

Le protoxyde d'azote N_2O , une molécule modèle pour l'interconversion des oxydes d'azote

Désoxygénations par catalyse homogène

Lucile ANTHORE-DALION

<https://doi.org/10.63133/scf.act-chem.2025.508.12>

La majorité des composés azotés produits industriellement sont issus aujourd'hui de la réduction du diazote atmosphérique N_2 en ammoniac NH_3 par le procédé Haber-Bosch, qui consomme à lui seul près de 2 % de l'énergie fossile mondiale par an. L'ammoniac résultant sert ensuite de brique élémentaire pour la production industrielle de l'essentiel des composés azotés, des composés oxygénés (nitrates, nitrites, NO , N_2O et NO_2) à ceux de la chimie fine (produits pharmaceutiques, phytosanitaires...). Outre des problèmes de sélectivité lors de l'oxydation et une perte énergétique importante, ces procédés industriels sont en cycle ouvert sur le cycle naturel de l'azote. La dégradation naturelle des produits azotés libère des oxydes d'azote dont la réduction en diazote n'est assurée que par le processus naturel de dénitrification. On estime ainsi que le procédé Haber-Bosch fixe deux fois plus de diazote que ce que la nature est capable de recycler, ce qui, fatalement, conduit à l'accumulation des oxydes dans les milieux naturels (figure 1).

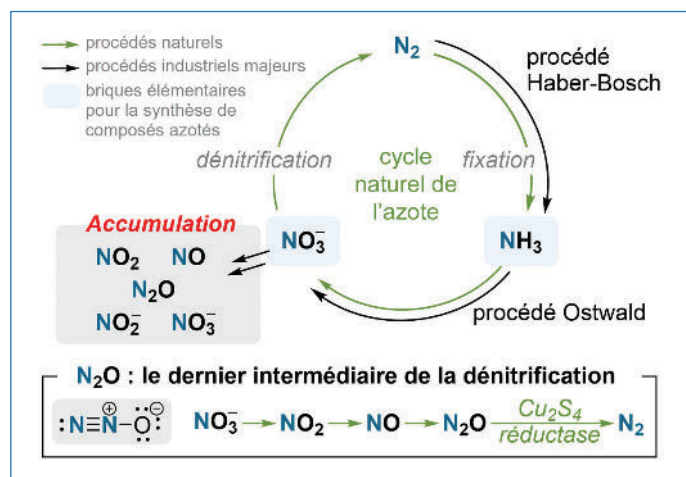


Figure 1 - Cycle naturel simplifié de l'azote et procédés industriels majeurs. En encadré : structure de Lewis principale de N_2O et processus simplifié de la dénitrification.

Deux voies complémentaires sont envisagées pour apporter des solutions : d'une part, réduire notre consommation de produits azotés et donc d'ammoniac et, d'autre part, recycler les oxydes d'azote dans une démarche d'économie circulaire. Pour cela, maîtriser la réactivité de la liaison N–O et comprendre les processus de désoxygénation de ces espèces oxydées, naturels comme synthétiques, est essentiel. Face à la diversité des composés azotés oxydés, où le degré d'oxydation de l'azote s'étend de +I (N_2O) à +V (NO_3^-), le protoxyde d'azote N_2O est souvent utilisé comme molécule modèle.

N_2O , une molécule modèle pour l'étude de la réactivité de la liaison N–O

Connu du grand public pour ses propriétés récréatives et anesthésiantes, le protoxyde d'azote est également la première substance destructrice de la couche d'ozone et l'un des principaux gaz à effet de serre, avec un pouvoir de réchauffement 300 fois plus puissant que celui du CO_2 . Étroitement liée aux activités humaines et en particulier

à l'usage intensif des engrais azotés, une augmentation de plus de 20 % de sa concentration dans l'atmosphère est observée depuis l'ère préindustrielle, s'établissant à 331 ppb en 2018 [1].

