

Proposition de Projet Axe 3 - 2016

IDENTIFICATION DES EQUIPES PRESENTES DANS LE PROJET

	Prénom /Nom	Adresse e-mail	Laboratoire/équipe
Porteur	Jean-Noël Rebilly	jean-noel.rebilly@u-psud.fr	ICMMO/LCI - Univ. Paris Sud
Partenaires	Olivier Oms	olivier.oms@uvsq.fr	ILV/SOMO – Univ. Versailles St Quentin

DESCRIPTION SCIENTIFIQUE DU PROJET (max 3 pages)

Titre

Hybrides polyoxométallates-complexes Fe^{II} polyazadentates pour la catalyse d'oxydation par le dioxygène.

Objectifs scientifiques du projet

L'objectif de ce projet est de développer de nouveaux catalyseurs d'oxydation par le dioxygène (O₂) en combinant des complexes moléculaires de Fe^{II} à des polyoxométallates (POMs). Dans les systèmes hybrides envisagés, la partie métallo-organique est constituée d'un complexe connu pour stabiliser des intermédiaires réactionnels oxydants actifs pour l'oxydation de petites molécules organiques. Ces intermédiaires peuvent être obtenus par réaction des complexes de Fe^{II} avec des oxydants chimiques (peroxydes, peracides), ou avec O₂ en présence d'une source d'électrons (e⁻) et de protons (H⁺). Les POMs constituant la partie inorganique du système catalytique hybride délivreront les électrons nécessaires à l'activation de l'oxygène moléculaire par le Fe^{II} afin de former les espèces catalytiquement actives menant à l'oxydation du substrat organique, à l'image des réductases des systèmes naturels.

Ce projet associe des chimistes de l'ILV pour leur expertise dans le domaine des POMs^{1,2} et des chimistes de l'ICMMO qui développent des complexes de fer en tant que catalyseurs d'oxydation bioinspirés. Il entre dans les objectifs de l'Axe 3 (conception de nouveaux systèmes organiques/inorganiques caractérisés par une complémentarité entre ses composantes conduisant à des propriétés originales en catalyse).

Etat de l'art (présentation et analyse critique)

Dans le contexte actuel, la mise au point de procédés propres et efficaces revêt une importance fondamentale. Concernant les transformations oxydantes à grande échelle (alcane → alcool), des oxydations stœchiométriques et des conditions sévères (hautes températures et pressions, oxydants puissants et/ou nocifs comme S₂O₈²⁻ et MnO₄⁻) sont les voies majoritaires.³ Pour la désinfection de l'eau potable ou des eaux usées, l'ozone est largement utilisé, ce qui pose des problèmes de coût de production et de sécurité des installations. Dans ce contexte, réaliser des oxydations chimiques dans des conditions douces avec O₂ présente un grand intérêt. En effet, O₂ est abondant et bénin du point de vue environnemental. Cependant, il est relativement inerte dû à son état électronique fondamental triplet. Son activation est par conséquent nécessaire afin de surmonter la barrière cinétique de sa réaction avec des espèces diamagnétiques.

En développant des métalloenzymes comme les cytochromes P450⁴ et les Rieske Dioxygénases⁵ par exemple, la nature a mis au point une solution élégante pour relever ce défi. Ces enzymes activent O₂ en présence d'e⁻ (activation réductrice de O₂) et de H⁺ pour générer un intermédiaire réactionnel Fe^{III}(OOH) qui évolue en espèce de

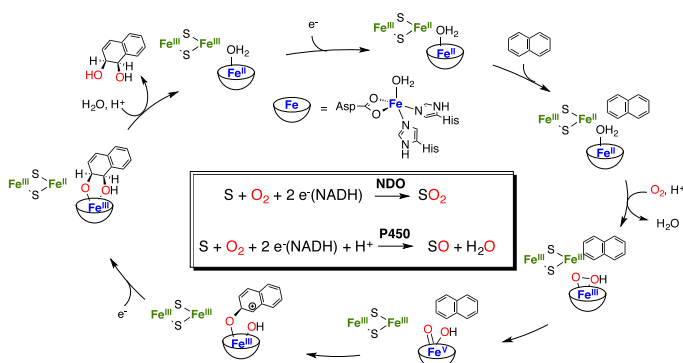


Schéma 1. Cycle catalytique de la Naphthalène Dioxygénase (NDO). Les électrons nécessaires à l'activation de O₂ proviennent de NADH et sont relayés par un cluster de Rieske (2Fe-2S). Les équations-bilans de la NDO et du P450 sont indiqués au centre (S=substrat).

