluorés solubles dans l'eau



### Minéralisation efficace de pentafluorophénol

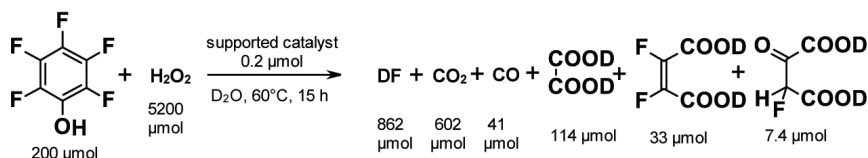


Figure 8 - Défluoration par catalyse homogène : (FePc<sup>t</sup>Bu<sub>4</sub>)<sub>2</sub>N:substrat:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 1:250:4000, CD<sub>3</sub>CN, 60 °C, 15 h ; et défluoration par catalyse hétérogène : (FePc<sup>t</sup>Bu<sub>4</sub>)<sub>2</sub>N/charbon:substrat:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 1:1000:26000, D<sub>2</sub>O, 60 °C, 15 h. Les TON correspondent au nombre de moles de F formées par mole de catalyseur.

liaisons C-F est habituellement faite par des espèces riches en électrons : complexes métalliques dans un état d'oxydation bas, réducteurs et nucléophiles forts. Cette défluoration oxydante des aromatiques perfluorés est unique, sans précédents chimiques ou biochimiques, car il s'agit de l'activation par un oxydant très pauvre en électrons d'une liaison C-F formée avec l'élément le plus électro-négatif.

Cette réaction stœchiométrique a été rendue catalytique en utilisant H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> qui sert à la fois d'oxydant pour former le complexe actif oxo, et de réducteur de l'espèce F-(Pc)Fe<sup>IV</sup>(μ-N)Fe<sup>IV</sup>(Pc<sup>+</sup>)-F pour régénérer le complexe initial (Pc)Fe<sup>III</sup>(μ-N)Fe<sup>IV</sup>(Pc) avec dégagement d'O<sub>2</sub> et de HF fermant ainsi le cycle catalytique. De nombreux composés aromatiques per- et polyfluorés avec différents substituants ont été transformés avec des TON élevés (figure 8).

Cette nouvelle approche de l'activation des liaisons C-F ouvre des perspectives considérables en termes d'applications.

Contrairement aux systèmes organométalliques et réducteurs, (FePc<sup>t</sup>Bu<sub>4</sub>)<sub>2</sub>N supporté sur charbon est très efficace dans l'eau et sous air, à 20-60 °C. Le TON en défluoration de C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>OH s'élève à 4 825 liaisons C-F transformées par molécule de complexe et 89 % du fluor organique a été transformé en F<sup>-</sup>. Une minéralisation de C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>OH de 54 % a été obtenue dans l'eau, à l'aide de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, par 0,1 mol% de catalyseur hétérogène (figure 8). Les points forts de cette méthode de dépollution sont :

- l'utilisation des phtalocyanines à faible coût, facilement accessibles à l'échelle industrielle ;
- l'utilisation d'eau oxygénée, oxydant propre, bon marché et largement utilisé dans l'industrie ;
- le procédé pouvant être réalisé dans les solvants organiques (le cas des effluents industriels) ou dans l'eau (purification de l'eau) ;
- les conditions douces du procédé, économes en énergie.

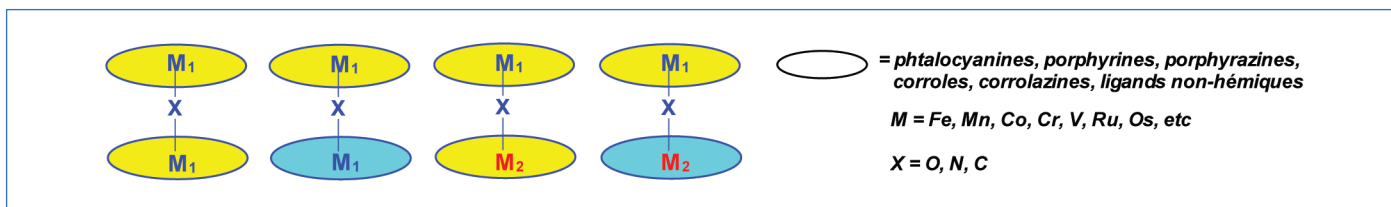


Figure 9 - Richesse structurale des complexes binucléaires à un atome pontant.