D'un point de vue chimique, le protoxyde d'azote possède une unique liaison N–O dont la désoxygénation conduit à la formation de N_2 , ce qui en fait une fabuleuse plateforme pour en étudier la réactivité. N_2O est un oxydant fort ($E^0(N_2O/N_2) = +1,53$ V/ECS), mais c'est une molécule peu coordinante et cinétiquement stable. Sa réduction nécessite donc des conditions dures de pression et de température, typiquement supérieures à 25 bar et 200 °C en catalyse hétérogène [2]. Ces technologies ont néanmoins déjà permis une diminution de 95 % du N_2O produit par l'industrie chimique en France depuis 1990 [3].

Dans la nature, N_2O est le dernier intermédiaire de la dénitrification naturelle (figure 1) et est désoxygéné à basse pression et à température ambiante par une réductase dont le site actif contient un cluster Cu_2S_4 . Inspirés par cette enzyme, les chimistes ont donc développé différents systèmes catalytiques moléculaires capables d'activer N_2O dans des conditions plus douces. Les réactions peuvent être classées en trois grandes catégories suivant la nature des réducteurs utilisés : sources d'hydrures, composés oxophiliques et donneurs d'électrons.

Désoxygénation catalytique de N_2O par des sources d'hydrure

En 2018, le groupe de Milstein a démontré que N_2O peut être désoxygéné par une source d'hydrure (dihydrogène ou hydrosilane) en présence d'un catalyseur à base de ruthénium(II) portant un ligand tridenté [4]. La réaction a lieu à 65 °C et sous une pression de 7 bar pour l'hydrogénation (3,4 bar pour l'hydrosilylation). Pour effectuer l'hydrogénation à plus faible pression (4 bar) et à température ambiante, les équipes de Trincado, Gianetti et Grützmacher ont ensuite développé un catalyseur bimétallique Rh–Pt [5]. La coopérativité des deux métaux a été démontrée, ainsi que leur activité dans la réduction d'autres oxydes d'azote comme NO et NO_2 . De même, le pinacolborane permet de désoxygéner N_2O en présence, par exemple, de catalyseurs à base de bismuth [6] ou de nickel [7] avec de faibles charges catalytiques (< 1 %, figure 2).

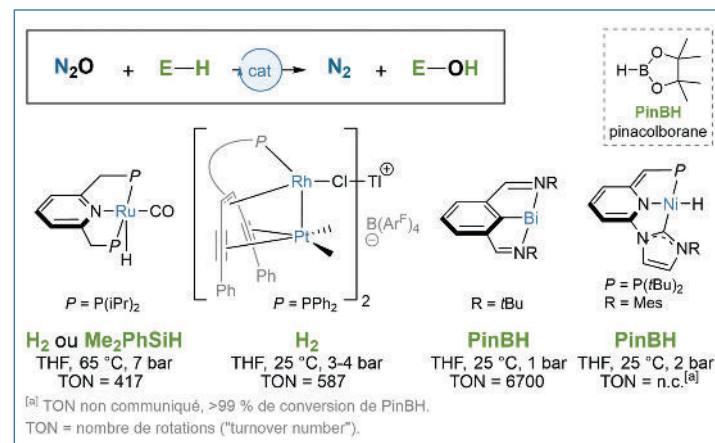


Figure 2 - Réductions catalytiques de N_2O à l'aide de sources d'hydrures (Pin = pinacol).

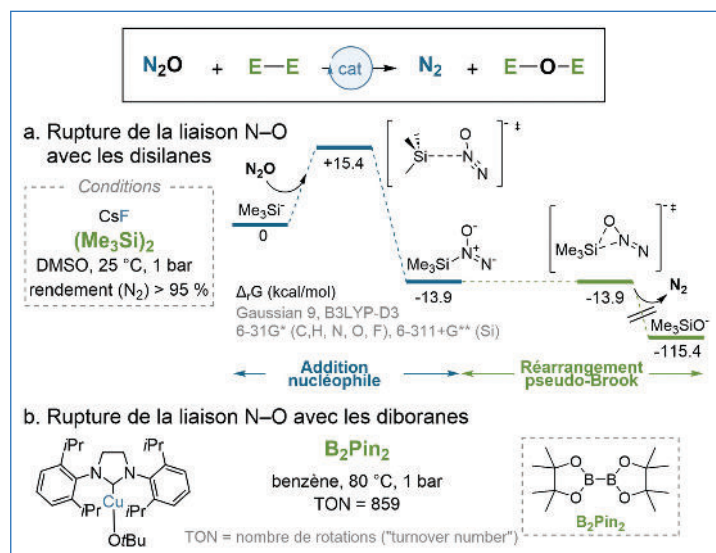


Figure 3 - Exemple d'agents oxophiles pour la rupture de la liaison N-O : disilanes (a) et diboranes (b).