haute valence Fe^{IV}O capable d'oxyder des petites molécules organiques inertes avec sélectivité et efficacité (cf. schéma 1 pour une Rieske Dioxygenase, la NDO). Aussi stimulante qu'elle soit, cette stratégie est extrêmement difficile à reproduire avec des modèles synthétiques dans la mesure où le flux d'e⁻ doit être contrôlé. En effet, les équivalents réducteurs doivent être délivrés au moment adéquat pour activer O₂ afin de générer les intermédiaires oxydants (conversion Fe^{II} + O₂ + e⁻ → Fe^{III}(OO⁻)) sans pour autant réduire ces derniers. Si la génération d'intermédiaires réactionnels synthétiques par activation réductrice de O₂ à l'aide d'un réducteur sacrificiel a bien été démontrée,⁶⁻⁸ la preuve d'un système actif en catalyse reste toujours à apporter.⁹ Il a en effet été observé que les intermédiaires réactionnels oxydants réagissent très facilement avec le réducteur en excès ou ses sous-produits.⁷

Une approche en électrocatalyse peut aussi être envisagée car elle pourrait permettre d'éviter ces réactions parasites et est, en outre, plus économe en atomes. L'étude par voltammétrie cyclique de la réaction de complexes hémiques ou non hémiques avec O₂ a permis la génération d'intermédiaires Fe^{III}(OO⁻) par réduction d'adduits Fe^{II}-O₂ à l'électrode.^{10,11} Pour une application en catalyse d'oxydation, la difficulté consiste à orienter leur réactivité vers l'oxydation du substrat avant leur réduction par le flux d'e⁻ provenant de l'électrode. Ainsi, les systèmes synthétiques électrocatalytiques efficaces sont très rares.¹²

L'observation attentive du mode de fonctionnement des P450 et des Rieske Dioxygenases indique que les 2 e⁻ du réducteur recyclable NADH sont transférés en une seule étape à une flavine (P450) ou à un ensemble flavine/cluster de Rieske (NDO). Ils sont ensuite relayés l'un après l'autre vers le site actif par les différentes formes rédox de ces médiateurs naturels (formes hydroquinone/semiquinone/quinone pour les flavines; formes Fe^{II}Fe^{III}/Fe^{III}Fe^{III} pour les clusters de Rieske). Ainsi, la cinétique du transfert électronique (TE) est contrôlée et n'entraîne pas la réduction de l'espèce active, d'où un couplage efficace avec l'oxydation du substrat.

L'objectif de ce projet est d'élaborer des systèmes où des polyoxométallates, oxydes moléculaires reconnus pour la richesse de leurs propriétés rédox,¹³ pourraient se comporter comme des médiateurs artificiels d'électrons. Ce choix est porté par la très grande gamme de potentiels rédox couverte par la famille des POMs du fait de leur diversité tant en terme de topologie (POMs de type Lindqvist, Keggin, Dawson, Keplerate,...), que de composition (complexes de tungstène, molybdène, vanadium,...) et de la possibilité de les fonctionnaliser. Ceci doit permettre d'obtenir une parfaite adéquation entre le complexe de fer oxydant et le POM agissant comme réducteur. En sus, le POM pourrait jouer le rôle de médiateur de H⁺, ces espèces étant également impliquées dans des réactions acido-basiques très riches.¹³ L'ensemble de ces propriétés en fait donc des candidats idéaux comme co-facteurs de catalyseurs d'oxydation biomimétiques.

Description scientifique du projet, méthodes et résultats attendus dans le contexte du LabEx

Ce projet propose deux approches. Premièrement, les POMs seront simplement associés en solution aux complexes de fer (approche ionique). Secondement, un couplage covalent entre le complexe de Fe^{II} et le POM, aisément envisageable (cf. schéma 2), sera considéré (approche covalente). Pour ces derniers systèmes, par comparaison avec les systèmes ioniques, les TE devraient être significativement influencés, mais difficiles à appréhender *a priori*. On peut toutefois prévoir des variations dans la vitesse et l'énergie des états mis en jeu.

