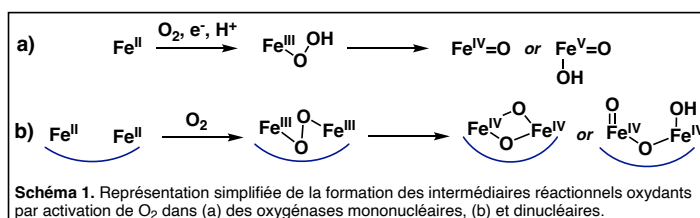


Activation de O₂ par des complexes métalliques : modulation des propriétés spectroscopiques et catalytiques par des cations redox actifs ou inactifs.

(see english version below)

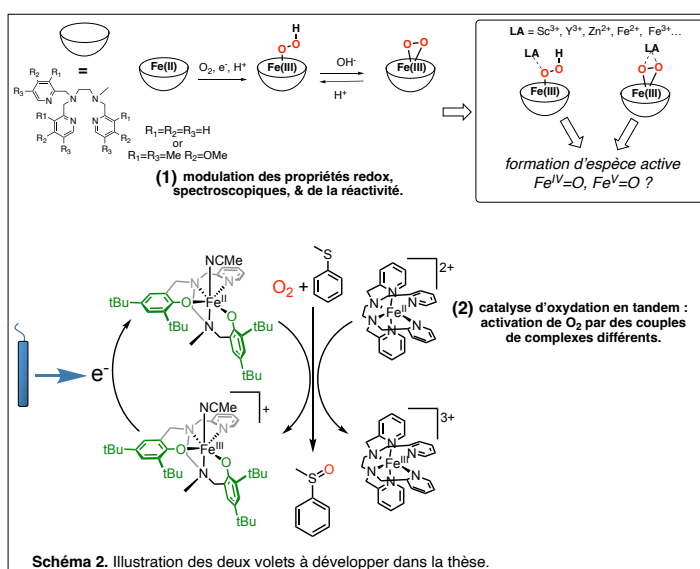
Les réactions d'oxydation correspondent à des tonnages très élevés dans l'industrie. Elles sont fréquemment effectuées dans des conditions sévères (haute T et P, oxydants forts comme S₂O₈²⁻, et/ou nocifs comme le permanganate). Au contraire, les enzymes non hémiques à fer sont capables d'activer O₂ pour réaliser l'oxydation sélective de petites molécules organiques dans des conditions douces et vertes.^[1] Pour cela, l'injection de 2 électrons dans O₂ est nécessaire afin de révéler son pouvoir oxydant en formant des intermédiaires réactifs Fe-oxo de haute valence, ce qui représente une source d'inspiration pour le développement de nouveaux catalyseurs d'oxydation.

Ces enzymes peuvent être classées en 2 sous-groupes: mono- ou dinucléaire. Dans les enzymes mononucléaires, un électron est apporté par le fer, le second par un cofacteur pour former une espèce Fe^{III}OO(H) évoluant vers une espèce fer-oxo après rupture de la liaison O-O. Dans les oxygénases dinucléaires, les 2 atomes de fer participent à l'activation réductrice de O₂. Par exemple, la méthane monoxygénase (MMO) réalise l'oxydation, extrêmement difficile, du méthane en méthanol *via* un intermédiaire dinucléaire de Fe^{III} μ-peroxo, converti en l'espèce oxydante dinucléaire de Fe^{IV} μ-oxo (**Schéma 1**). La question se pose donc de savoir quel est le rôle joué par le second atome de fer dans la MMO : simple acide de Lewis (LA) ou rôle redox ?



Dans des modèles mononucléaires synthétiques, des LA comme Sc³⁺ induisent le clivage de la liaison O-O d'espèces Fe^{III}-peroxo (Fe^{III}-OO⁻ et Fe^{III}-OOH) pour former des intermédiaires réactifs Fe^{IV}=O.^[2] Récemment, l'effet d'ions Fe^{III} sur un complexe Fe^{III}-OOH a mené à des résultats excellents en catalyse d'oxydation d'alcane en alcools. Il a été proposé que les ions Fe^{III} activent le Fe^{III}-OOH pour former un intermédiaire très oxydant Fe^V=O.^[3]

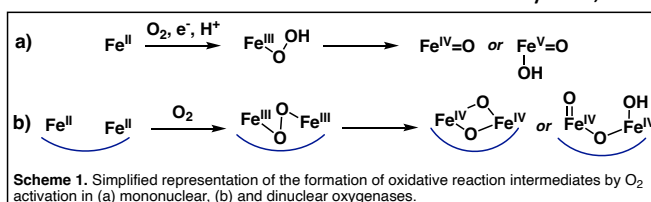
Pour améliorer nos systèmes catalytiques, nous souhaitons étudier l'influence des cations redox actifs ou inactifs, sur la réactivité en oxydation. Le programme de cette thèse consistera à **(1)** étudier comment les différents cations modulent les propriétés redox et spectroscopiques des intermédiaires Fe^{III}-OOH et Fe^{III}-OO⁻, vers quelle espèce active ils évoluent après rupture de la liaison O-O, et leurs propriétés oxydantes résultantes vis-à-vis de molécules organiques. D'autre part, nous avons mis au point un système tandem constitué d'un complexe de Fe^{III} et d'un complexe de Fe^{II} pour réaliser l'oxydation du thioanisole (**Schéma 1**).^[4] Au cours de la réaction, une espèce dinucléaire a été identifiée. Nous souhaitons **(2)** développer de nouveaux systèmes tandem en explorant diverses combinaisons de complexes et élucider leur mécanisme en mettant à profit les résultats de la partie **(1)**.