S'inspirer de la chimie du CO_2 pour développer de nouvelles désoxygénations catalytiques : utilisation de composés oxophiles

Partant du constat que N_2O et CO_2 sont deux molécules isoélectroniques (elles ont le même nombre d'électrons et d'atomes), une méthode de désoxygénation de N_2O sans métal a été développée. En s'inspirant des travaux du groupe de Skrydstrup pour la formation de CO à partir de CO_2 [8], notre groupe a ainsi réduit N_2O en présence de simples sels de fluorure comme CsF avec des disilanes, particulièrement oxophiles (figure 3a) [9]. D'après l'étude mécanistique effectuée en théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), la désoxygénation résulte vraisemblablement de l'addition nucléophile d'un ion silanure sur l'atome d'azote central de N_2O , suivie d'un réarrangement de type Brook [1,2] libérant N_2 et formant une liaison Si-O forte. Le passage par un silanure nucléophile explique que la réaction s'effectue dans des conditions douces de pression et température. Utilisant la même analogie, le groupe de Chaplin a également désoxygéné le protoxyde d'azote avec le diborane oxophile B_2Pin_2 en présence d'un catalyseur à base de cuivre (figure 3b) [10].

Catalyse redox pour la réduction de N_2O et applications synthétiques

Compte tenu du pouvoir oxydant de N_2O , des méthodes catalytiques permettant le transfert direct d'électrons ont également été développées, à l'image de ce que fait la réductase naturelle. Toujours en utilisant l'analogie entre CO_2 et N_2O , des méthodes photo- [11] et électrocatalytiques [12] ont ainsi été décrites. Elles utilisent des catalyseurs à base de Re(I) de type [(bpy)ReCO₃Cl] (bpy = 2,2'-bipyridine) décrits dans les années 1980 par le groupe de Lehn pour la photodésoxygénation sélective de CO_2 en CO [13]. Sous lumière blanche, le photocatalyseur de rhénium permet de désoxygéner N_2O en utilisant la base de Hünig ($i\text{Pr}_2\text{NEt}$) comme donneur sacrificiel d'électrons et de protons (figure 4a). Dans le cas de l'électrocatalyse, la réaction est favorisée par la présence d'eau comme donneur de protons (figure 4b). Des études mécanistiques ont montré que le transfert d'électrons a lieu par coordination de l'oxyde sur l'atome de rhénium et non en sphère externe.

La méthode photocatalytique a même pu être transposée à la désoxygénation d'oxydes d'azote organiques, beaucoup plus difficiles à réduire ($E^0(\text{N-oxyle de pyridine/pyridine}) = -1,28 \text{ V/ECS}$),