## Développements futurs

Les complexes oxo binucléaires issus des systèmes  $\mu$ -nitrido sont beaucoup plus performants comme oxydants que leurs analogues mononucléaires. Contrairement à l'espèce oxo du cytochrome P450, une des enzymes les plus puissantes en oxydation, et aux complexes bio-inspirés mononucléaires, ils sont capables d'oxyder le méthane ou de transformer les aromatiques poly- et perfluorés. Ce système catalytique a un grand potentiel pour le développement de procédés efficaces et économiques pour éliminer ces polluants particulièrement récalcitrants. Les résultats déjà obtenus montrent le grand intérêt d'une plateforme binucléaire macrocyclique pour développer des catalyseurs homogènes, hétérogènes et supramoléculaires très performants [10]. Cette plateforme binucléaire est très modulable : les différents ligands, métaux et même les groupes pontants peuvent être utilisés dans des arrangements homo- et hétéroleptiques ainsi que homo- et hétérométalliques (figure 9).

Le développement de ces catalyseurs par changement de la structure permettra une modification des propriétés physico-chimiques et surtout des propriétés catalytiques sur mesure pour les applications visées.

- [1] M. Guo, T. Corona, K. Ray, W. Nam, Heme and non-heme high-valent iron and manganese oxo cores in biological and abiological oxidation reactions, *ACS Cent Sci.*, **2019**, *5*, p. 13-28.
- [2] B. Battistella, K. Ray, O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> activations at dinuclear Mn and Fe active sites, *Coord. Chem. Rev.*, **2020**, *408*, art. 213176.
- [3] X. Li *et al.*, A catalytic di-heme bis-Fe(IV) intermediate, alternative to an Fe(IV)=O porphyrin radical, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2008**, *105*, p. 8597-600 ; K. Rizzolo *et al.*, A widely distributed diheme enzyme from *Burkholderia* that displays an atypically stable bis-Fe(IV) state, *Nat. Commun.*, **2019**, *10*, art. 1101.
- [4] X. Huang, J.T. Groves, Oxygen activation and radical transformations in heme proteins and metalloporphyrins, *Chem. Rev.*, **2018**, *118*, p. 2491-553.
- [5] S.M. Barry, G.L. Challis, Mechanism and catalytic diversity of Rieske non-heme iron-dependent oxygenases, *ACS Catal.*, **2013**, *3*, p. 2362-70.
- [6] F. Tiago de Oliveira *et al.*, Chemical and spectroscopic evidence for an Fe<sup>V</sup>-oxo complex, *Science*, **2007**, *315*, p. 835-838 ; I. Pratt *et al.*, Observation of Fe(V)=O using variable-temperature mass spectrometry and its enzyme-like C-H and C=C oxidation reactions, *Nat. Chem.*, **2011**, *3*, p. 788-793 ; M. Ghosh *et al.*, Formation of a room temperature stable Fe<sup>V</sup>(O) complex: reactivity toward unactivated C-H bonds, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, p. 9524-27.
- [7] A.B. Sorokin, Phthalocyanine metal complexes in catalysis, *Chem. Rev.*, **2013**, *113*, p. 8152-91.
- [8] X. Engelman, I. Monté-Perez, K. Ray, Oxidation reaction with bioinspired mononuclear non-heme metal-oxo complexes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55*, p. 7632-7649 ; S. Kal, S. Xu, L. Que Jr., Bio-inspired nonheme iron oxidation catalysis: involvement of oxoiron(V) oxidants in cleaving strong C-H bonds, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, *59*, p. 7332-49.
- [9] D.A. Summerville, I.A. Cohen, Metal-metal interactions involving metalloporphyrins. III. Conversion of tetraphenylporphyratoiron(III) azide to an N-bridged heme dimer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, *98*, p. 1747-52.