O₂ activation by metal complexes: modulation of spectroscopic and catalytic properties by active or inactive redox cations.

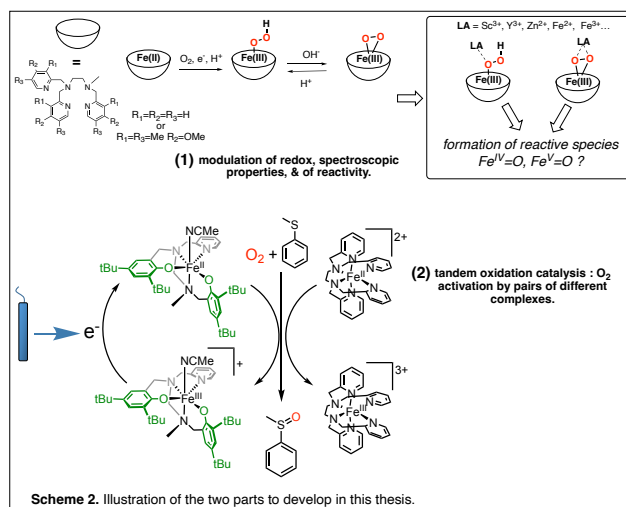
The oxidation reactions correspond to very high tonnages in the industry. They are frequently performed under severe conditions (high T and P, strong oxidants like S₂O₈²⁻, and/or harmful ones like permanganate). By contrast, non-heme iron enzymes are able to activate O₂ to perform the selective oxidation of small organic molecules under mild and green conditions.^[1] For this, the injection of 2 electrons into O₂ is necessary to reveal its oxidizing power in order to form reactive high-valent Fe-oxo intermediates. The enzymes represent a source of inspiration for the development of new oxidation catalysts.

These enzymes can be classified in 2 subgroups: mono- or dinuclear. In mononuclear enzymes, one electron is supplied by iron, the second by a cofactor to form an Fe^{III}OO(H) species evolving to an iron-oxo species after breaking the O-O bond. In dinuclear oxygenases, the 2 iron atoms participate in the reductive activation of O₂. For example, methane monooxygenase (MMO) performs the extremely difficult oxidation of methane to methanol via a dinuclear Fe^{III}-peroxo intermediate, which is converted to the dinuclear Fe^{IV}-oxo oxidizing species (**Scheme 1**). This question thus arises as to what role the second iron atom plays in MMO: simple Lewis acid (LA) or redox role ?



In synthetic mononuclear models, LAs such as Sc³⁺ induce O-O bond cleavage of Fe^{III}-peroxo species (Fe^{III}-OO⁻ and Fe^{III}-OOH) to form reactive intermediates Fe^{IV}=O.^[2] Recently, the effect of Fe^{III} ions on a Fe^{III}-OOH complex led to excellent results in the catalytic oxidation of alkanes into alcohols. It was proposed that Fe^{III} ions activate Fe^{III}-OOH to form a highly oxidative Fe^V=O intermediate.^[3]

To improve our catalytic systems, we wish to study the influence of redox active or inactive cations on the oxidation reactivity. The program of this thesis will consist in **(1)** studying how the different cations modulate the redox and spectroscopic properties of the Fe^{III}-OOH and Fe^{III}-OO-intermediates, towards which active species they evolve after cleavage of the O-O bond, and the resulting oxidative properties towards organic molecules. On the other hand, we have developed a tandem system consisting of a Fe^{III} complex and a Fe^{II} complex to carry out the oxidation of thioanisole (**Scheme 2**).^[4] During the reaction, a dinuclear species was identified. We wish to **(2)** develop new tandem systems by exploring various combinations of complexes and elucidate their mechanism by building on the results obtained in part **(1)**.



[1] I. Bertini, H. B. Gray, E. I. Stiefel, J. S. Valentine, *Biological Inorganic Chemistry: Structure and Reactivity*, University Science Books, 2007.

[2] Y.-M. Lee, S. Bang, Y. M. Kim, J. Cho, S. Hong, T. Nomura, T. Ogura, O. Troeppner, I. Ivanović-Burmazović, R. Sarangi, S. Fukuzumi, W. Nam, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 3917.

[3] S. Kal, L. Q. Jr., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 8484.

[4] A. L. Robinson, J.-N. Rebilly, R. Guillot, C. Herrero, H. Maisonneuve, F. Banse, *Chem. Eur. J.* **2022**, e202200217.