1- Les complexes de Fe^{II} (responsable ICMMO). Nous nous baserons sur des complexes que nous étudions depuis plusieurs années pour leur capacité à stabiliser des intermédiaires Fe^{III}(OO⁻), Fe^{III}(OOH), Fe^{IV}O, et pour lesquels l'implication des espèces Fe^{III}(OOH) et Fe^{IV}O en oxydation aromatique et des alcènes, respectivement, a été démontrée.^{14,15} Le potentiel de réduction de l'adduit Fe^{II}-O₂ obtenu à partir de l'un d'eux a été mesuré à -0.62 V vs SCE,¹⁰ permettant d'estimer assez précisément celui des complexes présentant des environnements analogues pour le Fe^{II}. De manière intéressante, il a été observé que la présence d'acides de Lewis (Sc³⁺, Zn²⁺...) permettait d'augmenter de façon très significative la valeur du potentiel de réduction des espèces Fe-O₂ (ΔE = 0.6 V).¹⁶ Une telle stratégie nous offrira donc un moyen d'adapter également le potentiel du complexe Fe-O₂ à celui du POM. Par ailleurs, le bras pyridyle non coordonnant peut être aisément substitué pour introduire une fonction acide carboxylique permettant un couplage peptidique avec un POM fonctionnalisé par des groupements amines (voir ci-dessous).^{2,17}

2- Les polyoxométallates et les espèces hybrides (responsable ILV). Pour l'élaboration d'hybrides ioniques POM/complexe de Fe^{II}, nous travaillerons prioritairement avec les polyanions à valences mixtes $[\alpha\text{-PMo}^{\text{VI}}_{10}\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{O}_{40}]^{5-}$ et $[\beta\text{-PMo}^{\text{VI}}_8\text{Mo}^{\text{V}}_4\text{O}_{40}]^{7-}$, dont les potentiels standards sont très proches et très inférieurs, respectivement, à celui de réduction de l'adduit Fe^{II}-O₂.¹⁸ L'approche covalente nécessite, elle, au préalable, la fonctionnalisation du POM via l'introduction de groupements amine. Cette méthode est particulièrement développée à l'ILV, notamment à partir de POMs de type Anderson.¹⁹

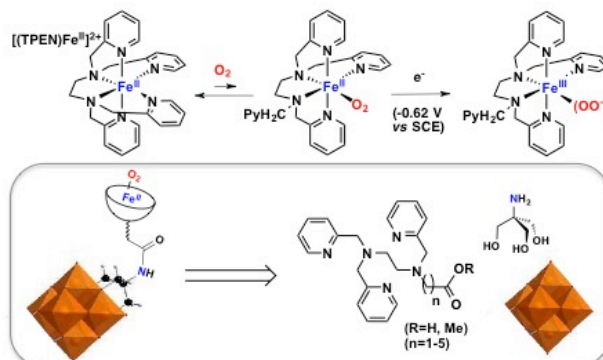


Schéma 2. Formation de l'intermédiaire Fe^{III}(OO⁻) par réduction électrochimique et schéma rétrosynthétique pour la formation d'un hybride covalent complexe de Fe^{II}-POM.

Ici, nous envisageons tout d'abord d'utiliser une plateforme de type Lindqvist de formule (TBA)₂[V^V₆O₁₃{(OCH₂)₃CNH₂}₂], dont les propriétés électrochimiques très riches permettent l'accès à des structures à valences mixtes stables (réductions successives des centres V^V en V^{IV}) potentiellement réductrices et dont la fonctionnalisation a été décrite (schéma 2).¹⁷ On peut néanmoins noter que les potentiels rédox sont supérieurs au potentiel de réduction de l'adduit Fe^{II}-O₂ ($E^\circ(\text{V}^{\text{IV}}_5\text{V}^{\text{V}}/\text{V}^{\text{IV}}_6) = -0.38 \text{ V vs SCE}$). L'étude du TE sera donc conduite en présence d'acides de Lewis comme second co-facteur. L'hybride covalent sera caractérisé par spectroscopies RMN ¹H et Infra-Rouge, ES/MS et analyse élémentaire.

3- Réactivité des hybrides ioniques et covalents et catalyse d'oxydation (responsables ICMMO + ILV).

Les TE seront mis en évidence en combinant la spectrométrie UV-visible et la cyclovoltammétrie. Pour les systèmes ioniques, l'addition de POMs dans l'état rédox actif sur des solutions de complexes de Fe^{II} oxygénée sera suivie par UV-visible à température variable afin de stabiliser les intermédiaires réactionnels. Les espèces formées seront identifiées par RPE et ESI-MS. Pour les systèmes covalents préparés dans des états rédox stables, la réaction sera déclenchée par réduction du POM à la surface d'une électrode de travail. Le TE entre le POM réduit et l'adduit Fe^{II}-O₂ sera mis en évidence par l'observation d'un courant multi-électronique.