- [10] P. Afanasiev, A.B. Sorokin,  $\mu$ -Nitrido diiron macrocyclic platform: particular structure for particular catalysis, *Acc. Chem. Res.*, **2016**, *49*, p. 583-593.
- [11] J. Rittle, M.T. Green, Cytochrome P450 compound I: capture, characterization and C-H bond activation kinetics, *Science*, **2010**, *330*, p. 933-937.
- [12] A.B. Sorokin, E.V. Kudrik, D. Bouchu, Bio-inspired oxidation of methane in water catalyzed by N-bridged diiron phthalocyanine complex, *Chem. Commun.*, **2008**, p. 2562-64.
- [13] E.V. Kudrik *et al.*, An N-bridged high-valent diiron-oxo species on a porphyrin platform that can oxidize methane, *Nat. Chem.*, **2012**, *4*, p. 1024-29.
- [14] C. Colombari *et al.*, X-ray absorption and emission spectroscopies of X-bridged diiron phthalocyanine complexes (FePc)<sub>2</sub>X (X = C,N,O) combined with DFT study of (FePc)<sub>2</sub>X and their high-valent diiron oxo complexes, *Inorg. Chem.*, **2014**, *53*, p. 11517-530.
- [15] L.P. Cailler *et al.*, Comparative study of the electronic structures of  $\mu$ -oxo,  $\mu$ -nitrido and  $\mu$ -carbido diiron octaethylporphyrin complexes and their catalytic activity in cyclopropanation of olefins, *Inorg. Chem.*, **2020**, *59*, p. 1104-16.
- [16] M.G. Quesne *et al.*, Origin of the enhanced reactivity of  $\mu$ -nitrido-bridged diiron(IV)-oxo porphyrinoid complexes over cytochrome P450 compound I, *ACS Catal.*, **2016**, *6*, p. 2230-43.
- [17] Q.M. Phung, K. Pierloot, Electronic structure of N-bridged high-valent diiron-oxo, *Chem. Eur. J.*, **2019**, *25*, p. 12491-496.
- [18] J. Serrano-Plana *et al.*, Trapping a highly reactive nonheme iron intermediate that oxygenates strong C-H bonds with stereoretention, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*, p. 15833-842.
- [19] R.A. Periana *et al.*, Platinum catalysts for the high-yield oxidation of methane to a methanol derivative, *Science*, **1998**, *280*, p. 560-564.
- [20] U. Isci *et al.*, Site-selective formation of an iron(IV)-oxo species at the more electron-rich iron atom of heteroleptic  $\mu$ -nitrido diiron phthalocyanines, *Chem. Sci.*, **2015**, *6*, p. 5063-75.
- [21] P. Afanasiev, D. Bouchu, E.V. Kudrik, J.-M.M. Millet, A.B. Sorokin, Stable N-bridged diiron(IV) phthalocyanine cation-radical complexes: synthesis and properties, *Dalton Trans.*, **2009**, p. 9828-36.
- [22] C. Colombari, E.V. Kudrik, P. Afanasiev, A.B. Sorokin, Catalytic defluorination of perfluorinated aromatics under oxidative conditions using N-bridged diiron phthalocyanine, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, p. 11321-330.

**Geneviève BLONDIN**<sup>1</sup>, directrice de recherche au CNRS, **Pascale MALDIVI**<sup>2</sup>, chercheur au CEA, et **Alexander B. SOROKIN**<sup>\*3</sup>, directeur de recherche au CNRS.

<sup>1</sup>Laboratoire de Chimie et Biologie des Métaux (LCBM, UMR5249), Université Grenoble Alpes, CEA, CNRS, Institut de Recherche Interdisciplinaire de Grenoble (CEA Grenoble).

<sup>2</sup>Laboratoire Systèmes Moléculaires et nanoMatériaux pour l'Énergie et la Santé (SyMMES, UMR 5819, CEA-Université Grenoble Alpes-CNRS), Institut de Recherche Interdisciplinaire de Grenoble (CEA-Grenoble).

<sup>3</sup>Institut de Recherches sur la Catalyse (IRCELYON, UMR CNRS 5256), Université Lyon I.

\* alexander.sorokin@ircelyon.univ-lyon1.fr