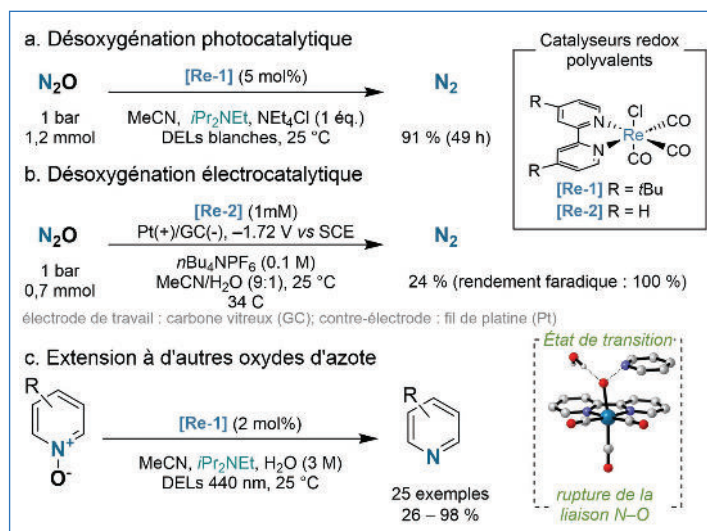


Figure 4 - Exemples de catalyses redox avec des catalyseurs à base de rhénium pour la désoxygénation des oxydes d'azote : N_2O en conditions photocatalytiques (a) et électrocatalytiques (b) ; extension de la méthode photocatalytique à d'autres oxydes d'azote organiques (c).

démontrant ainsi la polyvalence et la sélectivité du photocatalyseur de rhénium et ouvrant la voie à la réduction d'autres oxydes d'azote. Dans ce cas, l'étape cinétiquement déterminante correspond à la rupture de la liaison N-O, assistée par une molécule d'eau (figure 4c). Ainsi, de nombreux catalyseurs moléculaires ont été développés pour la désoxygénation de N_2O en N_2 . Ces catalyseurs, à l'image des enzymes, permettent d'atteindre des conditions douces de pression et de température, contournant la stabilité cinétique de la molécule et donnant accès à des informations mécanistiques importantes sur la rupture de la liaison N-O. Ces études ouvrent la voie à la réduction douce et sélective d'autres oxydes d'azote, organiques comme inorganiques, permettant d'enrichir la palette de réactions d'interconversion entre les différents degrés d'oxydation de l'azote.

- [1] H. Tian *et al.*, *Nature*, **2020**, 586, p. 248-256, <https://doi.org/10.1038/s41586-020-2780-0>
- [2] A.V. Leont'ev, O.A. Fomicheva, M.V. Proskurnina, N.S. Zefirov, *Russ. Chem. Rev.*, **2001**, 70, p. 91-104, <https://doi.org/10.1070/RC2001v070n02ABEH000631>
- [3] Feuille de route de décarbonation de la Filière Chimique, Conseil National de l'Industrie, **2021**.
- [4] R. Zeng, M. Feller, Y. Ben-David, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, 139, p. 5720-3, <https://doi.org/10.1021/ja8b10196>
- [5] P. Jurt *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, 60, p. 25372-80, <https://doi.org/10.1002/anie.202109642>
- [6] Y. Pang, M. Leutzsch, N. Nöthling, J. Cornella, *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, 142, p. 19473-9, <https://doi.org/10.1021/jacs.0c10092>
- [7] J. Bermejo *et al.*, *Chem. Commun.*, **2024**, 60, p. 1575-8, <https://doi.org/10.1039/D3CC05455A>
- [8] C. Lescot *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, p. 6142-7, <https://doi.org/10.1021/ja502911e>
- [9] L. Anthore-Dalio, E. Nicolas, T. Cantat, *ACS Catal.*, **2019**, 9, p. 11563-7, <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b04434>
- [10] T.M. Hood, R.S.C. Charman, D.J. Liptrot, A.B. Chaplin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2024**, 63, e202411692, <https://doi.org/10.1002/anie.202411692>
- [11] M. Kjellberg *et al.*, *Chem. Sci.*, **2021**, 12, p. 10266-72, <https://doi.org/10.1039/D1SC01974K>
- [12] R. Deeba, F. Molton, S. Chardon-Noblat, C. Costentin, *ACS Catal.*, **2021**, 11, p. 6099-103, <https://doi.org/10.1021/acscatal.1c01197>
- [13] J. Hawecker, J.-M. Lehn, R. Ziessel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1983**, p. 536-538, <https://doi.org/10.1039/C39830000536>

Lucile ANTHORE-DALION est chargée de recherche au CNRS au LCMCE/NIMBE (CNRS/CEA/Université Paris-Saclay) (lucile.anthore@cea.fr). Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par Jean-Pierre FOULON (jp foulon@wanadoo.fr) et Julien LALANDE (jlalande@nordnet.fr). Elles sont en téléchargement libre sur www.lactualitechimique.org