Le thioanisole, le cyclooctène et l'anisole sont des substrats de difficulté à oxyder croissante. Ils seront utilisés pour tester la capacité des différents systèmes. Les hybrides ioniques pourront être étudiés en conditions stoechiométriques ou catalytiques en utilisant une électrode pour recycler le POM réduit. La comparaison des résultats permettra de mettre en évidence la nature des espèces actives (espèces métalliques ou radicaux libres). Les systèmes hybrides seront étudiés en conditions électrocatalytiques, en faisant varier la valeur et la durée du potentiel appliqué pour recycler le POM.

Programme de travail

Tâche 1 : Synthèse de POMs réducteurs déjà reportés dans la littérature pour l'approche ionique et synthèse originale de l'hybride covalent POM/ complexe de fer(II). (mois 1-3, Versailles).

Tâche 2 : Etude des intermédiaires réactionnels lors de l'activation réductrice de O₂ par les systèmes hybrides et tests en catalyse d'oxydation sur différents substrats. (mois 4-12, Orsay).

Le post-doctorant devra avoir des compétences en synthèse organique et inorganique. Une expérience dans le domaine de la catalyse et une bonne connaissance des méthodes de caractérisation envisagées seraient fortement appréciées.

- O. Oms, A. Dolbecq and P. Mialane, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 7497.
- A. Dolbecq, E. Dumas, C. R. Mayer and P. Mialane, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 6009.
- B. L. Conley, W. J. Tenn III, K. J. H. Young, S. K. Ganesh, S. K. Meier, V. R. Ziatdinov, O. Mironov, J. Oxgaard, J. Gonzales, W. A. Goddard III and R. A. Periana, *J. Mol. Catal. A*, 2006, **251**, 8.
- B. Meunier, S. P. de Visser and S. Shaik, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 3947.
- S. M. Barry and G. L. Challis, *ACS Catal.*, 2013, **3**, 2362.
- A. Thibon, J. England, M. Martinho, V. G. Young Jr, J. R. Frisch, R. Guillot, J.-J. Girerd, E. Münck, L. Que Jr. and F. Banse, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**, 7064.
- M. Martinho, G. Blain and F. Banse, *Dalton Trans.*, 2010, **39**, 1630.
- S. Hong, Y.-M. Lee, W. Shin, S. Fukuzumi and W. Nam, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 13910.
- H. Jaafar, B. Vilen, A. Thibon and D. Mandon, *Dalton Trans.*, 2010, **40**, 92.
- N. Ségaud, E. Anxolabéhère-Mallart, K. Sénéchal-David, L. Acosta-Rueda, M. Robert and F. Banse, *Chem. Sci.*, 2015, **6**, 639.
- K. Sengupta, S. Chatterjee, S. Samanta, S. Bandyopadhyay and A. Dey, *Inorg. Chem.*, 2013, **52**, 2000.
- S. E. Creager and R. W. Murray, *Inorg. Chem.*, 1987, **26**, 2612.
- M. Sadakane and E. Steckhan, *Chem. Rev.*, 1998, **98**, 219.
- A. Thibon, V. Jollet, C. Ribal, K. Sénéchal-David, L. Billon, A. B. Sorokin and F. Banse, *Chem. Eur. J.*, 2012, **18**, 2715.
- M. Martinho, F. Banse, J.-F. Bartoli, T. A. Mattioli, P. Battioni, O. Horner, S. Bourcier and J.-J. Girerd, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 9592.
- S. Bang, Y.-M. Lee, S. Hong, K.-B. Cho, Y. Nishida, M. S. Seo, R. Sarangi, S. Fukuzumi and W. Nam, *Nature Chem*, 2014, **6**, 934.
- Y. Wei, A. Bayaguud and K. Chen, *CrystEngComm*, 2016, **1**.
- K. Maeda, S. Himeno, T. Osakai, A. Saito and T. Hori, *J. Electroanal. Chem.*, 1994, **364**, 149.
- O. Oms, K. Hakouk, R. Dessapt, P. Deniard, S. Jobic, A. Dolbecq, T. Palacin, L. Nadjio, B. Keita, J. Marrot and P. Mialane, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 12103.